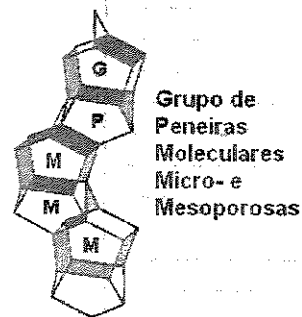
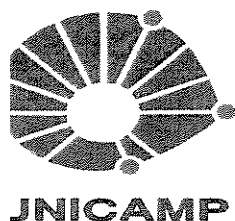




Universidade Estadual de Campinas

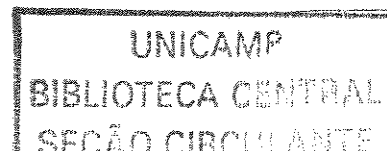
Instituto de Química

Tese de Doutorado

**Síntese de Materiais Híbridos Micro e
Mesoporosos MCM-41/ZSM-5 para Reforma
Catalítica do n-Octano**

Tereza S. M. Santos

Orientadora: Profa. Heloise de Oliveira Pastore



UNIDADE	AL
Nº CHAMADA	711/Unicamp
	Sa59s
V	EX
TOMBO BC/	58642
PROC.	16-12-04
C ☐	D ☒
PREÇO	11,012
DATA	23-06-04
Nº CPD	

CM00196282-4

Bib id: 317494

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

Sa59s

Santos, Tereza S. M.

Síntese de materiais híbridos micro e mesoporosos MCM-41/ZSM-5 para reforma catalítica do n-Octano. / Tereza S. M. Santos. -- Campinas, SP: [s.n], 2004.

Orientador: Heloíse de Oliveira Pastore.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Catálise. 2. Zeólitos. 3. Isomerização.
4. MCM-41. I. Pastore, Heloíse de Oliveira.
II. Universidade Estadual de Campinas. III. Título.

Este trabalho tem uma dedicatória especial a Santo Antônio de Pádua.

RESPONSÓRIO DE SANTO ANTONIO

*Se milagres desejais,
Recorrei a Santo Antônio;
Vereis fugir o demônio
E as tentações infernais.
Recupera-se o perdido,
Rompe-se a dura prisão
E no auge do furacão
Cede o mar embravecido.
Todos os males humanos
Se moderam, se retiram,
Digam-no aqueles que o viram,
E digam-no os paduanos.
Repete-se: - Recupera-se o perdido...
Pela sua intercessão
Foge a peste, o erro, a morte,
O fraco torna-se forte
E torna-se o enfermo são.
Repete-se: - Recupera-se o perdido...
Glória ao Pai, e ao Filho e ao Espírito Santo
Repete-se: - Recupera-se o perdido...
V: Rogai por nós, bem-aventurado Antônio.
R: Para que sejamos dignos das promessas de Cristo.*

OREMOS

*Ó Deus, nós vos suplicamos, que alegre à Vossa Igreja a solenidade votiva do bem-aventurado Antônio, vosso Confessor e Doutor, para que, fortalecida sempre com os espirituais auxílios, mereça gozar os prazeres eternos. Por Jesus Cristo, Nosso Senhor.
Amém.*

Agradecimentos

Listar as pessoas importantes na construção deste trabalho não é uma tarefa fácil. Por mais que eu me esforce, não vou conseguir agradecer a todos que de uma maneira, ou de outra, contribuíram para finalização desta tese. Mas vou fazer uma pequena tentativa. Posso começar agradecendo à minha orientadora, Profa. Dra Heloise Pastore, pelo incentivo e apoio durante todo este período. À Profa. Dra Maria do Carmo Rangel pela colaboração e pelos experimentos realizados no GECCAT. À minha família, todos sem exceção, que esteve comigo neste processo. A João Ricardo, meu filho, que esperou com muita paciência e coragem a realização de todas as atividades em Campinas. Às minhas irmãs, Angela e Cristina, que me deram toda cobertura que eu precisava para seguir adiante. Sem elas, tenho dúvidas se conseguiria. Ao meu irmão Rubinho e aos meus pais, Rubens e Darcy, que sempre acreditaram e foram, antes de tudo, amigos. À minha avó, Terezinha, mesmo sem entender, apostava. Aos meus avôs, Vitor e João, que se contentaram com um adeus à distância e hoje me parabenizam em outro plano espiritual. À Tia Zulmira que não tinha dúvidas e a Dja, mesmo duvidando, apoiava. Aos meus amigos, Renatinho, Lúcio, Conça, Hadma e Érica, que foram companheiros. Não posso esquecer de Márcia Teixeira que me animou nestes últimos meses. Muitos amigos e colegas de trabalho das Universidades Estaduais do Sudoeste da Bahia e de Feira de Santana. Aos amigos da UNICAMP. Professores e amigos do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia. Bom, posso não ter citados todos, mas sei que muitos me ajudaram. No entanto, um grupo em especial foi responsável pela continuação deste Doutorado na Unicamp: Artur, Alexilda, Ledjane e Carlos Leite. Eles me seguraram de uma grande queda e, por mais que agradeça, nunca será suficiente para demonstrar meu respeito e minha alegria por eles existirem. E a você Lolly, agradeço a chance de mostrar o quanto as pessoas podem se equivocar em não acreditar no crescimento do próximo. Calma, não será pela sua ajuda na organização das referências bibliográficas, mas vou te agradecer Olival Freire, e de maneira especial também, pela confiança nas diversas Tereza que possam existir em mim.

A todos vocês, um beijo no coração.

Curriculum Vitae
Janeiro/2004

1. Dados Pessoais:

Nome: Tereza Simonne Mascarenhas Santos
Nascimento: 31/03/1969 - Tanquinho/BA - Brasil
CPF66580200510

2. Formação Acadêmica/Titulação:

1997 – 2004: Doutorado em Química.
Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, Brasil
Título: Síntese de Zeólitos para Reforma do n-Octano, Ano de obtenção: 2004
Orientador: Heloise de Oliveira Pastore

1994 - 1997 Mestrado em Química.
Universidade Federal da Bahia, UFBA, Salvador, Brasil
Título: Ação Promotora do Tório em Catalisadores de HTS, Ano de obtenção: 1997
Orientador: Maria do Carmo Rangel

1987 – 1993: Graduação em Engenharia Química.
Universidade Federal da Bahia, UFBA, Salvador, Brasil

3. Atuação Profissional

Colégio Fênix - FÊNIX
2000 – 2002: Vínculo: Professor Ensino Médio , Enquadramento funcional:
Professor Ensino Médio , Carga horária: 20, Regime : Parcial

Politeno Indústria e Comércio - POLITENO
1993 – 1994: Vínculo: Outro , Enquadramento funcional: Estágio Curricular ,
Carga horária: 20, Regime : Parcial

Universidade Estadual de Feira de Santana - UEFS
Vínculo institucional
2001 - Vínculo: Servidor público , Enquadramento funcional: Professor
Assistente , Carga horária: 40, Regime : Dedicação Exclusiva
Período: 10/2001 - Atual

4. Trabalhos completos publicados em anais de evento

SANTOS, T. S. M., RANGEL, M. C., PASTORE, H. O.
Avaliação da Acidez de Híbridos Micro-mesoporosos MCM-41/ZSM-5 pela Isomerização
do n-Pentano In: 12o Congresso Brasileiro de Catálise, 2003, Angra dos Reis. Anais do 12º
Congresso Brasileiro de Catálise. , 2003. v.1. p.121 - 125

SANTOS, T. S. M., PINHEIRO, E., RANGEL, M. C.
An Alternative Promoter for High Temperature Shift Catalysis In: 4th European Congress on Catalysis, 1999, Itália. Books of Abstracts. , 1999.

SANTOS, T. S. M., SOUZA, A. O., KORN, M. G., RANGEL, M. C.
Oxidação do Monóxido de Carbono sobre Hematita Contendo Cobre e Tório In: Simpósio Iberoamericano de Catálisis, 1998, Colômbia. ACTAS. , 1998.

SOUZA, A. O., SANTOS, T. S. M., PINHEIRO, E., KORN, M. G., RANGEL, M. C.
Efeito do Cobre na Atividade Catalítica de Óxidos de Ferro Contendo Alumínio In: Congresso Brasileiro de Catálise, 1997, Águas de Lindóia. Livro de Resumo. , 1997.

SOUZA, A. O., SANTOS, T. S. M., PINHEIRO, E., RANGEL, M. C.
Efeito Sinérgico do Alumínio e Cobre nas Propriedades dos Catalisadores de HTS In: XV Simpósio Iberoamericano de Catalisis, 1996, Córdoba. ACTAS. , 1996.

5. Trabalhos resumidos publicados em anais de evento

SANTOS, T. S. M., RANGEL, M. C., PASTORE, H. O.
Isomerização do n-Pentano sobre Materiais Híbridos Mesoporosos In: 26a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2003, Poços de Caldas - MG. Livro de resumo. 2003.

SANTOS, T. S. M., PASTORE, H. O.
Efeito do Método de Preparação de Aluminossilicatos Mesoporosos na Formação de Materiais de Estrutura Híbrida MCM-41/ZSM-5 In: 23a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2000, Poços de Caldas - MG. Livro de resumo. , 2000.

FRENHANI, G. F., SANTOS, T. S. M., PASTORE, H. O.
Recristalização Parcial Embrionária das Paredes Amorfas de MCM-41 em ZSM-5 In: 14o Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2000, São Pedro- SP. Livro de Resumo. 2000.

SANTOS, T. S. M., SOUZA, A. O., RANGEL, M. C.
Propriedades Catalíticas de Óxidos de Ferro Dopados com Tório In: 19a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 1996, Poços de Caldas. Livro de Resumo. 1996.

SOUZA, A. O., SANTOS, T. S. M., PINHEIRO, E., RANGEL, M. C.
Efeito Sinérgico do Alumínio e Cobre nas Propriedades Texturais da Hematita In: XXXV Congresso Brasileiro de Química, 1995, Salvador. Livro de Resumo. 1995.

Resumo

A peneira molecular mesoporosa MCM-41 é considerada um promissor suporte catalítico, no entanto a baixa acidez deste material é uma limitação para aplicá-lo em reações que exijam sítios ácidos fortes. Uma alternativa para melhorar suas propriedades ácidas é o aumento da cristalinidade da MCM-41 pela recristalização das paredes contendo embriões de zeólitos microporosos.

Neste trabalho foram utilizados dois diferentes métodos de síntese na preparação das peneiras moleculares precursoras dos materiais híbridos MCM-41/ZSM-5: o método hidrotérmico e o método à temperatura ambiente. A estrutura de poros dos aluminossilicatos preparados hidrotermicamente resistiu aos tratamentos pós-síntese enquanto apenas uma amostra sintetizada à temperatura ambiente, aquela com razão molar Si/Al 7,5, manteve os poros cilíndricos. Estes materiais foram utilizados como suportes na preparação de catalisadores Pt-MCM-41 e Pt-MCM-41/ZSM-5 por troca iônica do cloreto de tetraminaplatina, na temperatura ambiente. Os materiais foram caracterizados por difração de raios-X, espectroscopia de absorção no infravermelho, ressonância magnética nuclear, termogravimetria, análise elementar, adsorção de nitrogênio e quimissorção de hidrogênio. Os catalisadores foram testados na isomerização do n-pentano e reforma do n-octano.

Os novos catalisadores são ativos tanto na isomerização do n-pentano quanto na reforma do n-octano mantendo suas estruturas paracristalinas originais, mesmo sendo submetidos às severas condições reacionais, elevadas pressão e temperatura.

Observou-se que o método de recristalização embrionária é eficiente na reorganização das paredes amorfas das estruturas precursoras e gera materiais híbridos com propriedades diferentes do MCM-41 original. No entanto, a eficiência deste processo depende da organização estrutural da matriz inicial.

Na reforma do n-octano, os novos catalisadores se mostraram seletivos aos produtos isomerizados, que aumentam a octanagem da gasolina, e na produção de compostos aromáticos. Considerando os possíveis mecanismos que possam atuar neste processo, a dispersão dos sítios metálicos se apresentou como parâmetro crítico na reforma do n-octano sobre aluminossilicatos puros e híbridos.

Abstracts

The mesoporous molecular sieve MCM-41 is a promising catalytic support; however its low acidity is a restriction to its use in acid reactions. One alternative to improve their acidity is the increase of crystallinity of MCM-41 by partial recrystallization of pore walls contends with embryos of a microporous zeolite.

This work used two different synthesis methods in the preparation of the molecular sieve, candidate to precursor of the hybrid materials MCM-41/ZSM-5: hydrothermal and at room-temperature. The hydrothermally-prepared aluminosilicate resisted at the post-synthesis treatment whereas only one sample synthesized at room temperature, with molar ratio Si/Al 7.5, retained the pores organization. This materials were used as support for preparation of Pt-MCM-41 and Pt-MCM-41/ZSM-5 catalysts, by ion-exchange with aqueous solution of tetramine Pt(II) chloride, at room temperature. The materials were characterized for X-ray diffraction, Fourier transformed infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance, thermogravimetry, elemental analysis, nitrogen adsorption and hydrogen chemisorption. Catalysts were examined in the isomerization of n-pentane and reforming of n-octane.

These catalysts are active for both reactions, isomerization of n-pentane and reforming of n-octane retaining their original diffraction pattern, even being subject to severe reaction conditions, such as high pressure and temperature.

The method of embryonic crystallization is efficient in reorganizing the precursors structures and form hybrid materials with properties different from the parent MCM-41. However, the efficiency of the process depends heavily also on the structural organization of the parent matrix.

These catalysts are selective in reforming n-octane to isomerized products, which increase gasoline octane number, and in the production of aromatics. Considering the possible mechanisms, the dispersion of the metallic sites was the key parameter in reforming n-octane over pure and hybrid aluminosilicate.

ÍNDICE

1. Materiais Mesoporosos	1
1.1. Dos Zeólitos Microporos às Peneiras Mesoporosas	1
1.2. Síntese de Materiais Mesoporosos	7
1.3. Materiais Mesoporosos Modificados	12
1.4. Aplicações dos Materiais Mesoporosos Modificados	16
2. Materiais Híbridos Mesoporosos	20
3. A Reforma Catalítica de Nafta	23
3.1. Mecanismos das Reações de Reforma de Alcanos C_6^+	25
3.2. Aromatização sobre Zeólitos	30
4. Objetivos	34
5. Parte Experimental	35
5.1. Métodos de Preparação	35
5.1.1. Preparação do silicato de tetrametilamônio, $(TMA)_8Si_8O_{20} \cdot 35-50 H_2O$	35
5.1.2. Métodos de preparação das peneiras moleculares mesoporosas	35
5.1.3. Recristalização da MCM-41	37
5.1.4. Troca iônica com tetraminaplatina (II) em MCM-41 e MCM-41/ZSM-5	37
5.2. Técnicas de Caracterização	38
5.2.1. Difração de raios-X	38
5.2.2. Espectroscopia de absorção no infravermelho	38
5.2.3. Ressonância magnética nuclear	38
5.2.4. Termogravimetria	38
5.2.5. Análise química	38
5.2.6. Adsorção de nitrogênio	39
5.2.7. Quimissorção de hidrogênio	39
5.3. Avaliação Catalítica	40
5.3.1. Isomerização do n-pentano	40
5.3.2. Reforma do n-octano	42
6. Resultados e Discussão	44
6.1. Difração de raios-X	44
6.2. Absorção no infravermelho	53
6.3. Ressonância magnética nuclear do ^{27}Al	58
6.4. Análise termogravimétrica	60
6.5. Adsorção de nitrogênio	64
6.6. Caracterização da fase metálica	73
6.7. Atividade catalítica	76

6.7.1. Isomerização do n-pentano	76
6.7.2. Reforma do n-octano	83
7. Conclusões	98
8. Trabalhos Futuros	100
9. Anexos	101
10. Referências Bibliográficas	109

1. Materiais Mesoporosos

1.1. Dos Zeólitos Microporos às Peneiras Mesoporosas

Os zeólitos cristalinos são aluminossilicatos constituídos de poros e cavidades de dimensões moleculares¹. Sua descoberta data de 1756 por um mineralista sueco, Alex Cronstedt, que destacou algumas interessantes propriedades físico-químicas de um mineral poroso a que denominou estilbita. Este mineral quando aquecido se comportava de maneira diferente dos outros sólidos inorgânicos, pois desidratava sem perder sua estrutura cristalina. Tal comportamento justifica a denominação de zeólitos: *zeo* (ferver) e *lithos* (pedra)^{2,3}.

O termo “zeólito” engloba uma grande quantidade de minerais naturais e sintéticos que apresentam propriedades como capacidade de troca iônica e dessorção reversível de água. Têm também uma estrutura cristalina microporosa constituída por átomos de silício e alumínio em um arranjo tridimensional. Verificou-se também que a substituição do cátion Si^{4+} pelo Al^{3+} na rede do silicato gera um desequilíbrio nas cargas que requer um cátion de compensação, metais alcalinos ou alcalinos terrosos, para manter a neutralidade elétrica².

A estrutura dos zeólitos apresenta canais e cavidades interconectados de dimensões moleculares com diâmetros de poro variando de 0,3 nm para poros pequenos, até 0,9 nm para classificação de zeólitos de poros grandes, gerando uma superfície interna muito grande quando comparada com a externa. Esta estrutura confere aos zeólitos propriedades tais como baixa densidade e grande volume de espaços vazios; alto grau de hidratação, propriedades de troca iônica; adsorção de gases e vapores, e propriedades catalíticas. Os tamanhos de poros permitem a passagem de espécies orgânicas dentro do intervalo 0,3 – 0,9nm de diâmetro, e rejeita as maiores. Este efeito de seletividade geométrica originou a denominação de peneira molecular dada por McBain em 1932².

Da descoberta do primeiro zeólito natural à primeira síntese do zeólito sintético em laboratório reproduzindo o ambiente dos depósitos naturais, baixas temperaturas e

condições alcalinas, se passaram quase dois séculos¹. Neste período outros zeólitos foram descobertos e muitas propriedades foram exploradas como adsorção de gases e troca iônica, mas a falta de técnicas apropriadas para melhor caracterização dos sólidos retardava o desenvolvimento desta área. A aplicação da técnica de difração de raios-X por Pauling e Taylor³ em 1930 para determinar a estrutura cristalina da analcita e natrolita impulsionou o desenvolvimento na área de síntese e caracterização dos materiais zeolíticos. Em 1938, R. M. Barrer já publicava seus trabalhos sobre sorção de gases em cabazita e analcita, e em 1948 a mordenita foi sintetizada pelo método hidrotérmico³.

Estes acontecimentos despertaram o interesse de pesquisadores da Union Carbide, Division Linde, e a partir de 1949, R. M. Milton e colaboradores iniciaram suas pesquisas na síntese e caracterização de zeólitos. Foram sintetizados os zeólitos A⁴, X e Y, todos pertencentes ao mesmo grupo das sodalitas. Esta diversidade surgiu das alterações feitas no gel de aluminossilicatos alcalinos e condições de síntese tais como tempo de cristalização, temperatura e velocidade de reação, composição química inicial do gel, pH da solução e tipo de reagentes³.

Em 1961, R. M. Barrer e D. J. Denny inovaram na síntese de zeólitos quando acrescentaram cátions alquilamônios ao gel de síntese em elevadas razões molares Si/Al. Os produtos foram denominados “N-A” e “N-X” porque se tratavam dos zeólitos A e X, respectivamente, agora sintetizados na presença de aminas quaternárias¹. Na mesma época, Kerr e Kokotailo publicaram a síntese de um zeólito A rico em sílica, denominado ZK-4, seguindo as rotinas de preparação à base dos novos direcionadores orgânicos. A partir daí seguiu-se a produção de zeólitos ZK-5, Beta, ZSM-5 e ZSM-11 (*Zeolite Socony Mobil*). O aumento da quantidade de silício nestes materiais dispensa a presença dos cátions de compensação aumentando, desta forma, o caráter hidrofóbico da sua superfície interna. Os átomos de silício e alumínio já estavam sendo substituídos por outros elementos tetravalentes e trivalentes a partir de 1952, e com a publicação de Barrer e colaboradores em 1959 se confirmou a síntese de galossilicatos, aluminogermanatos e galogermanatos⁵.

Observa-se uma tendência a partir da década de 1950 para substituir outros metais representativos e de transição no esqueleto do zeólito com o objetivo de gerar materiais com diferentes propriedades. Industrialmente as propriedades já exploradas são sorção e catálise. A utilização do zeólito X em 1962 como catalisador no craqueamento da fração pesada do petróleo gerou uma expectativa no âmbito sócio-econômico. As pesquisas se direcionaram também para possíveis alterações na estrutura destes materiais a fim de aumentar o tamanho de poros que limitava o processamento de moléculas maiores presentes no petróleo, pois até a década de 1980 elas não podiam ser maiores do que 1nm¹.

Como resultado de algumas tentativas para aumentar o tamanho dos poros dos zeólitos surge em 1988 o aluminofosfato, VPI-5 (*Virginia Polytechnic Institute number 5*), com diâmetro de poro de 1,3 nm, ainda na região de microporosidade. Este material apresentava algumas desvantagens: sua baixa resistência térmica e pouca acidez⁶. A síntese da cloverita, um galoaluminossilicato com canais tridimensionais e com janelas de diâmetro de 1,3 nm e cavidades de 3,0 nm⁷, mostrou a limitação desses métodos de síntese. Os materiais mesoporosos vieram em seguida, derivados da kanemita^{6,8,9}.

Em 1990, Yanagisawa e colaboradores sintetizaram a Na-Kanemita, Figura 1, e submeteram-na à troca iônica com surfactante catiônico do tipo alquiltrimetilamônio. Com um tratamento térmico as camadas de silicato condensaram-se parcialmente e formaram uma estrutura hexagonal de canais monodimensionais com tamanho uniforme. Os poros tinham diâmetros variáveis e podiam atingir até 4,2 nm; eles eram gerados quando a fase orgânica era removida por calcinação⁸. Estes materiais hexagonais, apesar de sua larga distribuição de poros, podem ser considerados precursores dos materiais mesoporos sintetizados pelos pesquisadores da Mobil Oil em 1992¹⁰.

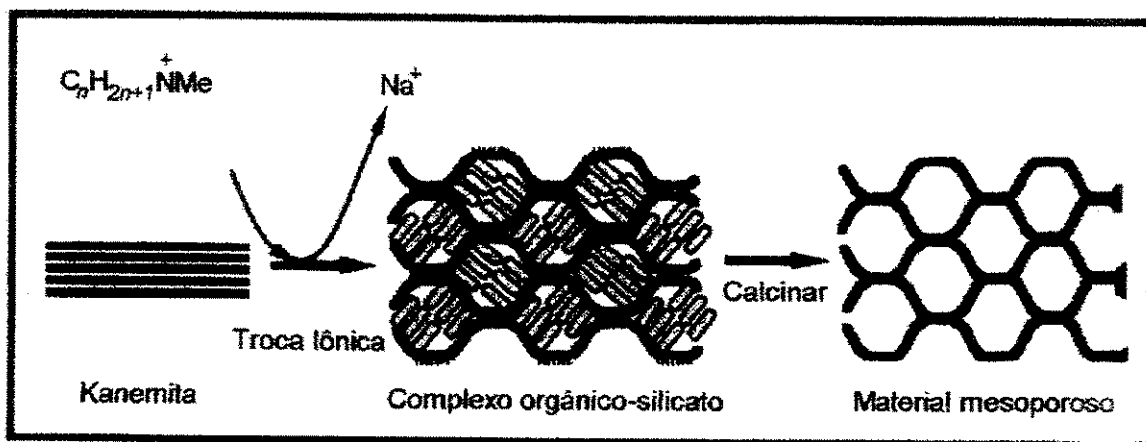


Figura 1: Esquema para formação do material mesoporoso a partir de um silicato lamelar, Kanemita.

A família de novos materiais mesoporosos, sintetizados pelos pesquisadores da Mobil Oil foi denominada M41S (*Mobil 41: Synthesis*), contém silicatos e aluminossilicatos com diferentes arranjos de poros conhecidos como fase hexagonal (MCM-41), fase cúbica (MCM-48) e fase lamelar, Figura 2. Estes materiais apresentam distribuição uniforme de tamanho de poros, na faixa de mesoporos, variando de 2 a 10 nm. Dentre os membros da família M41S a peneira molecular MCM-41 (*Mobil Composition of Matter*) é a mais pesquisada^{10,11}.

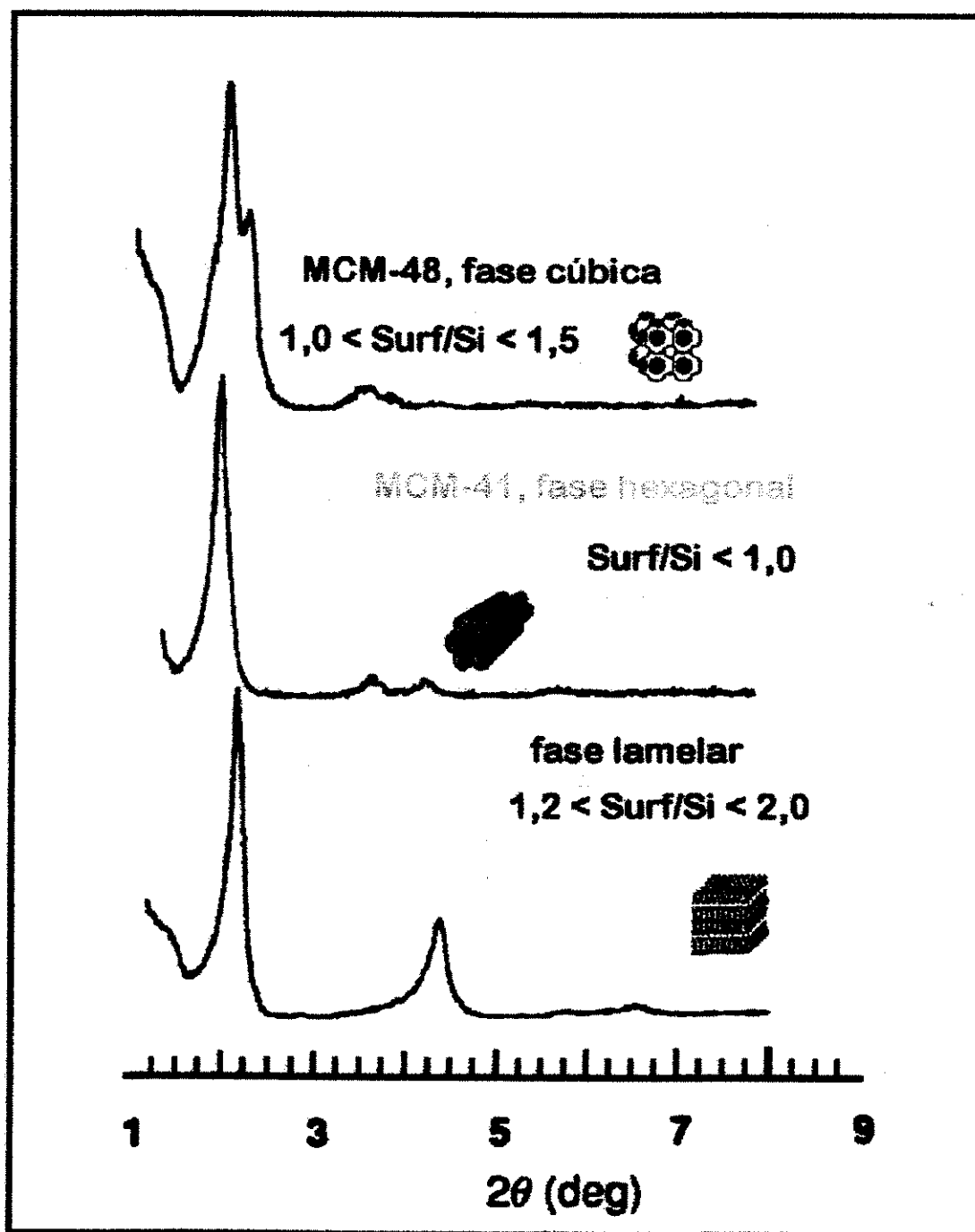


Figura 2: Perfis de difração de raios-X para as diferentes fases da família M41S em função das diversas razões molares surfactante/silício.

A unidade básica estrutural da MCM-41 caracterizada pela difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão é o empacotamento hexagonal de poros cilíndricos¹². As paredes entre os poros, com espessura de aproximadamente 1nm, são estruturalmente similares às da sílica amorfa, e as reflexões apresentadas nos difratogramas de raios-X estão abaixo de 2θ igual a 7. Os planos cristalográficos são (100), (110), (200), (210) e (300) segundo os índices de Miller (*hkl*).

As principais propriedades destes materiais são:

- Elevada área superficial. Os valores de área superficial obtidos por fisissorção de nitrogênio estão na faixa de 700 a 1000m²/g;
- Distribuição uniforme de tamanho de poros. O diâmetro de poros destes materiais atinge 4nm, podendo aumentar através de alterações nos procedimentos de síntese;
- Elevada capacidade de troca iônica. A presença de sítios de troca permite funcionalizar a superfície destes materiais para aplicações específicas.

1.2. Síntese de Materiais Mesoporosos

A inovação no trabalho da Mobil Oil que resultou na síntese de materiais mesoporosos foi a utilização de moléculas orgânicas auto-organizadas como agentes direcionadores da estrutura, inicialmente chamado mecanismo de direcionamento via cristal líquido, diferente da síntese de zeólitos que se utiliza de espécies catiônicas mais simples¹¹.

A formação das estruturas por direcionamento via cristal líquido foi o primeiro mecanismo proposto para explicar a formação das estruturas da família M41S. O comportamento é baseado naquele das soluções monodispersas de moléculas orgânicas formadas por uma parte hidrofóbica, que consiste de compostos alifáticos ou hidrocarbonetos aromáticos, e outra parte hidrofílica, polar, que interage fortemente com a água e são constituídos geralmente por grupos hidroxila, carboxílicos e iônicos⁸.

Segundo o mecanismo via cristal líquido, quando a concentração micelar crítica do surfactante é atingida inicia-se a organização das espécies orgânicas em solução, no entanto, a variação da razão molar direcionador/sílica define a mesofase final. O primeiro passo é a formação das micelas que são estruturas onde as partes hidrofóbicas das moléculas se associam para formar uma região sem solvente, e os grupos da cabeça, hidrofílicos, permanecem na superfície para maximizar a interação com a água ou outros contraíons. Quando a concentração de surfactante em solução aumenta, a repulsão entre as micelas diminui e estas se agrupam gerando micelas cilíndricas (Figura 3)⁸.

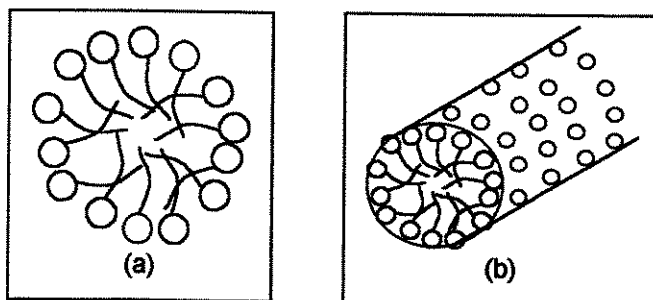


Figura 3: Organização das moléculas orgânicas em soluções aquosas com diferentes concentrações de surfactante. (a) em baixas concentrações, micelas; (b) em concentrações mais altas, micelas cilíndricas.

Após a formação das micelas cilíndricas, as espécies inorgânicas, silicato ou aluminossilicato, interagem com o grupo polar do surfactante e polimerizam ao longo do cilindro. De acordo com o trabalho original, a mesofase formada depende da razão molar direcionador/sílica: se esta for menor que a unidade (<1) a fase obtida é hexagonal, MCM-41; se estiver entre 1,0 e 1,5, a fase formada é a cúbica, MCM-48; com razão direcionador/sílica entre 1,2 e 2,0, os materiais são termicamente instáveis e a fase formada é lamelar, e na razão direcionador/sílica acima de 2,0, forma-se o octâmero cúbico ou silicato de cetiltrimetilamônio, $[(CTA)SiO_{2,5}]_8$ ¹².

Este mecanismo, proposto pelos inventores da família M41S, considera que o direcionamento da estrutura é função do ordenamento das micelas mesmo antes da adição da fonte de silicato. No entanto, a solução do surfactante é muito sensível às alterações nas condições de reação e este arranjo pode ser gerado no momento da adição das espécies silicato como citado por Corma⁸. Os autores do trabalho, Davis e colaboradores, mostraram que as micelas cilíndricas interagem com as espécies silicato produzindo monocamadas de sílica ao redor da superfície externa da micela, formando, espontaneamente, um ordenamento característico da MCM-41⁸.

Esse mecanismo tem contra si dois aspectos muito relevantes:

1. As concentrações de surfactante em que se sintetizam os materiais MCM-41 por exemplo, são muito menores do que as concentrações mínimas necessárias para existirem micelas cilíndricas em solução.
2. O elevado pH onde a síntese desses materiais é conduzida, tipicamente os silicatos e aluminossilicatos não polimerizam nessas condições.

Assim, o mecanismo de direcionamento de cristal líquido falhava ao explicar esses dois aspectos, o porquê das peneiras moleculares MCM-41 serem obtidas em concentrações muito reduzidas de surfactante e em condições muito alcalinas.

Stucky e colaboradores, também citado em Corma,⁸ propuseram um mecanismo cooperativo que não é influenciado pelo arranjo das micelas orgânicas, mas por uma forte interação entre os pares iônicos inorgânico e orgânico, de maneira que diferentes fases

podem ser obtidas por pequenas variações nos parâmetros de síntese incluindo a composição do gel inicial e a temperatura. Segundo os autores, o critério importante deste mecanismo é a combinação entre as cargas na interface surfactante-silicato que direciona e define o tipo final da estrutura. São três as etapas que caracterizam este processo: a ligação multidentada de oligômeros de silicato; a polimerização preferencial na interface surfactante-silicato e a combinação de densidade de carga na interface^{8,13}.

Metodologias foram sugeridas considerando a complementaridade eletrostática entre os íons inorgânicos em solução e as cargas dos grupos polares dos surfactantes. Quando as espécies inorgânicas estão carregadas negativamente nas condições experimentais, I^- , utilizam-se surfactantes catiônicos, S^+ . Exemplos destas mesoestruturas formadas, S^+I^- , são os óxidos de antimônio e tungstênio. Quando o surfactante é aniônico, S^- , o grupo inorgânico deve ser catiônico para formação do par iônico ST^+ . Exemplos de materiais obtidos por essa rota sintética são os óxidos de alumínio e chumbo. Outro caminho proposto considera a participação de um íon intermediário na formação do modelo S^+XT^+ , ou ainda a organização de espécies neutras, S^0T^0 , envolvendo interação por ligações de hidrogênio como na síntese de sílicas HMS (*Hexagonal Mesoporous Silica*)¹⁴.

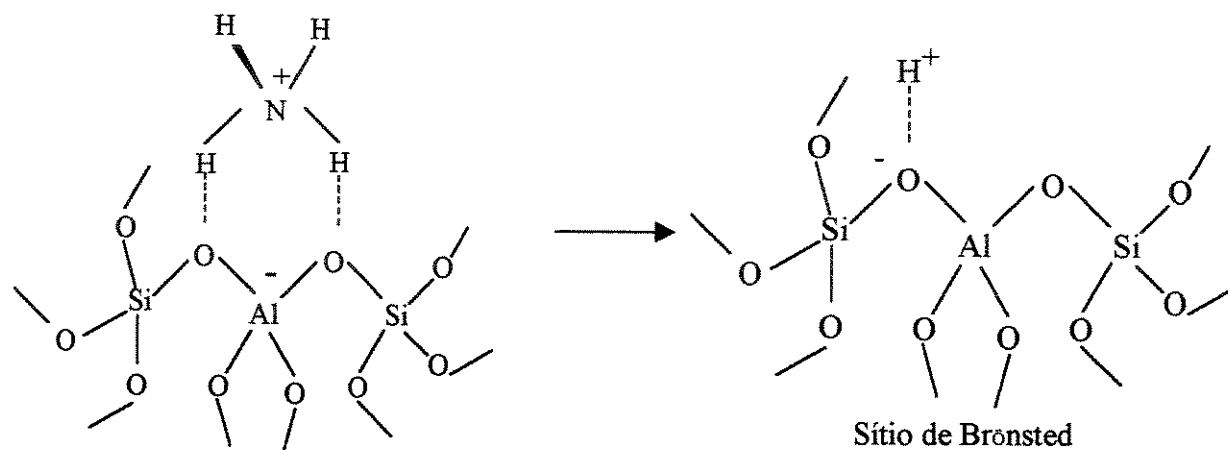
Vautier-Giongo e colaboradores¹⁵ mostraram ainda que a concentração micelar crítica do cloreto de cetiltrimetilamônio é enormemente reduzida na presença de silicato de tetrametilamônio e que as micelas cilíndricas estão presentes em concentrações de CTA^+ muito baixas quando o silicato é o contraíon. Esse trabalho indica que é o silicato que força a organização do cátion cetiltrimetilamônio em arranjos cilíndricos.

A síntese realizada em condições aquosas, alcalinas, idéia original do trabalho, utiliza basicamente diferentes fontes de silício e alumínio e o direcionador. O gel preparado com estes reagentes, em diferentes razões molares silício/alumínio, é submetido a um tratamento hidrotérmico, aquecimento a elevadas temperatura e pressão, em seguida o produto final é lavado e seco à temperatura ambiente. A remoção do direcionador ocorre por calcinação à temperatura de 813K por 6h¹⁰. O aquecimento pode ser realizado de forma controlada em atmosfera inerte até atingir a temperatura de reação, e o direcionador pode

também ser removido previamente por extração de solvente líquido, removendo os cátions do direcionador associados com os grupos silanóis, e os cátions restantes serão eliminados pela calcinação¹². A partir desta típica rotina de preparação de materiais mesoporosos pode-se alterar as condições de síntese e obter materiais com diferentes propriedades. Os fatores que afetam a fase final do produto são razão molar direcionador/sílica, concentração e comprimento da cadeia carbônica do direcionador; temperatura de síntese e natureza da sílica^{12,16}.

Independentemente do mecanismo adotado, é certo que a presença de um direcionador orgânico com comprimento da cadeia carbônica variável permite projetar mesofases com diferentes tamanhos de poros. Na preparação da MCM-41 o diâmetro do poro aumentou de 1,8nm a 2,2nm e 3,7nm quando foram utilizados direcionadores com 8, 12 e 16 átomos, respectivamente. Para se obter poros com diâmetros maiores do que 4nm é necessário acrescentar auxiliares orgânicos na mistura reacional, o que compromete a organização da estrutura. Em geral, a regularidade diminui quando o tamanho do poro aumenta¹².

Quanto aos diversos reagentes utilizados como fontes de alumínio na preparação dos aluminossilicatos, estes influenciam diretamente a geração de sítios de troca iônica ou sítios ácidos na estrutura do MCM-41¹⁷. Cada átomo de alumínio gera uma carga negativa na estrutura que deve ser balanceada por um contraíon positivo. Quando um próton é utilizado como contraíon surge uma acidez de Brønsted. Este sítio ácido pode ser representado como um grupo hidroxila em ponte ligando o alumínio e o silício, Esquema 1. A expectativa é encontrar fontes de alumínio que gerem sítios de troca, alumínio em ambiente tetraédrico, e que estes não sejam eliminados da estrutura depois de submetidos a tratamentos pós-síntese¹².



Esquema 1: Representação esquemática do sítio de Brønsted.

Luan e colaboradores¹⁸ sintetizaram aluminossilicatos mesoporosos, MCM-41, usando diferentes fontes de alumínio: sulfato de alumínio, boemita, aluminato de sódio, ortofosfato de alumínio, acetilacetato de alumínio, isopropilato de alumínio e hidróxido de alumínio. A síntese foi realizada a 423K por 48 h. Os resultados de ressonância magnética nuclear de alumínio-27 mostraram que todos os aluminossilicatos, recém-sintetizados, exceto o preparado com sulfato de alumínio, exibiram um pico no espectro de RMN em 0 ppm associado ao alumínio fora da rede em ambiente octaédrico. A intensidade do sinal varia com a natureza do reagente. O aluminossilicato gerado a partir do sulfato de alumínio apresentou todos os átomos de alumínio coordenados tetraedricamente e, portanto, estruturais. Após a calcinação, a tendência é ocorrer desaluminação e os átomos de alumínio passam a ser coordenados octaédricamente, no entanto, na MCM-41 preparada com sulfato de alumínio, observou-se que o aquecimento a 823K por 24h faz apenas o pico do alumínio tetraédrico se tornar alargado sem diminuir de intensidade.

1.3. Materiais Mesoporosos Modificados

A baixa estabilidade hidrotérmica e acidez moderada das peneiras moleculares MCM-41 inviabilizam seu emprego como catalisadores ou suportes catalíticos em processos químicos e petroquímicos que exigiam sítios ácidos fortes ou que sejam realizados em severas condições operacionais, como elevadas temperatura e pressão. Nas reações em meio aquoso, a estrutura destes materiais também colapsa devido ao processo de hidrólise do silicato. No intuito de melhorar estas características, os materiais mesoporosos começaram a ser modificados pela incorporação de vários metais de transição por métodos de impregnação, troca iônica ou na própria síntese, alterando suas propriedades de adsorção e catálise, além de melhorar certas propriedades ópticas, elétricas, magnéticas ou químicas. A substituição do silício por metais como titânio, vanádio, zircônio, cromo, manganês e ferro, levou à produção de sólidos cataliticamente ativos^{19,20,21,22,23,24,25,26,27}.

As reações de oxidação de hidrocarbonetos em presença de peróxidos como agentes oxidantes podem ser realizadas usando catalisadores do tipo Ti- β . A substituição isomórfica de silício por titânio em estruturas do tipo MFI e MEL gerou uma nova família de zeólitos contendo titânio, TS-1 e TS-2, que são capazes de catalisar seletivamente a oxidação de compostos orgânicos tais como alcanos, alcenos e álcoois. No entanto, quando os reagentes são hidrocarbonetos de maiores dimensões estes catalisadores têm a limitação do diâmetro de poros. Neste caso são indicados catalisadores com diâmetros de poros maiores tal como a MCM-41²⁰.

Estes novos catalisadores do tipo Ti-MCM-41 podem ser preparados por síntese direta em meio ácido ou usando surfactantes catiônicos ou neutros²⁸. Os átomos de titânio ficam situados em ambiente tetraédrico com pequenas quantidades de dímeros Ti-O-Ti. Estas amostras apresentam baixas seletividades e atividades para oxidação de pequenas olefinas usando água oxigenada, mas tem excelente desempenho na oxidação de moléculas grandes como α -terpinol^{19,25}.

Os materiais mesoporosos contendo vanádio podem ser sintetizados diretamente por adição de vanadatos no gel de síntese. Em 1994, Reddy e colaboradores trabalharam com sulfato de vanadil para obter V-MCM-41 na razão molar Si/V igual a 60. Com o vanádio na rede da MCM-41 houve um pequeno aumento no diâmetro médio do poro, de 2,52 para 2,58 nm e no parâmetro da cela unitária, de 3,6 para 3,7 nm. Os resultados de ressonância magnética nuclear de vanádio mostraram que o metal está na rede em dois ambientes tetraédricos diferentes e que não houve formação do óxido de vanádio. Em outra síntese, constatou-se que se pode obter materiais recém sintetizados com os átomos de vanádio coordenados octaédricamente e localizados principalmente na interface dos canais com o surfactante. Após a calcinação o vanádio torna-se coordenado por quatro átomos de oxigênio como resultado da perda de moléculas de água²⁹.

Algumas modificações podem levar a mudanças estruturais mais significativas provocando alterações nos padrões de difração de raios-X das peneiras moleculares mesoporosas MCM-41. Adicionando sais de ácidos orgânicos como etilenodiamino tetrasódico (EDTA) ao gel de síntese juntamente com o surfactante e a fonte de silício, o produto final gerado é uma peneira mesoporosa com propriedades semelhantes a MCM-41, com distribuição uniforme de tamanhos de poros e elevada área superficial, mas com os canais arranjados em uma estrutura desordenada. Estes materiais são conhecidos como KIT-1 e foram sintetizados em 1996 por Ryoo e colaboradores³⁰.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão destes materiais mostram que o KIT-1 tem canais ramificados e interconectados formando uma estrutura tridimensional desordenada. Estas ramificações surgem da coalescência das micelas do surfactante provocada pela presença dos sais orgânicos que causa a diminuição da tensão superficial das micelas³⁰. Quando os padrões de raios-X das amostras KIT-1 e MCM-41 são comparados, observa-se que os picos característicos da presença de poros cilíndricos e do arranjo hexagonal estão bem definidos para a MCM-41 e alargados para o KIT-1, Figura 4. Ainda, o padrão de quatro sinais da MCM-41 não existe no KIT-1, o que confirma a desordem dos canais do KIT-1^{30,31}

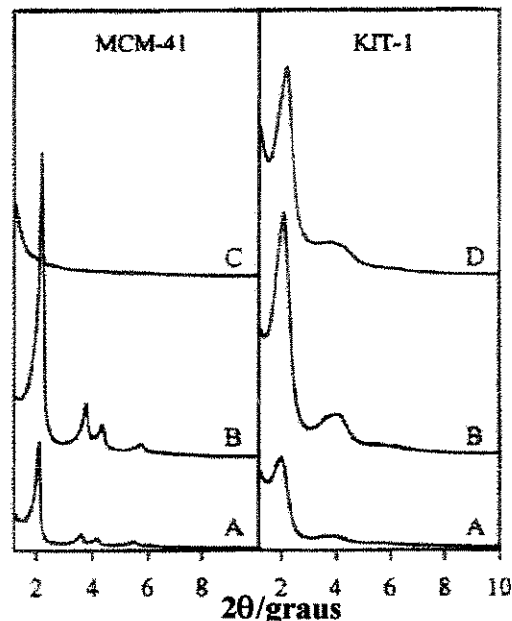


Figura 4: Difratomogramas das peneiras mesoporosas ordenadas, MCM-41, e das peneiras mesoporosas desordenadas, KIT-1: (A) amostras recém-sintetizadas; (B) amostras calcinadas; (C) MCM-41 aquecida em vapor d'água por 12h; (D) KIT-1 aquecida em vapor d'água por dois dias.

A peneira molecular KIT-1 exibe algumas vantagens sobre a MCM-41, entre elas as elevadas estabilidades térmica e hidrotérmica³¹. Quando estes materiais são submetidos a um tratamento térmico em presença de vapor d'água, a estrutura da MCM-41 não resiste, perdendo a definição de todos os picos de difração de raios-X, enquanto a KIT-1 mantém a sua estrutura original. A KIT-1 também pode ser preparada com composição de aluminossilicato para gerar sítios de troca e aumentar a acidez da estrutura. Quando o alumínio é incorporado na rede da MCM-41 em grandes quantidades ocorre diminuição da ordem estrutural dos poros, como a KIT-1 já é um material desorganizado, pode-se aumentar a sua capacidade de troca iônica pela inserção de átomos de alumínio sem comprometer a estrutura final do material³⁰.

Materiais mesoporosos com elevada estabilidade também podem ser produzidos alterando o método de incorporação do alumínio na rede da MCM-41 que preserva a estrutura hexagonal original da peneira, são denominados aluminossilicatos mesoporosos ultraestáveis³². O procedimento prevê a reação da MCM-41 silícica pura em dois meios, um aquoso com cloridrato de alumínio, e outro não aquoso, na presença de hexano, com isopropóxido de alumínio. Estas amostras foram lavadas e calcinadas, e em seguida submetidas a um tratamento de refluxo em água durante 150h, sendo analisadas por difração de raios-X³².

Os resultados confirmaram a estabilidade destes novos materiais mostrando a permanência dos picos (100), (110), (200) e (210) após o refluxo. As áreas superficiais destes novos materiais permaneceram praticamente inalteradas, comportamento inverso das peneiras Al-MCM-41 convencionais que teriam suas áreas diminuídas à metade após tratamento hidrotérmico. Esta estabilidade hidrotérmica resultou de uma reestruturação que reduziu a concentração de grupos silanóis. Os átomos de alumínio foram enxertados preferencialmente em sítios silanóis, o que favoreceu a condensação e, conseqüentemente, aumentou a estabilidade. Estes materiais também revelaram elevada acidez pelo aumento na concentração de sítios de Brønsted após o refluxo em água³².

Diferentes materiais modificados podem ser produzidos pela incorporação de espécies químicas no interior dos canais dos materiais mesoporosos^{33,34}. A reatividade dos grupos silanóis nas paredes internas da MCM-41 é tal que permite a geração de diversos sólidos com propriedades que dependem especificamente do grupo químico que for incorporado. Nanopartículas de óxido de zinco podem ser enxertadas no interior da MCM-41 pela funcionalização da superfície com grupos etilenodiamino que coordenam os cátions de zinco. Os sólidos gerados possuem propriedades de semicondução³³. Outros exemplos são nanopartículas de óxido de ferro preparadas por impregnação úmida, de óxido de titânio ancorado na parede da MCM-41 pela reação do cloreto de titânio com o silicato, e o óxido de índio que foi impregnado em sílica mesoporosa com estrutura irregular, gerando materiais com novas propriedades fotoluminescentes³³.

Estes materiais apresentam alterações na suas propriedades físicas mas mantêm a estrutura hexagonal da MCM-41. Algumas modificações são específicas, como a alteração no grau de contração da rede verificada após a calcinação. Ele diminui por causa da presença dos aglomerados de ZnO e TiO₂, e aumenta nos sistemas Fe₂O₃-MCM-41 e V₂O₅-MCM-41. A presença do óxido de zinco e óxido de titânio aumenta a resistência mecânica da rede no MCM-41³³.

1.4. Aplicações dos Materiais Mesoporosos Modificados

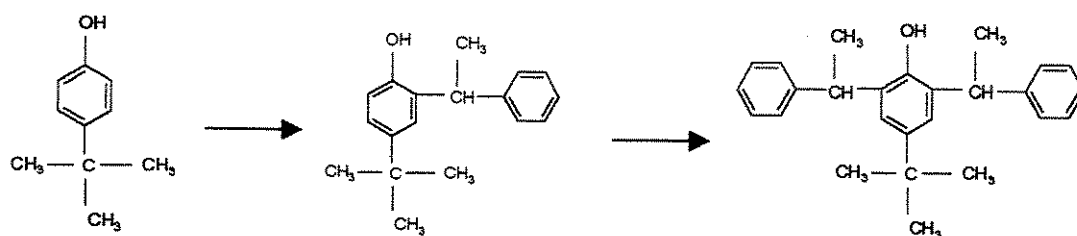
A síntese de novos materiais modificados mesoporosos representou um grande avanço nas possíveis aplicações das peneiras moleculares em praticamente todas as áreas químicas, petroquímicas e ambientais.

Mesmo processos de catálise homogênea muito bem estabelecidos foram substituídos por processos heterogêneos utilizando materiais mesoporosos modificados^{35,36,37,38}. Um dos exemplos são as reações de alquilação e acilação conhecidos como processos de Friedel-Crafts. A alquilação consiste em substituir um átomo de hidrogênio do composto aromático por um grupo alquila, enquanto na reação de acilação a substituição é feita por um grupo acila ($RC \equiv O^+$ ou $ArC \equiv O^+$). Estas reações ocorrem classicamente em fase líquida utilizando os compostos cloreto de alumínio, AlCl₃; fluoreto de boro, BF₃ e ácido sulfúrico, H₂SO₄ como catalisadores³⁸ que promovem substituição eletrofílica. Estas reações muitas vezes apresentam baixa seletividade para os produtos de interesse além de contribuir para os problemas de impacto ambiental como corrosão, toxicidade e poluição dos efluentes.

Sakthivel e colaboradores³⁹ estudaram o efeito da acidez na alquilação do fenol com álcool t-butilico utilizando um aluminossilicato, o HAl-MCM-41, como catalisador. Observou-se que a seletividade para os compostos meta-, orto- e para-t-butoxifenol está fortemente relacionada à acidez. Um sítio ácido fraco favorece a produção do t-butoxifenol;

em sítios ácidos moderados forma-se preferencialmente o meta- e para-t-butilfenol e em sítios fortes, o orto-t-butilfenol. Apesar do catalisador com maior quantidade de alumínio ser mais ativo neste processo de alquilação do fenol, a distribuição dos produtos é completamente alterada favorecendo a produção do isômero meta.

A seletividade é também influenciada pelo tamanho dos poros dos canais da MCM-41 como foi demonstrado na alquilação do 4-t-butilfenol pelo estireno (Esquema 2) sobre três peneiras com diâmetros de 1,8, 3,0 e 11,0 nm³⁹. O catalisador foi preparado pela dispersão da fase ativa, ácido tungstofosfórico, nas paredes do MCM-41.



2-(1-feniletil)-4-t-butilfenol 2,6-bis-(1-feniletil)-4-t-butilfenol

Esquema 2: Esquema de alquilação do 4-t-butilfenol pelo estireno

Quando a reação é conduzida sobre o catalisador convencional, ácido tungstofosfórico, as seletividades para os dois produtos são iguais, mas se este é substituído pela peneira molecular HAl-MCM-41 predomina a seletividade de forma. Os tamanhos de poros menores do que 3,0 nm do novo catalisador são mais seletivos ao 2-(1-feniletil)-4-t-butilfenol, cerca de 60%, pois este composto tem maior difusão pelos poros da MCM-41. O produto dialquilado, 2,6-bis-(1-feniletil)-4-t-butilfenol, com diâmetro cinético de 2,0nm, sofre impedimento espacial e sua seletividade não ultrapassa 13%.

Acidez e propriedades de porosidade são dois aspectos que definem o desempenho do catalisador e a distribuição dos produtos finais, pois existe um compromisso entre a acidez dos sítios ativos e a disponibilidades destes na superfície do material. Na alquilação do benzeno com olefinas sobre a fase ativa, AlCl_3 , dispersa em materiais mesoporosos com diferentes diâmetros de poros, observam-se diferenças na seletividade em função da porosidade.

Comparando-se a reação do 1-octeno sobre AlCl_3 suportado em MCM-41 com dois diferentes tamanhos de poros e AlCl_3 suportado na ZSM-5 observou-se um aumento da seletividade aos produtos monoalquilados em catalisadores com menores tamanhos de poros devido ao impedimento estérico para formação dos produtos secundários³⁹. Com uma conversão de 100% apresentada por todos os catalisadores, a seletividade ao produto monoalquilado aumentou de 75,2% para 89,7% quando o diâmetro do poro diminuiu de 3,9 nm para 2,2nm demonstrando o efeito do peneiramento molecular em materiais com diâmetros acima de 1nm. Este comportamento é o efeito da seletividade de forma associado ao impedimento sofrido pela formação do estado de transição da alquilação secundária, o que leva a uma diminuição na taxa de formação do produto dialquilado. Interessante é o comportamento da ZSM-5 nas mesmas condições de reação. A conversão e seletividade são baixas e a reação não ocorre no interior dos canais. A quantidade do produto dialquilado é maior porque a reação ocorre na superfície externa do catalisador onde não se verifica impedimento espacial³⁹.

A seletividade de forma apresentada pelos materiais mesoporosos modificados nas reações de alquilação é capaz de facilitar as principais reações dos processos petroquímicos. No refino de petróleo as reações mais utilizadas no processo industrial são as reações de hidrodessulfurização (HDS), remoção de compostos sulfurados; hidrogenitrogenação (HDN), remoção de compostos nitrogenados; hidrocrackeamento (HC), quebra de compostos de elevada massa molecular; hidrogenação de aromáticos e reforma de nafta. A alumina é o suporte mais utilizado nesses processos³⁹.

A utilização de materiais mesoporosos como suportes foi abordada em vários trabalhos^{39,40,41}. Corma e colaboradores compararam o desempenho de catalisadores preparados com níquel-molibdênio (Ni-Mo) em diferentes suportes, aluminossilicatos mesoporosos, MCM-41, sílica-alumina amorfa, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e zeólito Y ultra-estável, USY nas reações HDS, HDN e HC. Os resultados indicaram uma atividade superior do catalisador Ni-Mo/MCM-41 em relação aos outros nas reações de hidrodessulfurização e hidrogenitrogenação. Os tamanhos dos poros da MCM-41 evitam os problemas de difusividade e a elevada área superficial permite uma melhor dispersão da fase ativa. Os

autores acreditam que as espécies de alumínio fora da rede favorecem a interação do níquel e molibdênio para formação de uma monocamada mais uniforme. O conteúdo de alumínio pode ser variado, dependendo da extensão do filme Ni-Mo desejado.

Na reação de hidrocrackeamento, o desempenho do Ni-Mo-MCM-41 também foi superior graças à diferença de acidez dos suportes. A seletividade do zeólito USY é diferenciada da MCM-41 e do $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ pois a elevada acidez desse suporte gera vários produtos indesejados de hidrocrackeamento. Acredita-se também que os poros do material mesoporoso permitem uma rápida difusão dos produtos e assim, menor desativação do catalisador.

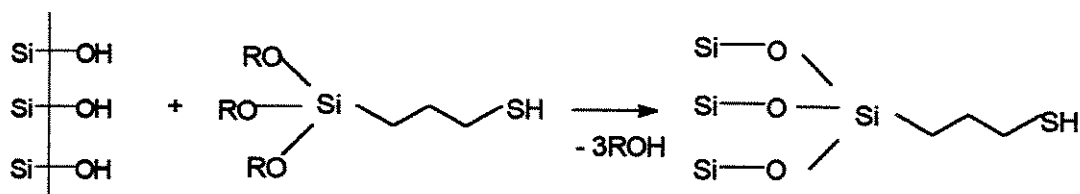
Em diferente trabalho³⁹, controlou-se a quantidade de espécies de alumínio fora da rede e a extensão do filme NiMo formado na superfície da MCM-41. Estes catalisadores foram testados na hidrodessulfurização do tiofeno e sua elevada atividade foi associada à interação da fase Ni-Mo com espécies óxidos de alumínio fora da rede altamente dispersas. Este mesmo grupo também avaliou o desempenho de um catalisador formado por um filme de CoMo no aluminossilicato. O resultado comprovou que a elevada atividade deste catalisador na reação de hidrodessulfurização do dibenzotiofeno está associada à quantidade de alumínio fora da rede da MCM-41³⁹.

Estes trabalhos em que se utilizaram catalisadores preparados com filmes de óxido de níquel, molibdênio, cobalto e lantânio para reações empregadas no refino de petróleo comprovam a superioridade dos materiais mesoporosos em relação aos suportes convencionais. A elevada área superficial, a distribuição uniforme dos tamanhos de poros, a possibilidade de controlar a acidez pelo teor de alumínio na rede ou pela quantidade destas espécies fora da rede, e a propriedade de troca iônica, permitem projetar o sólido contendo a fase ativa com elevada dispersão para aplicação específica. A especificidade de reação é que determina as alterações que devem sofrer os materiais mesoporosos para produção do catalisador mais conveniente.

2. Materiais Híbridos Mesoporosos

A síntese de materiais híbridos mesoporosos foi uma consequência direta do desenvolvimento de técnicas que promoveram o surgimento de mesoporosos modificados⁴². A definição destes compostos híbridos está relacionada à sua formação por uma parte orgânica e outra inorgânica, ou compósitos preparados por diferentes fases cristalinas⁴³. A concepção das primeiras peneiras híbridas originou-se da idéia de que as superfícies dos canais da MCM-41 podem ser modificadas para aplicações específicas pelo ancoramento de moléculas funcionais. Estas espécies podem ser formadas por dois grupos quimicamente ativos: um grupo de cabeça hidrofílico e um grupo de cauda hidrofóbico, que são ancoradas no suporte de maneira semelhante à preparação de monocamadas auto-ordenadas em substratos planos (Langmuir-Blodget)⁴⁴.

A adição de grupos funcionais orgânicos pode ser feita diretamente no gel de síntese utilizando compostos do tipo $\text{XSi}(\text{OR})_3$ (X e R são grupos orgânicos) como uma das fontes de sílica ou no enxerto destas espécies pelos tratamentos pós síntese⁴⁵. Uma das aplicações destes materiais é na remoção de metais pesados de soluções aquosas ou orgânicas contaminadas em que se pode utilizar adsorventes contendo híbridos preparados a partir de um alquiltiol, Esquema 3.



Esquema 3: Formação de materiais híbridos a partir de um alquiltiol.

A formação das monocamadas é afetada pela população dos grupos silanóis e pela quantidade de moléculas de água adsorvida. Os silanóis fazem a interface entre as moléculas orgânicas e a sílica, e a água adsorvida fisicamente é requerida para hidrólise do siloxanos⁴⁵. O grupo tiol na superfície dos canais coordena metais pesados tais como

chumbo e mercúrio descontaminando as soluções. A estrutura hexagonal é mantida após a modificação com o grupo tiol e os íons metálicos adsorvidos. Essas monocamadas diminuem o diâmetro dos poros em aproximadamente 0,8nm⁴⁵.

Em 1997 foram descobertos novos materiais mesoporosos híbridos denominados PMOs (*Periodic Mesoporous Organosilicas*). Estes materiais são formados pela polimerização de precursores $(RO)_3Si-X-Si(OR)_3$ na presença do direcionador. A estrutura do produto final apresenta uma simetria hexagonal com os grupos orgânicos ligados entre si nas paredes dos canais^{46,47}.

Os híbridos PMOs apresentam muitas vantagens em relação às estruturas mesoporosas não funcionalizadas: as propriedades ópticas ou eletrônicas da rede, bem como sua hidrofobicidade podem ser modificadas alterando a função orgânica dos grupos ligantes; os grupos orgânicos homogeneamente distribuídos não bloqueiam os canais e não ocupam a região dos poros pois estão ancorados no seu perímetro e não são suficientemente grandes; as propriedades físicas e mecânicas das estruturas mesoporosas podem ser modificadas por reações entre os grupos ligantes na rede ou por incidência de luz externa⁴⁶.

Outros tipos de materiais híbridos começaram a ser preparadas pela recristalização parcial das peneiras moleculares mesoporosas após troca iônica com direcionadores de zeólitos microporosos⁴⁸. O objetivo foi aumentar a acidez de peneiras como a MCM-41 e HMS pelo aumento da cristalinidade de suas paredes amorfas. O projeto destes novos catalisadores baseou-se no posicionamento de cátions tetrapropilamônio (TPA) na superfície interporosa da MCM-41 e HMS, que induziu a recristalização parcial da parede do poro via nucleação heterogênea durante o processamento térmico. Devido às interações aluminossilicato-direcionador a curtas distâncias, a rede tridimensional do ZSM-5 começa a se formar pelos seus núcleos, mas não atinge a etapa de cristalização por estar sendo tratada com glicerol, meio de elevada viscosidade. Os materiais híbridos micro e mesoporosos mantêm suas estruturas hexagonais, não são observadas novas fases cristalinas, mas adquirem maior acidez em relação aos seus precursores⁴⁸.

Peneiras mesoporosas híbridas também foram preparadas a partir de núcleos de zeólitos microporosos. Pinnavaia e colaboradores⁴⁹ prepararam um gel de síntese composto por hidróxido de sódio, aluminato de sódio e silicato de sódio que ficou envelhecendo por uma noite a 373K sob agitação. Em seguida o pH foi ajustado com adição de ácido sulfúrico (pH 9) e adicionado o direcionador brometo de cetilmetilamônio para formação da peneira. O sólido depois de lavado e calcinado foi denominado Al-MSU-S com 10% de alumínio e caracterizada por difração de raios-X e adsorção de nitrogênio. Para efeito de comparação, uma peneira Al-MCM-41 com o mesmo percentual de alumínio foi preparada pelos métodos convencionais a partir de precursores aluminato e silicato. As duas amostras foram tratadas com vapor d'água a 1073K por 5h e observou-se que apenas a MSU-S permanecia com a estrutura hexagonal original confirmando sua maior estabilidade hidrotérmica. O desempenho deste híbrido também foi superior ao da MCM-41 tradicional na reação de craqueamento do cumeno. A MSU-S se apresentou mais ativa e, portanto, mais ácida⁴⁹.

O aumento na estabilidade hidrotérmica destes materiais híbridos foi atribuída à formação da estrutura mesoporosa a partir da conectividade dos tetraedros AlO_4 e SiO_4 sobre os embriões do zeólito microporoso. A inserção destes núcleos alterou a cristalinidade localmente gerando maior acidez^{49,50}. As investigações sobre estabilidade hidrotérmica destes materiais prosseguiram com a preparação de híbridos a partir de núcleos de ZSM-5 e zeólito beta. Em seguida, verificou-se que estes núcleos podem ainda ser incorporado em estruturas com mesoporos largos ou espumas que exijam, durante a síntese, uma condição de forte acidez⁵¹.

Novas condições de síntese^{52,53} foram aplicadas às idéias originais de Kloetstra⁴⁸ e os híbridos MCM-41/ZSM-5 foram produzidos com duas fases definidas, a hexagonal da MCM-41 e ZSM-5. A primeira modificação⁵² foi diretamente no gel de síntese. A solução de partida já continha o brometo de tetrapropilamônio e foi tratado hidrotermicamente por dois dias a 373K. O produto caracterizado por difração de raios X não exibiu todos os picos referentes ao arranjo hexagonal mas manteve os tubos cilíndricos, apresentando também os picos na região de 2θ 20 a 30 graus, confirmando a obtenção da fase do zeólito ZSM-5. A

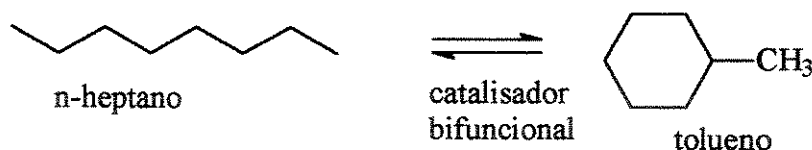
outra síntese⁵³ modificada partiu do precursor aluminossilicato mesoporoso que foi submetido a troca iônica com o hidróxido de tetrapropilamônio, seguido de tratamento hidrotérmico a 453K. O composto foi caracterizado pela presença das duas fases, cristais de ZSM-5 e fase hexagonal.

3. A Reforma Catalítica de Nafta

Inicialmente, em 1930, o principal objetivo do processo de reforma catalítica de nafta visava à produção de gasolina de alta octanagem aumentando a concentração de compostos aromáticos e iso-parafínicos em sua composição. Este processamento não deveria alterar as principais propriedades requeridas para um bom combustível: elevada taxa de compressão que permita uma maior eficiência do motor; não permitir perda de vapores; minimizar a capacidade de formação de gomas que podem sujar o motor e minimizar a produção de fumaças^{54,55,56}.

No entanto, esta tendência começou a diminuir por restrições ambientais e a importância da reforma catalítica atualmente está direcionada para produção de compostos aromáticos tais como benzeno, tolueno e xilenos, para serem utilizados como matéria prima em inúmeras indústrias químicas e petroquímicas como, por exemplo, na produção de plásticos e materiais sintéticos. Por estas razões, muitos são os trabalhos de pesquisas desenvolvidos para otimizar este processo tanto do ponto de vista econômico quanto técnico-científico⁵⁴.

O propósito deste processo é rearranjar moléculas de hidrocarbonetos sem alterar o número de átomos de carbono da cadeia inicial. Por isso, o processo envolve reações como desidrociclicização de parafinas, desidrogenação de compostos naftênicos em aromáticos tais como benzeno, tolueno e xilenos e isomerização de parafinas lineares em isoparafinas. Os subprodutos destas reações são gases e parafinas de baixa massa molecular que representam produtos de baixo valor agregado⁵⁴. O esquema 4 apresenta uma reação típica de reforma do n-heptano:



Esquema 4: Isomerização do n-heptano.

Uma alimentação típica das unidades industriais de reforma é: 45-70% de parafinas, 20-50% de naftenos, 4-14% de aromáticos e 0-2% de olefinas. Durante o processo, o conteúdo de compostos aromáticos aumenta para 60-70%, as parafinas diminuem para 20-45%, os naftenos representam 1-8% e as olefinas praticamente desaparecem. Uma alimentação composta essencialmente de compostos naftênicos é mais facilmente reformada do que aquela rica em parafinas. Durante o processo, ocorre o aumento de parafinas leves provocado pelas reações de hidrocraqueamento e hidrogenólise⁵⁴.

As reações envolvidas na formação de compostos aromáticos são altamente endotérmicas, logo são favorecidas termodinamicamente a elevadas temperaturas e baixas pressões parciais de hidrogênio. Entretanto este equilíbrio termodinâmico representa condições comprometedoras para a vida útil do catalisador pois favorece a deposição de coque nos sítios ativos. Por isso, deve-se buscar um compromisso entre fatores cinéticos e termodinâmicos em que uma das variáveis de grande importância é a escolha de um catalisador adequado^{57,58}.

O catalisador comercial utilizado usualmente nas reações de reforma é bifuncional: uma função de hidrogenação-desidrogenação geralmente exercida por metais de transição, e outra função de ciclização ou isomerização executada por óxidos com propriedades ácidas. Os catalisadores são preparados contendo um ou mais metais distribuídos em um suporte ácido. Antes utilizava-se a platina como função metálica^{55,59}, mas atualmente os catalisadores são trimetálicos podendo fazer combinações com rênio, paládio, irídio e germânio⁶⁰.

Estudos recentes sugerem que o processo de desativação do catalisador é desencadeado pela presença de sítios metálicos que são mais acessíveis à deposição de coque. A dopagem com diferentes metais induz a uma competição entre estes sítios, promovendo a atividade da platina que se torna disponível para participar da reação enquanto os outros metais são desativados⁶⁰. A utilização de catalisadores bimetálicos e trimetálicos permite a diminuição da pressão de trabalho, favorecendo a seletividade a compostos aromáticos e melhorando a vida útil do catalisador. A acidez do suporte também deve ser controlada para não desencadear reações de craqueamento.

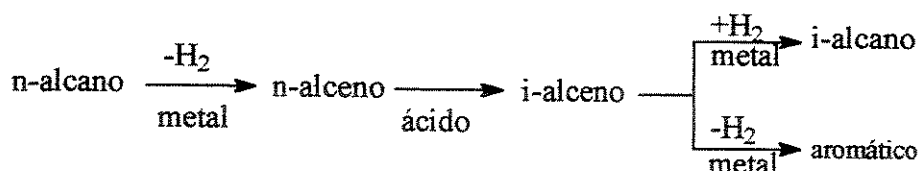
3.1. Mecanismos das Reações de Reforma de Alcanos C6⁺

A desidrogenação de alcanos em alcenos, dienos ou trienos; a isomerização esquelética; desidrociclicização a cicloalcanos, hidrocrackeamento ou crackeamento e a hidrogenólise são reações presentes no processo de conversão catalítica de alcanos com, no mínimo, seis átomos de carbono. Os compostos aromáticos podem ser gerados pelas seguintes reações:⁶¹:

- a – Desidrociclicização de alcanos lineares em cicloalcanos C5 e C6.
- b – Desidrogenação de alquilcicloparafinas C6 em aromáticos.
- c – Expansão do anel C5 em cicloalcanos C6.

A extensão de cada um destes processos é função da natureza do catalisador, composição da alimentação e condições operacionais.

Vários mecanismos foram propostos para descrever as reações envolvidas na reforma de nafta mas o mecanismo bifuncional é o mais aceito quando o catalisador é a platina suportada em alumina ácida. O processo convencional da desidrociclicização de parafinas em catalisadores bifuncionais prevê uma etapa de desidrogenação em sítios metálicos com formação de alcenos que migram para os sítios ácidos onde isomerizam. As iso-olefinas são hidrogenadas formando iso-alcano ou desidrogenadas produzindo compostos aromáticos sobre os metais⁵⁸, Esquema 5. As etapas mais rápidas são de hidrogenação e desidrogenação enquanto a mais lenta é a isomerização sobre os sítios ácidos.



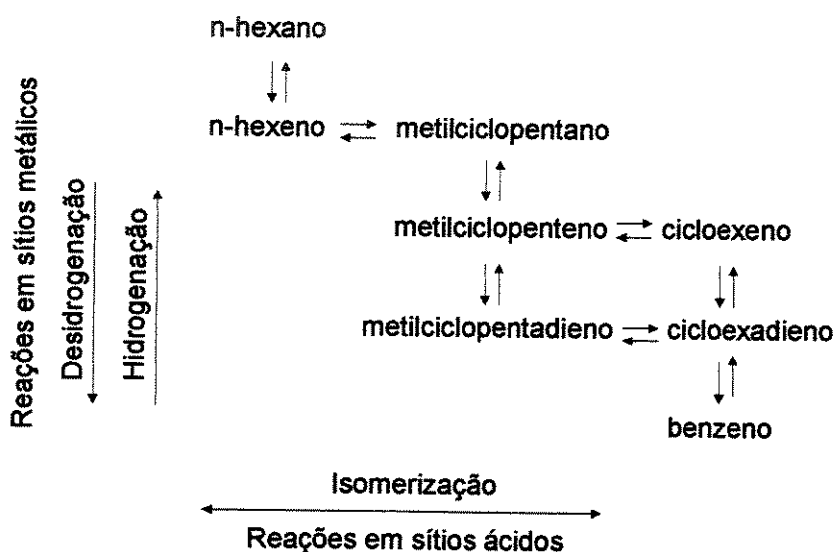
Esquema 5: Representação da desidrociclicização de alcanos sobre catalisadores bifuncionais.

No entanto, existem controvérsias na descrição do mecanismo mais indicado para explicar o processo de reforma de nafta utilizando diferentes composições de alimentação e diversos suportes catalíticos. Shum e colaboradores⁶² propuseram em seu trabalho, que a função metálica era o parâmetro mais importante na aromatização do n-hexano. As reações catalisadas pela platina podem converter alquilpentanos em alcanos substituídos de cadeias lineares contendo no mínimo seis átomos de carbono e, em seguida, ocorre o fechamento direto do anel 1,6 formando o benzeno. A formação de compostos aromáticos também pode ocorrer pela ciclização para formar um anel de cinco átomos de carbono seguido da expansão deste anel e subsequente desidrogenação.

Em concordância com estas observações, em 1988 Sivasanker e Padalkar⁶³ estabeleceram que a função metálica era o parâmetro crítico nas reações com hexano e heptano, entretanto ambos, sítios metálicos e ácidos são importantes na reação do n-octano. Quando o catalisador monofuncional é utilizado na reforma do n-octano a distribuição dos produtos se divide em etilbenzeno e o-xileno obtidos diretamente pelo fechamento da cadeia nas posições 1,6 e 2,7, respectivamente. Os intermediários formados levam a quantidades equivalentes destes produtos porque as energias envolvidas na quebra da ligação do hidrogênio primário em $-\text{CH}_3$ e do hidrogênio secundário em $-\text{CH}_2$ são semelhantes. Sobre o catalisador $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3\text{-K}$ a distribuição é de 95% de etilbenzeno e o-xileno⁶¹. Os demais aromáticos são produzidos em quantidades significativas quando o suporte é ácido. Os intermediários 2-metileptano e 3-metileptano são gerados na etapa de isomerização sobre sítios ácidos seguido do fechamento do anel sobre a função metálica e formação do m-xileno e p-xileno, respectivamente⁵⁸. Na aromatização do n-octano sobre

Pt-Al₂O₃-Cl, suporte ácido, 60% dos produtos são etilbenzeno e o-xileno e os 40% restante são divididos em m- e p-xilenos⁶¹.

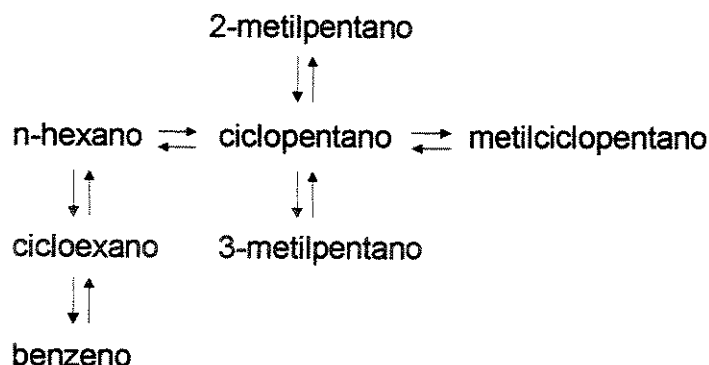
Um mecanismo diferente é proposto para situações de formação de um intermediário carbocátion pela abstração do hidreto sobre catalisadores bifuncionais. O primeiro passo é a formação da olefina, depois o sítio ácido promove a formação do carbocátion⁵⁸. O ataque intramolecular da carga positiva à ligação dupla forma o anel de cinco átomos, por fim ocorre a expansão do ciclo e a formação do composto aromático. Um exemplo deste mecanismo é a desidrociclicização do n-hexano (Esquema 6).



Esquema 6: Etapas envolvidas na desidrociclicização do n-hexano pelo mecanismo bifuncional⁵⁸.

O n-hexano é desidrogenado a n-hexeno no sítio metálico e o produto migra para os sítios ácidos gerando o metilciclopentano *via* formação do carbocátion. Na função metálica o metilciclopentano é desidrogenado a metilciclopenteno e metilciclopentadieno. Estas olefinas são isomerizadas nos sítios ácidos pela expansão de seus anéis para seis átomos de carbono. Finalmente, o cicloexeno e cicloexadieno são desidrogenados a benzeno⁵⁸.

Se a reação acontece pelo mecanismo monofuncional, a molécula do n-hexano é adsorvida em dois átomos metálicos vizinhos, produzindo um composto cíclico. O ciclo formado por cinco átomos de carbono deve ser rearranjado e dessorvido como 2 ou 3-metilpentano ou metilciclopentano. Caso o ciclo formado seja de seis átomos de carbono, ocorre desidrogenação e o benzeno é dessorvido como produto final (Esquema 7).



Esquema 7: Etapas envolvidas na desidrociclicização do n-hexano sobre sítios metálicos por mecanismo cíclico.

Ao longo das reações de aromatização em catalisadores mono ou bifuncionais são também catalisadas reações de hidrogenólise, craqueamento e hidrocraqueamento (craqueamento produzido sob pressão de hidrogênio). A ruptura das ligações carbono-carbono e formação de alcanos com menor número de átomos de carbono contribuem para diminuir a seletividade para compostos aromáticos.

Nas condições operacionais da reforma de nafta utilizando catalisadores bifuncionais, os hidrocarbonetos são craqueados nos sítios ácidos aumentando a produção de parafinas leves. Em geral, a quebra da molécula ocorre no meio da cadeia gerando desta forma, baixa concentração de metano e favorecendo a produção de cadeias com três ou quatro átomos de carbono^{57,58}.

A reação de hidrocraqueamento é muito exotérmica e é favorecida pelo aumento da pressão parcial do hidrogênio; gera hidrocarbonetos saturados; consome quantidade significativa de hidrogênio; as duas funções são envolvidas no mecanismo e a desativação do catalisador ocorre através da formação de coque. A presença da platina favorece o hidrocraqueamento por aumentar a concentração de olefinas que são mais facilmente hidrogenadas^{58,61}.

A hidrogenólise é catalisada pelo sítio metálico e depende fortemente do tamanho da partícula da platina e da força da interação metal-carbono que determina a facilidade da quebra da ligação carbono-carbono. A atividade da platina para hidrogenólise decresce quando a dimensão da partícula é menor que 1-2 nm e quando a platina forma ligas com outro metal. Desta forma quanto mais disperso o metal estiver no suporte, menor a taxa de reação para hidrogenólise. Esta reação também é altamente exotérmica e é favorecida a elevadas temperaturas e pressões de hidrogênio. O principal produto desta reação é o metano⁵⁸.

A dificuldade na elaboração de novos catalisadores é o controle da acidez do suporte, para não aumentar a formação de coque, sem inibir os sítios que são ativos para ciclização e isomerização; além disso, deve-se melhorar a distribuição do metal para que as reações de desidrogenação-hidrogenação ocorram de maneira controlada, não favorecendo a hidrogenólise. Neste contexto, o uso de zeólitos como suportes para o metal, particularmente a platina, é uma alternativa para obter catalisadores ativos e seletivos para a aromatização. Os zeólitos apresentam elevada área superficial, bem como estrutura de canais e cavidades que permitem mobilidade de espécies precursoras para troca iônica do metal.

3.2. Aromatização sobre Zeólitos

Os catalisadores bifuncionais mais eficientes empregados na aromatização de alcanos são aqueles que apresentam partículas metálicas pequenas distribuídas o mais uniformemente possível na superfície do suporte. Os zeólitos são indicados na preparação destes catalisadores por apresentarem elevada área superficial, o que permite melhor dispersão do metal; tamanho de poros e estrutura de canais e cavidades que inibem as reações de transferência de hidrogênio envolvidas no mecanismo de formação de coque; controle de acidez que permite inibir as reações de hidrocraqueamento, e efeito de estabilização da estrutura do zeólito, o que dificulta sinterização das partículas do metal⁶⁴.

A reação de aromatização do n-hexano a benzeno foi testada sobre Pt-KL, Pt-NaX, Pt-NaY, Pt₂Na-omega e Pt₂Na-mordenita⁶¹. Todos os catalisadores foram ativos no processo, apresentando diferentes seletividades ao produto de interesse. A basicidade dos suportes contribuiu positivamente para estes resultados, o que se confirma quando se comparam os desempenhos do Pt-KL com um zeólito ácido (Pt-KL após a troca dos íons H^+ pelos íons K^+). Este comportamento foi explicado considerando dois aspectos importantes: o caráter básico do suporte inibiu as reações de hidrocraqueamento e a interação metal-suporte aumentou a densidade eletrônica do metal melhorando a eficiência do catalisador⁶¹.

Entre todos estes catalisadores ativos na reação, o Pt-KL apresentou maior seletividade para formação do benzeno. Outros trabalhos⁶¹ têm testado a eficiência do zeólito L como suporte catalítico e muitos concordam que sua geometria influencia diretamente nos resultados da reação. A etapa de desidrociclicização é facilitada quando os reagentes são forçados dentro dos canais estreitos a formarem uma espécie cíclica de seis átomos de carbono, e esta entra em contato com pequenas partículas de Pt adjacentes. Esta hipótese que propõe o fechamento do anel C₆ sobre pequenos “clusters” de platina expostos na janela do zeólito Pt₂K-L representa um exemplo de confinamento geométrico. O papel da rede do zeólito L seria o de estabilizar as pequenas partículas de platina em um ambiente básico^{61,65,66}.

Entretanto, o modelo de confinamento geométrico parece não ser suficiente para justificar o desempenho destes catalisadores nesta reação pois uma elevada seletividade para benzeno também foi observada em catalisadores de Pt suportado em MgO. Os suportes KL e Mg(Al)O foram impregnados com 0,5% de platina e testados na aromatização do n-hexano. Adsorção de hidrogênio indicou tamanhos de partículas de platina de 1nm suportada no zeólito e 2nm para o metal suportado no MgO. Comparando os resultados de atividade e seletividade para compostos aromáticos, não se observam diferenças significativas, indicando que as propriedades básicas do suporte definem o desempenho dos catalisadores pois neste caso não há efeitos geométricos no Mg(Al)O. A interação metal-sítio básico aumenta a densidade eletrônica da platina, potencializando a desidrogenação do n-hexano a hexenos, hexadienos e hexatrienos que, em seguida, são ciclizados pelo suporte⁶¹.

Outro estudo comparativo das reações de n-hexano e n-heptano sobre catalisadores Pt-SiO₂ e Pt,K-L, mostram que o efeito de confinamento induzido pela geometria do zeólito não é fundamental para a elevada seletividade na aromatização destes reagentes. Os catalisadores foram preparados com 1,00% e 0,75% de platina e apresentaram elevada seletividade para produção de tolueno quando alimentados com n-heptano. Como o Pt-SiO₂ não apresenta efeito de confinamento geométrico nem aumento da densidade eletrônica do metal pela interação metal-suporte, o resultado comparável ao do catalisador Pt,K-L indica que as propriedades do Pt,K-L na aromatização do n-hexano não são necessariamente devido ao efeito de confinamento ou ao efeito eletrônico⁶¹.

O elevado grau de aromatização do n-hexano apresentado pelos catalisadores Pt-SiO₂ e Pt,K-L resultam das propriedades intrínsecas das superfícies do metal e do tamanho das partículas de platina que inibem a hidrogenólise. Observa-se que a platina suportada na sílica perde mais rapidamente suas propriedades devido ao depósito de carbono na sua superfície, e no suporte KL as partículas do metal localizadas dentro dos canais são mais resistentes à sinterização e ao envenenamento. Este comportamento é atribuído ao menor tamanho de partícula (<0,7nm) obtido pela platina distribuída mais uniformemente sobre o zeólito⁶¹.

Huang e colaboradores avaliaram o desempenho do zeólito L como suporte na desidrociclicização do n-octano. A distribuição dos produtos de compostos aromáticos produzidos sobre o catalisador Pt,Ba,K-L mostrou uma forte tendência para formação de etilbenzeno e o-xileno pelo fechamento direto do anel. Os isômeros meta- e para-xileno formados nesta reação representam 12% na distribuição total dos produtos e resultaram do fechamento do anel dos isômeros do metileptano gerados na superfície da platina.

A geometria do zeólito influencia a seletividade da reação do n-octano. Quando suportes zeolíticos de diferentes tamanhos de poros são comparados, observa-se que o efeito de difusão dos produtos e reagentes determina o desempenho da reação. O catalisador Pt-In-ZSM-5 usado na reforma do n-octano favorece a formação de etilbenzeno-estireno e orto-xileno pois o mecanismo do fechamento do anel envolvendo a quebra das ligações de hidrogênio nos grupos $-CH_3$ e CH_2 é favorecido dentro do sistema de poros da ZSM-5. No entanto a maior seletividade é de etilbenzeno e estireno por terem maiores taxas de difusão nos canais. Quando se emprega o catalisador Pt,Na-Y, que é um suporte com maiores tamanhos de poros, as quantidades dos produtos são equivalentes pois possuem mesma difusividade. Portanto, a seletividade para etilbenzeno e orto-xileno na desidrociclicização do n-octano depende das taxas de difusão destes produtos nos zeólitos utilizados como suporte catalítico.

Os estudos das propriedades dos zeólitos impulsionaram sua utilização nos processos de reforma de nafta, seja pelo controle do caráter básico do suporte, seja pela estrutura que apresenta elevada dispersão dos sítios metálicos e seletividade de forma para alguns compostos; no entanto, as seletividades para os produtos aromáticos ainda não atingiram níveis comparáveis àqueles obtidos comercialmente com o catalisador convencional utilizando alumina como suporte. A dificuldade de difusão de compostos como m-xileno e p-xileno através dos canais microporosos dos zeólitos representa uma limitação para o emprego destes materiais como catalisadores em larga escala, como por exemplo, na reforma do n-octano. Em vista da otimização destas reações, pesquisas são realizadas para testar peneiras moleculares com maiores tamanhos de poros que permitam

elevada dispersão dos sítios ativos; baixa taxa de desativação do catalisador e maiores seletividades para os aromáticos de interesse⁶⁷.

Os materiais mesoporosos da família M41S são avaliados em diversos processos catalíticos mas no processamento do petróleo a sua utilização se restringe às etapas de hidrodesulfurização e hidrogenitrogenação, não sendo utilizados como catalisadores na reforma de nafta. Entretanto a estrutura destes materiais, em especial o MCM-41, tem sido alvo de muitos questionamentos acerca de sua possível utilização em reações de desidrociclicização⁶⁸. Ainda a facilidade em modificar propriedades físicas e químicas desse material, como na obtenção de materiais híbridos, é uma outra característica que o coloca como um potencial catalisador de reforma.

4. Objetivos

Baseado no que foi exposto percebe-se que a reforma de alcanos demanda um catalisador bifuncional ácido-metal. Quanto à fase metálica, é necessário uma alta dispersão, com aglomerados metálicos de tamanho o mais reduzido possível. A função ácida deve ser forte o suficiente para promover isomerização, mas não tão forte que promova craqueamento dos hidrocarbonetos.

A peneira molecular MCM-41 tem uma estrutura de canais monodimensionais porém largos demais para promover alta dispersão das partículas metálicas. Além disso, sua acidez é muito fraca. Como as paredes dessa peneira molecular são amorfas, a recristalização embrionária em uma fase pouco mais ácida seria interessante. Ainda a recristalização acontecendo em sítios de alumínio, isto é, de troca iônica, coloca as partículas metálicas em ambiente mais restrito, estando a dispersão livre delas para aglomeração em partículas grandes.

Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a potencialidade dos materiais híbridos MCM-41/ZSM-5 na reforma do n-octano. Para isso o trabalho seguiu os seguintes passos:

- Preparação de aluminossilicatos mesoporosos, MCM-41, em três razões molares Si/Al 30, 15 e 7,5 pelo método hidrotérmico e à temperatura ambiente.
- Recristalização dos aluminossilicatos preparados pelos dois métodos para gerar os materiais híbridos MCM-41/ZSM-5.
- Troca iônica com cloreto de tetraminaplatina e redução da platina com hidrogênio nos híbridos.
- Teste dos catalisadores na reforma catalítica do n-octano.

5. Parte Experimental

5.1. Métodos de Preparação

5.1.1. Preparação do silicato de tetrametilamônio, $(TMA)_8Si_8O_{20} \cdot 35-50 H_2O$

O sólido foi preparado adicionando-se 100,0 mL de água destilada em 30,0g de sílica Aerosil (SiO_2). A esta suspensão adicionaram-se 178,6 mL de hidróxido de tetrametilamônio (25% m/m em água). A mistura foi homogeneizada e a solução obtida aquecida em banho de óleo a 363K, sob agitação mecânica por 2h. Após resfriar à temperatura ambiente, a solução ficou em repouso por 12h, depois foi refrigerada por 24h para total cristalização do material. Os cristais formados foram filtrados e lavados com acetona e éter e depois deixados secar ao ar. O rendimento médio foi de 60%.

5.1.2. Métodos de preparação das peneiras moleculares mesoporosas

Tratamento Hidrotérmico

Este método é uma modificação dos procedimentos desenvolvidos no grupo para preparação da MCM-41. Os aluminossilicatos mesoporosos foram preparados com razões molares água/silício 100, CTABr/silício 0,5 e silício/alumínio 7,5, 15 e 30.

Preparou-se uma solução de silicato de tetrametilamônio em água destilada e 1,5 mol.L⁻¹ em sílica. Após completa dissolução da fonte de alumínio, adicionou-se uma suspensão a 33% (m/m) de brometo de cetiltrimetilamônio como agente direcionador da estrutura, envelhecida por 12h, e uma determinada massa de sílica pirolisada (Aerosil 200 Degusa) correspondente ao mesmo número de mols do silicato de tetrametilamônio utilizado. O pH desta mistura varia de 11,5 a 12,5.

A mistura reacional foi envelhecida em banho de óleo a 347-349K, por 4h sob agitação. Após este período, o gel foi submetido a tratamento hidrotérmico em autoclave de

ação com copo interno de Teflon por 66h a 423K. O produto foi filtrado e lavado com água destilada até terminar a formação de espuma, e seco à temperatura ambiente.

As amostras foram peneiradas (abertura da peneira de 0,500mm) e guardadas dentro de um dessecador contendo uma solução de cloreto de cálcio para manter uma umidade relativa constante de 30%.

Os aluminossilicatos mesoporosos foram denominados MH30, MH15 e MH7,5. Os números indicam as três razões molares Si/Al 30, 15 e 7,5.

Tratamento à temperatura ambiente

Este método de preparação da MCM-41 é realizado à temperatura ambiente usando uma mistura reacional de composição: $\text{SiO}_2 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 : 0,25\text{CTABr} : 0,23\text{Na}_2 : 107\text{H}_2\text{O}^{69}$, onde x assume valores tais que as razões molares silício/alumínio sejam iguais a 7,5, 15 e 30.

O procedimento de preparação iniciou-se com a dissolução do brometo de cetiltrimetilamônio e hidróxido de sódio em água destilada. Após completa dissolução foi adicionado o aluminato de sódio e o tetraetilortossilicato (TEOS). A mistura permaneceu em agitação por 24h. O produto foi filtrado, lavado até eliminação de espuma, e seco à temperatura ambiente.

Essas amostras também foram peneiradas (abertura da peneira de 0,500mm) e guardadas dentro de um dessecador contendo uma solução de cloreto de cálcio para manter uma umidade relativa constante de 30%.

Os aluminossilicatos mesoporosos foram denominados MA30, MA15 e MA7.5. Os números indicam as três razões molares Si/Al iguais a 30, 15 e 7,5.

Os produtos resultantes da síntese usando os dois métodos foram submetidos a dois procedimentos de remoção do direcionador: primeiro foi realizada a extração em Soxhlet com uma solução etanol/heptano 0,30 mol.L⁻¹ HCl durante 40h. O sólido foi colocado em uma folha de papel de filtro pregueada e extraído com a mistura azeotrópica (167 mL de solução/g do sólido) a 353 K (temperatura do banho de óleo). As amostras foram calcinadas sob oxigênio a 773K por 6h; a rampa de aquecimento foi de 274K/min conduzida sob fluxo de argônio.

Após extração e calcinação as amostras foram novamente peneiradas e guardadas no dessecador contendo solução saturada de cloreto de cálcio.

5.1.3. Recristalização da MCM-41

Os aluminossilicatos mesoporosos depois de calcinados foram submetidos à troca iônica com uma solução aquosa de hidróxido de tetrapropilamônio, com razão molar $\text{TPA}^+/\text{Al}(\text{gel})$ 1,5 isto é, 50% em excesso em relação ao número de mols de alumínio utilizado na síntese da peneira. A suspensão assim preparada ficou em agitação por 20 horas. O material foi em seguida, lavado com água deionizada e seco a 343K. As amostras foram então redispersas em glicerol sob agitação por 2h, à temperatura ambiente, e transferidas para autoclave que foi colocada em estufa a 393K por 24h. O glicerol foi utilizado por sua viscosidade que não permite uma recristalização extensiva de todo material em ZSM-5. O produto foi filtrado, lavado, seco e calcinado. As amostras foram calcinadas a 773K sob oxigênio por 5h; a rampa de aquecimento foi de 1K/min sob argônio.

As amostras híbridas preparadas pelo método hidrotérmico foram denominadas de TH30, TH15 e TH7,5; e aquelas preparadas pelo método à temperatura ambiente, TA30, TA15 e TA7,5.

5.1.4. Troca iônica com tetraminaplatina (II) em MCM-41 e MCM-41/ZSM-5

As amostras foram submetidas à troca iônica em uma solução de concentração molar $1.05 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ (100mL/g de amostra) de cloreto de tetraminplatina (II), $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$. Esta concentração foi calculada para obtenção de um material com 1% de platina. O sólido ficou em agitação à temperatura ambiente por 2h e depois foi lavado com água deionizada, e seco a 343K em estufa⁷⁰. O material foi então calcinado a 573K por 5h sob fluxo de ar sintético.

5.2. Técnicas de Caracterização

5.2.1. Difração de raios-X

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro Shimadzu XRD 6000, radiação $\text{CuK}\alpha$, 40 kV CuK , 30 mA, numa faixa de 2θ de 1,4 a 50° , numa velocidade de $1^\circ/\text{min}$, com fendas de $0,5^\circ$ para espalhamento, $0,5^\circ$ para recepção e 3mm para saída.

5.2.2. Espectroscopia de absorção no infravermelho

Os espectros no infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro Bomem Michelson MB, modelo B-100, à temperatura ambiente, com acumulação de 16 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} , em pastilhas de KBr, na concentração de aproximadamente 1% em massa.

5.2.3. Ressonância magnética nuclear

Os espectros de ressonância magnética nuclear de sólidos do núcleo de alumínio foram obtidos num espectrômetro Bruker AC 300/P na frequência de ressonância de 78,2 MHz desacoplados. O tempo de aquisição foi de 0,012s e tempo de relaxação de 0,2s.

5.2.4. Termogravimetria

As análises termogravimétricas foram realizadas em um aparelho Shimadzu TG 50. O experimento foi realizado em uma faixa de temperatura de 273 a 1273K, a 20K/min, sob fluxo ar sintético a 100mL/min.

5.2.5. Análise química

Análise de alumínio - as amostras foram dissolvidas em uma solução de ácido fluorídrico e ácido nítrico e analisadas por espectroscopia de emissão atômica em plasma indutivamente acoplado (ICP-AES) em um espectrômetro Perkin-Elmer 300-DV.

Análise de carbono-hidrogênio-nitrogênio (CHN) - as análises foram feitas num aparelho Perkin Elmer modelo 2400.

Análise de platina – a platina foi quantificada por fluorescência de raios X (FRX) pelo método dos parâmetros fundamentais. As medidas foram realizadas utilizando um aparelho marca Tracor mod. Spectrace 5000.

5.2.6. Adsorção de nitrogênio

Os experimentos de adsorção foram realizados em um aparelho ASAP-2010 da Micromeritics. As amostras foram degasadas por 15 horas, sob vácuo de 30mmHg a 423K. O nitrogênio foi usado como adsorbato, a 77K.

5.2.7. Quimissorção de hidrogênio

Os experimentos de quimissorção de pulsos de hidrogênio foram realizados em um equipamento TPD/TPR 2900 Micromeritics. As análises foram feitas à temperatura ambiente utilizando uma mistura de H_2/N_2 (5,17% de H_2) para adsorção do gás. A dispersão metálica, definida pela razão entre o número de átomos do metal expostos à superfície e o número total de átomos do metal existente no catalisador, foi calculada seguinte maneira:

$$\%D = \frac{WM100}{mV_{stp}Y}$$

W (cm^3) = volume adsorvido do H_2 para formação da monocamada, determinado pela quimissorção de pulsos.

M ($g \cdot mol^{-1}$) = massa molecular do metal.

m (g) = massa do catalisador.

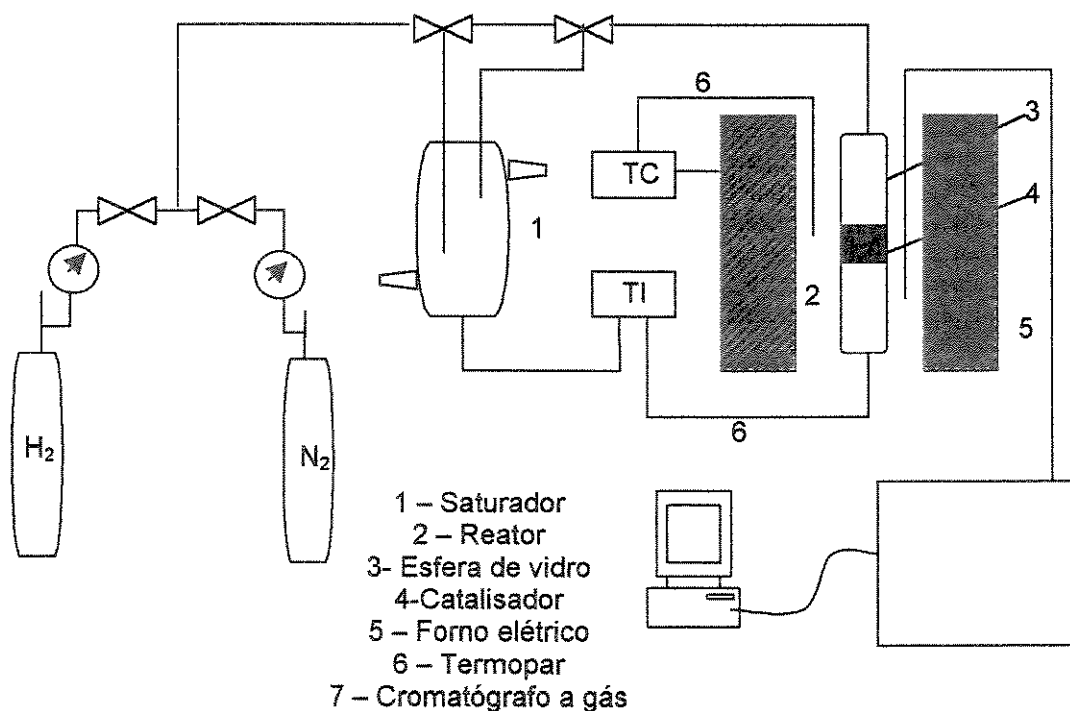
V_{STP} = volume molar nas condições normais de temperatura e pressão.

Y = quantidade percentual do metal na amostra

5.3. Avaliação Catalítica

5.3.1. Isomerização do n-pentano

A avaliação do desempenho dos catalisadores na reação modelo de isomerização do n-pentano foi realizada utilizando-se um reator (aço inoxidável) de fluxo contínuo, operando a 773K e pressão atmosférica, Esquema 8. O reator foi preenchido com esferas de vidro (1mm de diâmetro) até a altura do leito, fixada na altura da extremidade do termopar; introduziu-se 0,15g de amostra e completou-se o volume restante com esferas de vidro. O n-pentano foi conduzido ao meio reacional através da passagem de hidrogênio, numa vazão de 7,8mL/min, por um saturador, que continha o reagente à temperatura de 273,5K.



Esquema 8: Sistema de avaliação catalítica de bancada.

Os catalisadores foram aquecidos sob nitrogênio (40mL/min) até 773K (temperatura de reação), foram reduzidos *in situ*, nesta temperatura, sob fluxo de hidrogênio (50mL/min), por 2h. As corridas tiveram duração de cerca de 4h. O efluente do reator foi analisado por cromatografia gasosa, com equipamento ligado na saída do reator. Usou-se um cromatógrafo VARIAN 3600CX, equipado com uma coluna capilar de cinquenta metros, do tipo PETRO 50, e detector de ionização de chama. Os compostos foram identificados através da comparação dos cromatogramas obtidos com aqueles de referência fornecido pela COPENE Petroquímica do Nordeste S.A.

O resumo das condições operacionais usadas na unidade de bancada é apresentado na Tabela 1. Foi realizado um teste em branco, com o reator contendo apenas as esferas de vidro, e não se detectou nenhuma conversão do reagente, nas condições de reação empregadas. Estas condições reacionais são as mesmas utilizadas na avaliação do catalisador Pt/Al₂O₃ comercial e não foram otimizadas neste trabalho.

Tabela 1. Condições operacionais usadas na reação de isomerização do n-pentano.

Parâmetro	Valor
Pressão	Atmosférica
Massa do catalisador	150 mg
Relação hidrogênio/pentano	3
WHSV *	3,0 h ⁻¹
Temperatura	773K

*WHSV – velocidade espacial

5.3.2. Reforma do n-octano

A reação do n-octano foi realizada no mesmo sistema citado anteriormente para a isomerização do n-pentano, Equema 8, incluindo as condições de pré-tratamento do catalisador. As alterações nas condições operacionais constam na Tabela 2.

Tabela 2. Condições operacionais usadas na reação de reforma de n-octano.

Parâmetro	Valor
Pressão	Atmosférica
Massa do catalisador	300mg
Relação hidrogênio/n-octano	10
WHSV *	1,0 h ⁻¹
Temperatura	773K

*WHSV – velocidade espacial

A conversão total do reagente e a seletividade dos catalisadores para formação de um dado produto foram calculadas da seguinte forma:

$$\text{Conversão do n-octano: } \chi(\text{nC}) = \{ [N(\text{nC})_0 - N(\text{nC})] / N(\text{nC})_0 \} \times 100$$

$$\text{Seletividade: } S = \{ N_y / [N(\text{nC})_0 - N(\text{nC})] \} \times 100$$

Onde:

$N(\text{nC})_0$ = número de moles do reagente introduzido

$N(\text{nC})$ = número de moles do reagente não convertido

N_y = número de moles do composto y

χ = conversão

S = seletividade

A atividade foi calculada pela frequência de turnover:

A Frequência de Turnover (TOF) é dado pela relação entre as moléculas convertidas e átomos de platina superficiais na unidade de tempo.

$$TOF = \frac{FX}{n}$$

TOF (s^{-1}) = frequência de turnover.

F (mol/s) = fluxo molar do n-octano na alimentação do reator.

X (%) = conversão do n-octano.

n (mol) = número de moles de platina na massa do catalisador.

6. Resultados e Discussão

6.1. Difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X de todas as amostras recém-sintetizadas, preparadas tanto pelo método hidrotérmico quanto pelo método à temperatura ambiente, confirmam a obtenção das peneiras moleculares mesoporosas MCM-41. Os difratogramas estão apresentados nas Figuras 5 e 6.

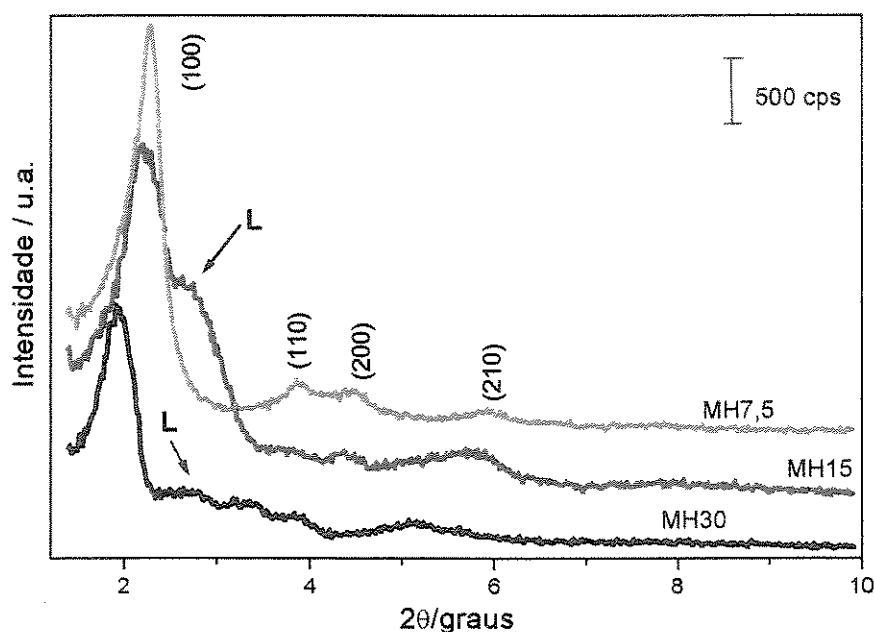


Figura 5: Difratogramas de raios-X das amostras recém sintetizadas preparadas pelo método hidrotérmico nas três razões molares Si/Al 30; 15 e 7,5 (MH30, MH15 e MH7,5).

Dos difratogramas apresentados na Figura 5 para amostras preparadas pelo método hidrotérmico, aquele da amostra MH7,5 é característico da MCM-41⁸. O plano (100) está bem definido pela reflexão em torno de 2θ igual a $2,0^\circ$ para todos os materiais, mas há um deslocamento deste valor para ângulos maiores quando se aumenta a quantidade de alumínio na síntese. Como a distância interporos equivale ao diâmetro de poro somado à espessura da parede, a variação deste valor não pode ser usada para avaliar o diâmetro de

poros diretamente porque não se conhece os valores de espessura da parede por esta técnica.

Os picos referentes aos planos (110), (200) e (210) estão bem definidos em MH7,5 enquanto nas amostras MH30 e MH15 estes planos apresentam baixa definição. Nestas amostras a presença de material lamelar, um pico em torno de 2θ igual a $2,7^\circ$ (L), indica que são misturas de fases, MCM-41 /material lamelar.

Os difratogramas das amostras preparadas à temperatura ambiente estão mostrados na Figura 6.

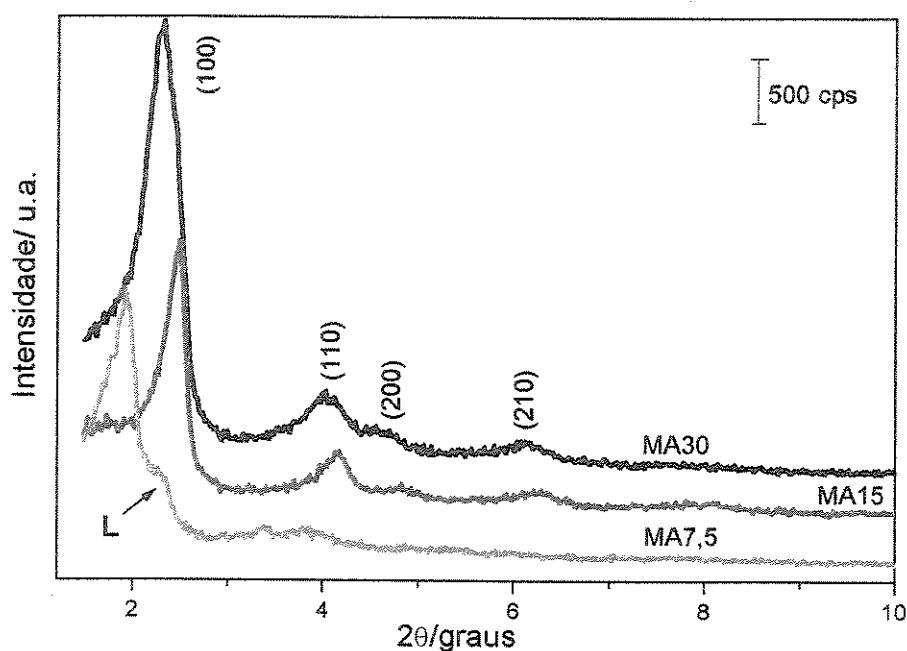


Figura 6: Difratogramas de raios-X das amostras recém sintetizadas preparadas pelo método à temperatura ambiente nas três razões molares Si/Al 30; 15 e 7,5 (MA30, MA15 e MA7,5).

As peneiras MA30 e MA15, Figura 6, exibem o padrão cristalográfico do MCM-41 com os planos (100), (110), (200) e (210) característicos de um material com boa uniformidade textural, enquanto na amostra MA7,5 verifica-se uma mistura de fases pela presença de material lamelar (L) próximo a 2θ igual a $2,3^\circ$. Para estas amostras a incorporação de maior quantidade de alumínio na rede levou ao deslocamento do pico

referente ao plano (100) a maiores ângulos, comportamento observado para as amostras preparadas pelo método hidrotérmico. No entanto, o difratograma da TA7,5 surpreendeu com o deslocamento do plano (100) para menores ângulos. Esta amostra se apresenta menos organizada, o que se esperava pela maior quantidade de alumínio.

A síntese à temperatura ambiente é eficiente na formação do MCM-41 com diferentes teores de alumínio em condições mais brandas, baixas temperatura e pressão, mas as suas propriedades físicas diferem em função do método de preparação e da quantidade de alumínio presente na rede. Esta diferença pode ser verificada no momento da extração do direcionador orgânico. Os materiais preparados à temperatura ambiente são pouco resistentes às etapas de extração e calcinação. A Figura 7 compara os difratogramas das amostras MH15, preparada pelo método hidrotérmico, recém-preparada, extraída e calcinada, e a Figura 8 aqueles da amostra MA30, sintetizada à temperatura ambiente. As amostras MH30 e MH7,5 apresentam o mesmo comportamento da amostra MH15, e as amostras MA15 e MA7,5, o mesmo da amostra MA30.

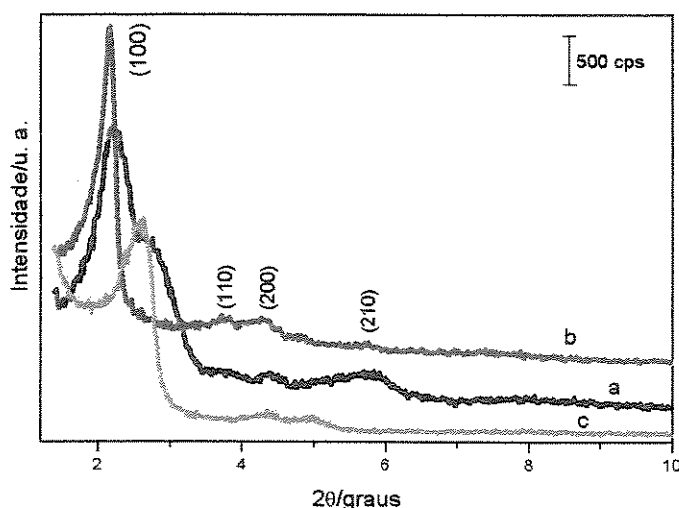


Figura 7: Difratogramas de raios-X do aluminossilicato preparado pelo método hidrotérmico na razão molar Si/Al 15.

- a – MH15 recém-sintetizado
- b – MH15 extraída
- c – MH15 calcinada

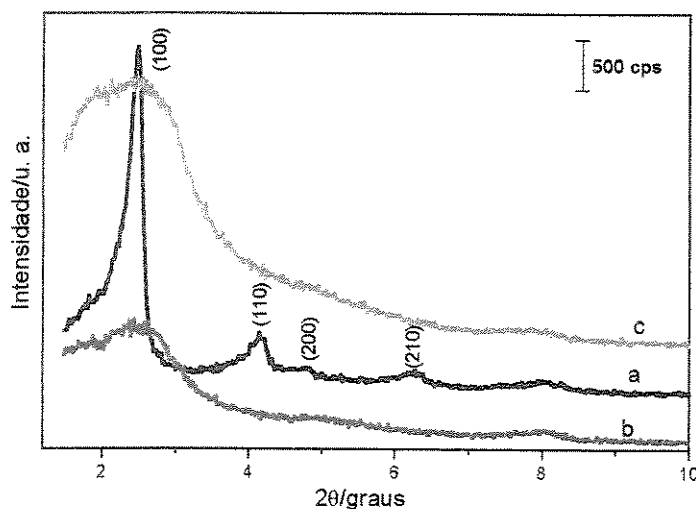


Figura 8: Difrátogramas de raios-X do aluminossilicato preparado pelo método à temperatura ambiente na razão molar Si/Al 30.

a – MA 30 recém-sintetizada
b – MA 30 extraída
c – MA 30 calcinada

Os difratogramas das amostras extraídas e calcinadas nas três razões molares Si/Al 30, 15 e 7,5 preparadas pelo método hidrotérmico apresentam uma melhor definição dos picos quando comparados com as amostras originais. Isto sugere que na remoção do direcionador ocorre também uma melhor organização da estrutura como pode ser exemplificado na Figura 7 para amostra TH15.

Considerando as amostras nas três razões molares Si/Al 30, 15 e 7,5 preparadas à temperatura ambiente, as etapas de extração e calcinação alteram significativamente seus padrões de difração, Figura 8. Os picos referentes aos planos (110), (200) e (210) desaparecem, e o primeiro pico referente ao plano (100) torna-se mais alargado, indicando a presença de distâncias interplanares variadas, isto é, formação de uma estrutura heterogênea.

No caso dos sólidos produzidos pelo tratamento hidrotérmico, as condições de elevadas temperatura e pressão favorecem a condensação do silicato e definem uma boa resistência mecânica e térmica para as espécies polimerizadas. Nos aluminossilicatos produzidos à temperatura ambiente (MA30, MA15 e MA7,5), a fonte de silício é o tetraetoxissilano, que hidrolisa e condensa em solução aquosa mesmo a baixas temperatura e pressão. As seguintes reações ocorrem simultaneamente, esquema 9.



Esquema 9: Reações de condensação do tetraetoxissilano.

O éster silicato é primeiro hidrolisado formando unidades monoméricas que são centros ativos para reação de policondensação. Pressão e temperatura são variáveis críticas na etapa de condensação em presença do direcionador orgânico. Neste trabalho, o tempo de reação utilizado para completa polimerização e formação da estrutura tridimensional foi de 24h à temperatura ambiente, o que parece não ter sido suficiente para gerar estruturas com suficiente resistência aos tratamentos pós-síntese. Logo, as espécies polimerizadas não resistem aos tratamentos iniciais de remoção do direcionador.

As etapas de troca iônica e recristalização para formação do material híbrido MCM41/ZSM-5 a partir dos aluminossilicatos também não alteram o padrão de difração das amostras obtidas pelo método hidrotérmico, entretanto os materiais polimerizados à temperatura ambiente, extraídos e calcinados, nas razões Si/Al iguais a 15 e 30, não resistiram a estas etapas e a estrutura mesoporosa foi completamente destruída. Os difratogramas de raios-X destes aluminossilicatos não apresentaram nenhuma difração na região de 2θ entre $1,5-50,0^\circ$, como pode ser observado na Figura 9.

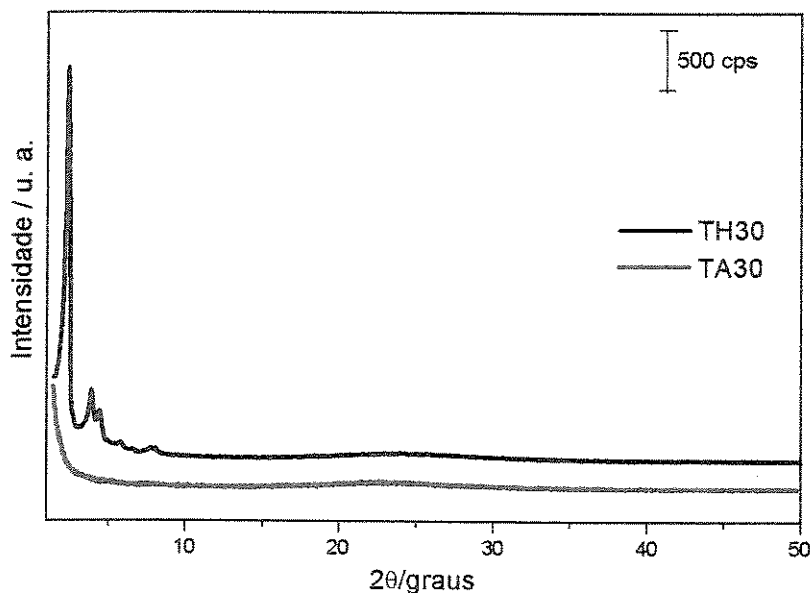


Figura 9: Difratomogramas dos híbridos preparados pelo método hidrotérmico, TH30 e à temperatura ambiente, TA30, na razão molar Si/Al 30.

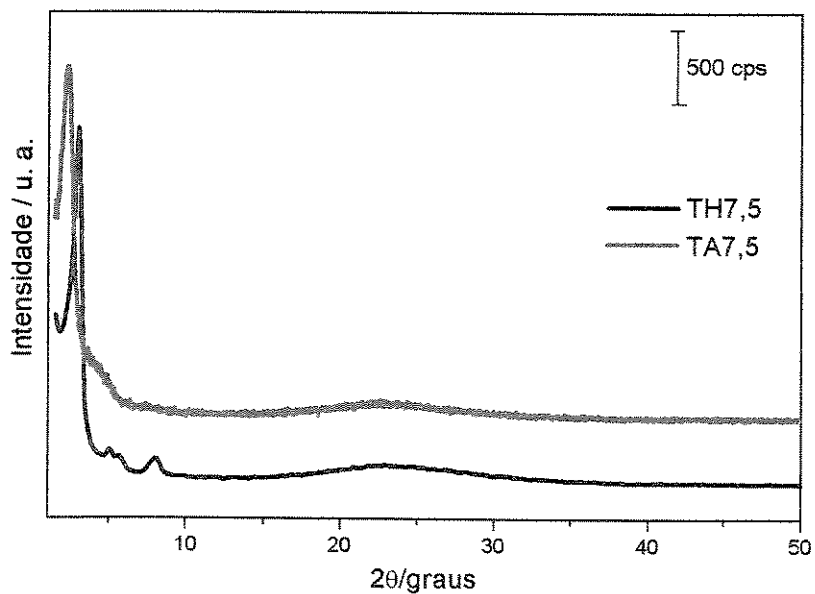


Figura 10: Difratomogramas dos híbridos preparados pelos métodos hidrotérmico, TH7,5, e à temperatura ambiente, TA7,5, na razão molar Si/Al 7,5.

Na Figura 10, o difratograma da amostra TA7,5 submetida à troca iônica e a recristalização mostra o desaparecimento dos picos relativos ao empacotamento hexagonal,

permanecendo apenas a reflexão referente à presença dos tubos, plano (100). A maior resistência destes materiais gerada pelo aumento da quantidade de alumínio na rede pode indicar uma influência do direcionador no processo de condensação dos grupos silanóis. Quando o cátion CTA^+ está ligado ao sítio de alumínio é mais difícil sua retirada de estrutura do que este ligado ao grupo SiO^- , logo maior tempo é requerido para eliminar completamente o direcionador, o que favorece a condensação dos grupos silanóis no processo de policondensação do tetraetoxissilano⁷¹. Neste momento vale ressaltar o aumento no diâmetro de poro destes materiais observado no difratograma de raios-X. Neste processo de reestruturação, as novas condições devem também ter favorecido o alargamento do poro.

O pico que aparece em 8,01 graus é decorrente do espalhamento da radiação na cavidade do equipamento de raios-X. Este pico desaparece quando se coloca um absorvedor de chumbo.

As razões molares Si/Al obtidos por análise elementar para amostras calcinadas, estão mostrados na Tabela 3:

Tabela 3: Valores experimentais das razões molares Si/Al obtidos por análise elementar.

Amostras (método/razão Si/Al)	Si/Al experimental
Hidrotérmico/30 (MH30)	26
Hidrotérmico/15 (MH15)	10
Hidrotérmico/7,5 (MH7,5)	7
Ambiente/30 (MA30)	35
Ambiente/15 (MA15)	17
Ambiente/7.5 (MA7,5)	13

Pelos resultados da análise química observa-se que o método hidrotérmico favorece a substituição isomórfica do Si^{4+} pelo Al^{3+} , enquanto a síntese à temperatura ambiente gera materiais com menor teor de alumínio na rede apesar de mantidas as mesmas relações teóricas no gel inicial para os dois métodos. O impedimento na incorporação dos cátions Al^{3+} na estrutura contribuiu para produzir aluminossilicatos mesoporosos melhor estruturados.

A análise do comportamento para difração de raios-X das amostras na troca iônica com $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ foi realizada após a realização dos teste catalíticos. Os difratogramas estão apresentados nas Figuras 11 e 12 e revelam a permanência da estrutura inicial dos catalisadores após a avaliação catalítica na reforma do n-octano. As condições reacionais não destruíram a estrutura mesoporosa dos catalisadores indicando resistência térmica destes materiais híbridos mesoporosos.

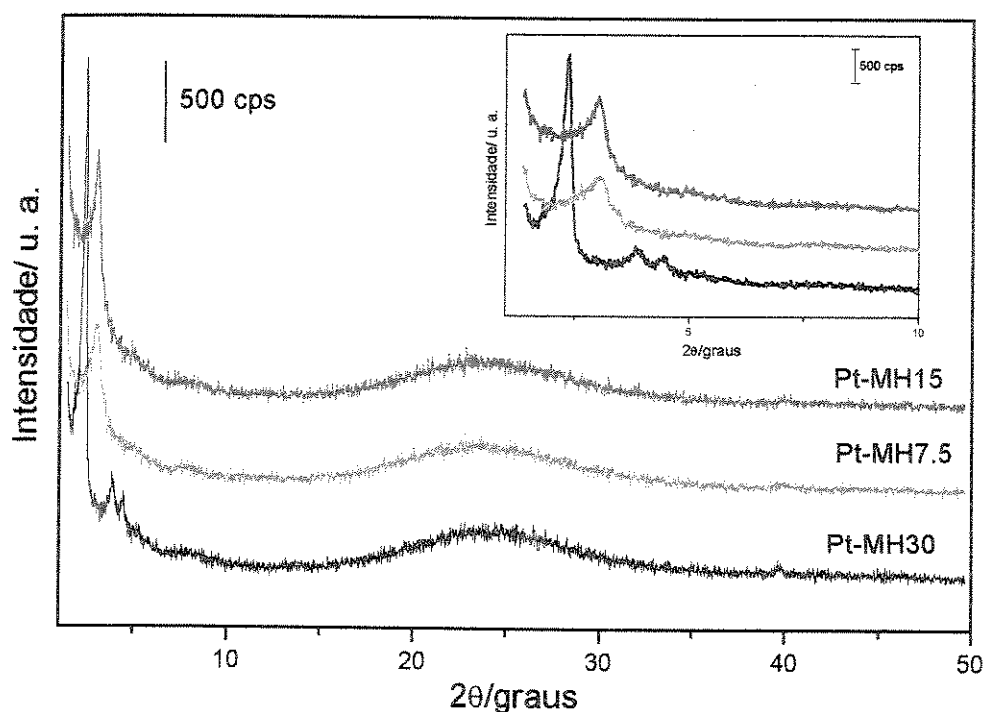


Figura 11: Difratogramas dos catalisadores preparados pelo tratamento hidrotérmico MH30, MH15 e MH7,5, após o teste catalítico. Eles estão ampliados no inserido.

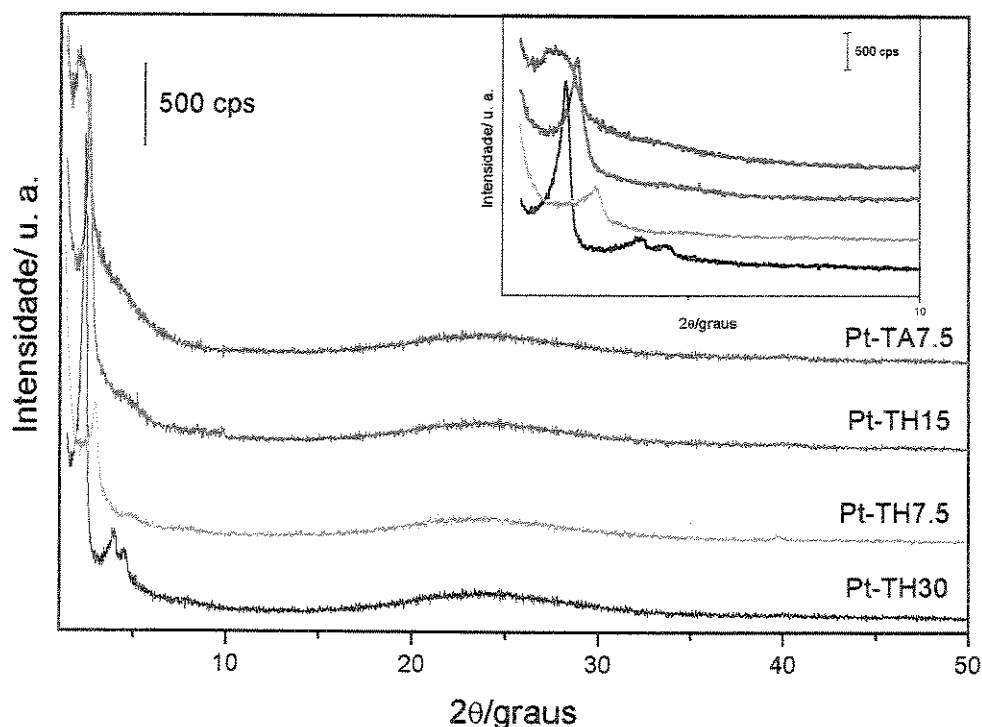


Figura 12: Difratomogramas dos catalisadores preparados pelos métodos hidrotérmico, TH30, TH15 e TH7,5, e à temperatura ambiente, TA7,5 após o teste catalítico. Eles estão ampliados no inserido

Uma das possíveis limitações que inviabilizavam a utilização de catalisadores preparados com MCM-41 como suporte catalítico na reforma do n-octano era a baixa resistência térmica destes materiais em condições operacionais de elevada temperatura. Os resultados de difração de raios-X mostram que tanto os aluminossilicatos, MCM-41, quanto os híbridos resistem à condição reacional imposta neste trabalho.

Os detalhes apresentados nas Figuras 11 e 12 referentes aos catalisadores usados mostram que permaneceram as difrações existentes nestes materiais antes da reação. Pode-se observar que nenhuma outra reflexão aparece em virtude da reação catalítica, comprovando a ausência de qualquer fase cristalográfica diferente que poderia surgir ou de alterações estruturais ou de formação de óxidos de platina. A formação de platina metálica não poderia ser detectada por difração de raios-X devido à pequena quantidade de metal incorporado nos catalisadores.

6.2. Absorção no infravermelho

Os espectros de absorção no infravermelho das amostras recém-sintetizadas, extraídas e calcinadas, obtidas pelos dois métodos e nas três razões molares Si/Al, apresentam bandas na região de $400\text{-}1300\text{cm}^{-1}$, características das vibrações fundamentais do tetraedro $[\text{SiO}_4]$ isolado, que também aparecem na sílica amorfa, e das ligações Si(Al)-O-Si dependentes da estrutura^{72,73}.

A Figura 13 mostra os espectros de absorção no infravermelho da amostra TH15 que é representativa dos materiais preparados pelo método hidrotérmico.

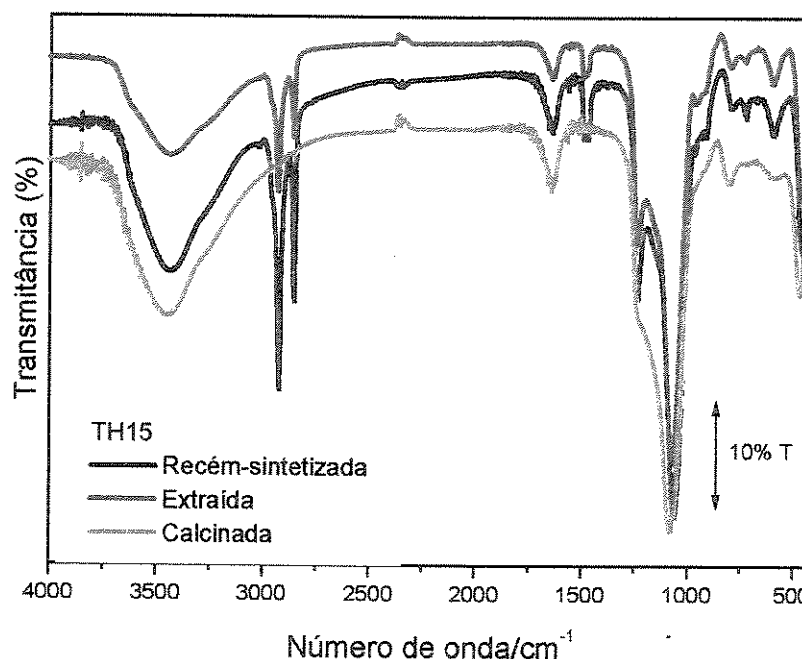


Figura 13: Espectro de absorção no infravermelho da amostra com razão molar Si/Al 15 preparada por método hidrotérmico recém-sintetizada, extraída e calcinada.

Na região de 1000 a 1250cm^{-1} há uma banda larga referente ao estiramento assimétrico de Si-O-Si⁷². Esta banda é composta de duas outras bandas, uma principal em 1050 cm^{-1} , e outra em 1220cm^{-1} que fica menos resolvida quando os materiais são calcinados porque a banda 1050cm^{-1} desloca-se na direção de maiores números de onda. A banda em torno de 800cm^{-1} refere-se ao estiramento simétrico da ligação Si-O-Si na rede. A vibração em 590cm^{-1} é atribuída ao octâmero cúbico na amostra recém-sintetizada e esta

banda vai diminuindo à medida que o cátion tetrametilamônio vai sendo eliminado e a estrutura, polimerizada. A deformação do modo de vibração da ligação Si-O é verificada em 490cm^{-1} .

A presença do direcionador, brometo de cetiltrimetilamônio, pode ser confirmada pelas bandas na região de $2850\text{--}2900\text{cm}^{-1}$ e 720cm^{-1} referentes aos estiramentos CH_2 e vibrações CH_2 e CH_3 na região de $1490\text{--}1480\text{cm}^{-1}$, no espectro das amostras recém-sintetizada e extraídas⁷⁴. Nos materiais calcinados estas bandas desaparecem, indicando que o direcionador foi completamente removido.

A Figura 14 apresenta os espectros de absorção no infravermelho das amostras calcinadas preparadas nas razões molares Si/Al 30 e 7,5 pelo método hidrotérmico e à temperatura ambiente.

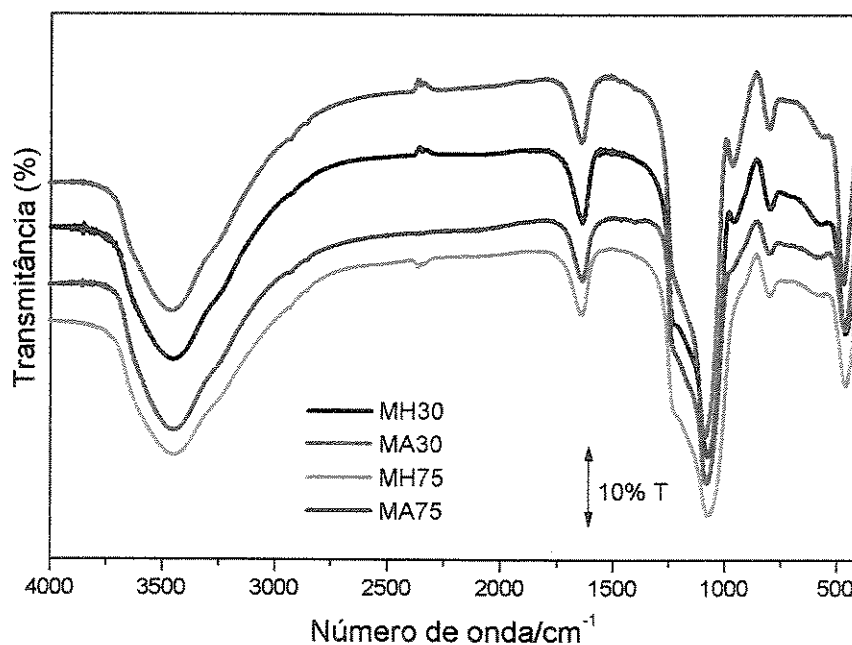


Figura 14: Espectro de absorção no infravermelho das amostras calcinadas com razão molar Si/Al 30 e 7,5 preparadas pelo método hidrotérmico, MH30 e MH7,5, e pelo método a temperatura ambiente, MA30 e MA7,5.

Os perfis são muito semelhantes, confirmando a similaridade de ordenação a pequenas distâncias. A melhor condensação estrutural, já indicada na difração de raios-X das amostras preparadas por tratamento hidrotérmico (Figuras 7 e 8), se revela na menor intensidade da banda 970cm^{-1} nas amostras com razão molar Si/Al 30. Esta banda refere-se ao grupo $\text{Si-O}^- \text{R}^+$, onde $\text{R}^+ = \text{H}^+$, e sua diminuição confirma a melhor condensação das paredes da peneira. No entanto, observa-se pelos espectros, Figura 14, que esta banda desaparece com o aumento do alumínio na rede, independente do método de preparação.

Os resultados de espectroscopia no infravermelho das amostras recristalizadas confirmam alterações depois da dispersão dos cátions TPA^+ nas paredes amorfas da MCM-41, Figura 15.

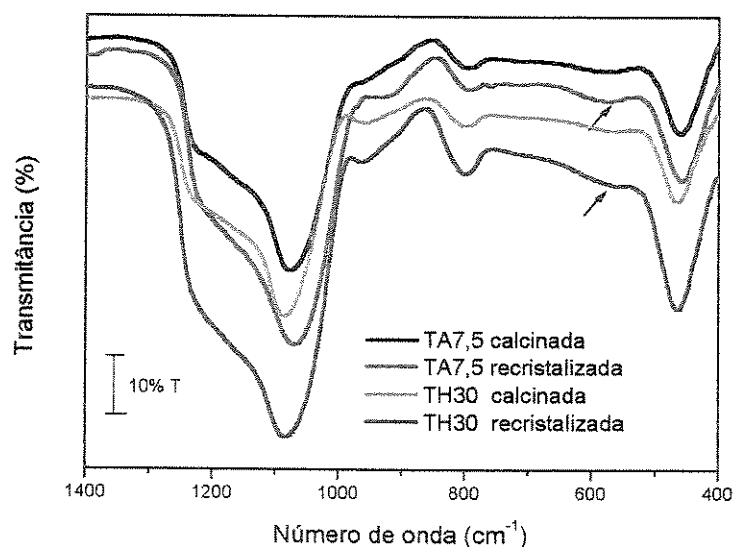


Figura 15: Espectros no infravermelho dos materiais híbridos MCM-41/ZSM-5 preparados pelos dois métodos, TA7,5 e TH30, calcinadas e recristalizadas.

Após a recristalização são gerados núcleos das espécies ZSM-5 sem que a estrutura cristalina desse zeólito se forme completamente, pois não são verificadas nos difratogramas de raios-X (Figuras 9 e 10) as difrações características deste zeólito. O crescimento dos núcleos é controlado pela elevada viscosidade do glicerol⁴⁸. Logo, não há nas paredes do material uma região cristalina tal como seria necessário para ser observada na difração de raios-X.

Apesar da difração não indicar a formação dos cristais da ZSM-5, a presença da nucleação deste zeólito pode ser confirmada em curtas distâncias pelos espectros de infravermelho na região em torno de 550 cm^{-1} . Esta é a região de vibração dos anéis duplos característicos dos zeólitos tipo ZSM-5 e observa-se que o ombro presente na amostra MCM-41 calcinada aumenta ligeiramente de intensidade quando a amostra é parcialmente recristalizada⁴⁸, Figura 15.

A Figura 16 apresenta um modelo para ilustrar a formação dos embriões na peneira molecular MCM-41.

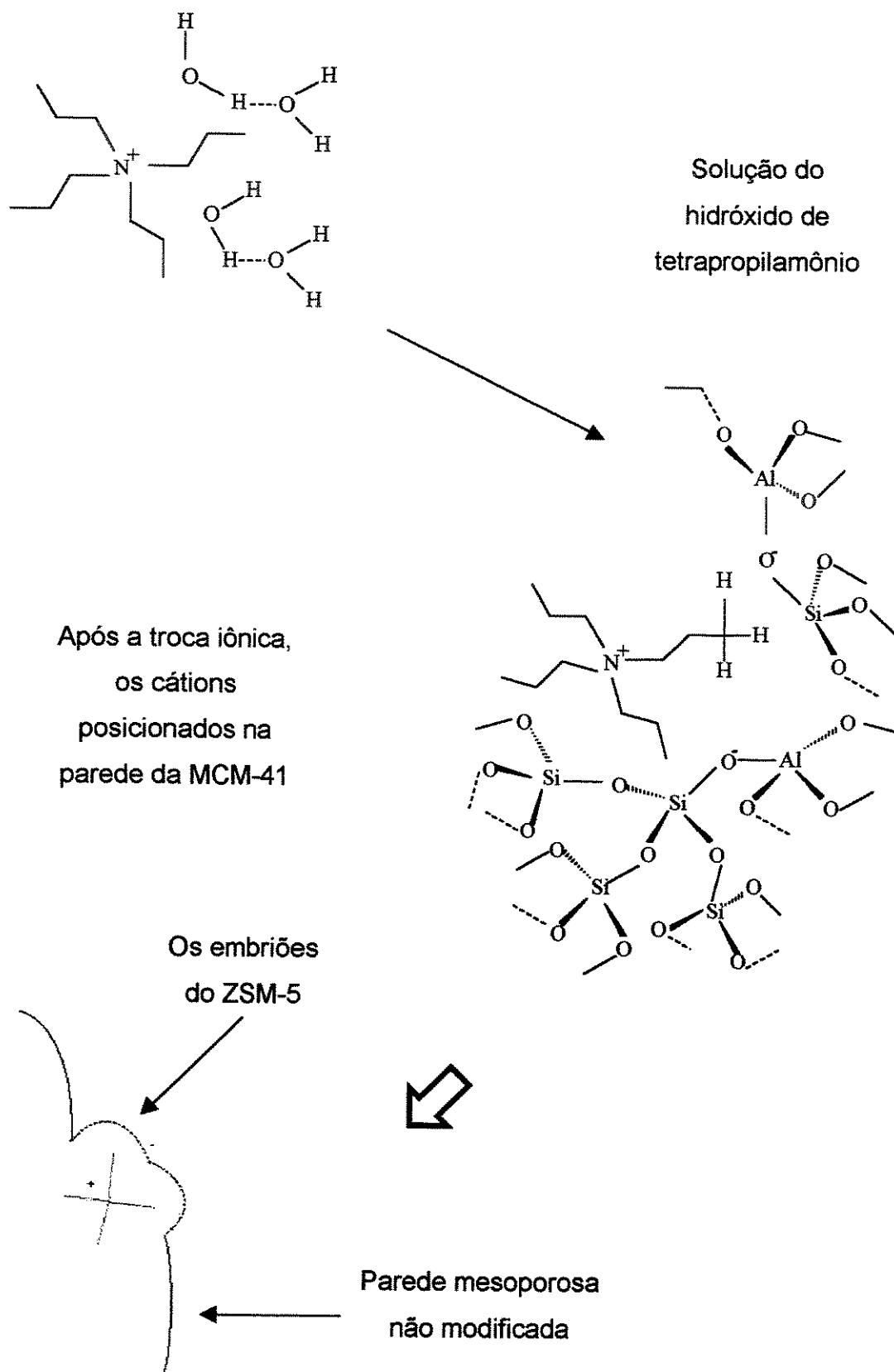


Figura 16: Formação dos embriões do ZSM-5

6.3. Ressonância magnética nuclear do ^{27}Al

Os espectros de ressonância magnética nuclear de ^{27}Al apresentados nas Figuras 17 e 18 mostram os sítios de alumínio da amostra MH30 calcinada e do híbrido TH30, respectivamente, e são representativos para todas as outras amostras independentes do método de preparação e da quantidade de alumínio na rede, para ilustrar o desaparecimento do alumínio octaédrico após a recristalização (os espectros para amostras MH15, TH15, MA7,5 e TA7,5 encontram-se no anexo 1). O pico compreendido no intervalo 50–55 ppm é atribuído ao único sítio de alumínio tetraedricamente⁷⁵ coordenado na rede, enquanto o pico com deslocamento em 0–5 ppm é relacionado ao alumínio octaédrico⁷⁵. O primeiro sítio é o de interesse para troca iônica e catálise ácida, mas após a calcinação a 723K para remoção do direcionador, alguns átomos de alumínio são expulsos da rede e ocupam os canais, coordenando-se octaedricamente a ligantes com água e oxigênio.

Os espectros das amostras recristalizadas apresentaram somente o deslocamento químico em 50–55 ppm, indicando apenas a presença de alumínio coordenado tetraedricamente, Figura 18. Na Figura 17 observa-se que o sinal em 0 ppm é fino, indicando uma espécie bem definida. A troca iônica com TPA^+ provavelmente elimina essa espécie extra-rede que, portanto, deve ter caráter catiônico. O espectro na Figura 18 ilustra a amostra TH30 mas representa o comportamento dos outros híbridos, confirmando a mudança dos átomos de alumínio em ambiente anisotrópico para posições isotrópicas após a recristalização com glicerol, como observado por Kloetstra e colaboradores⁴⁸.

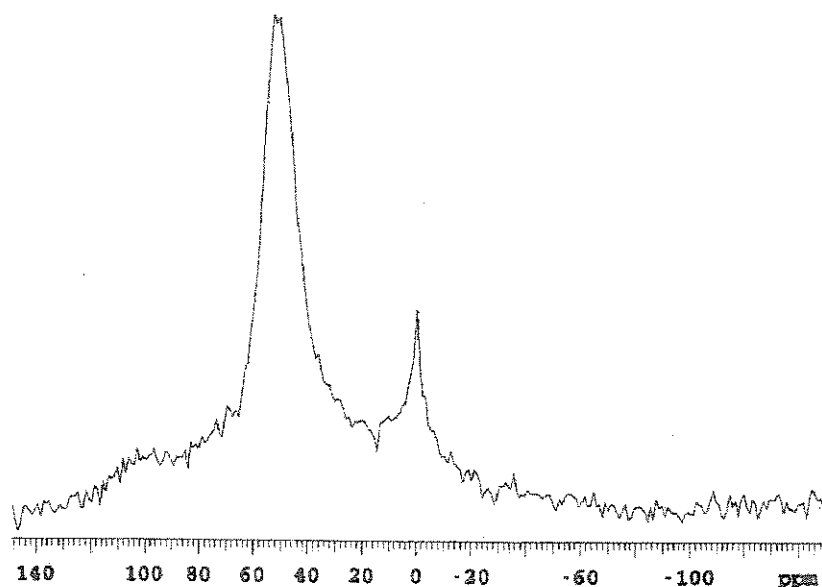


Figura 17: Espectro de ressonância magnética nuclear do ^{27}Al para amostra MH30 calcinada.

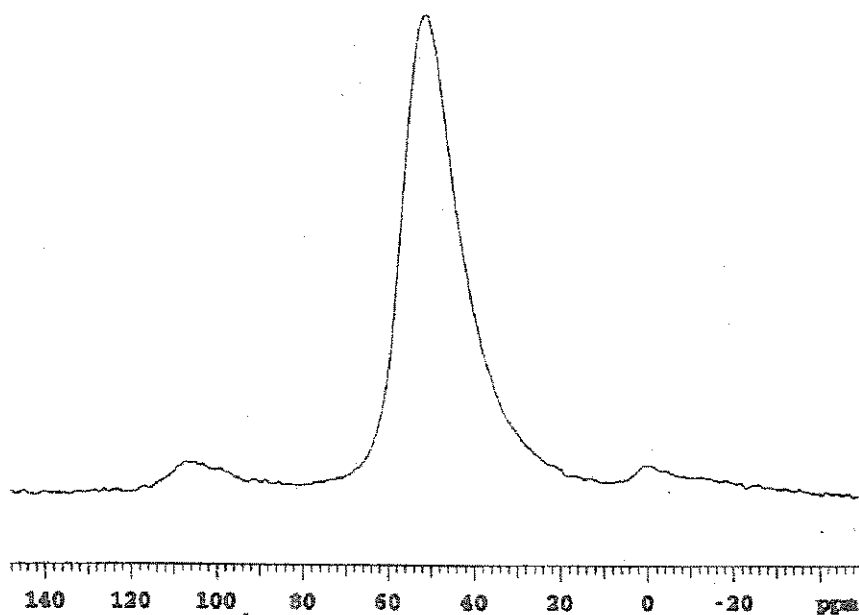


Figura 18: Espectro de ressonância magnética nuclear do ^{27}Al para amostra TH30

6.4. Análise termogravimétrica

Os resultados de análise termogravimétrica para os aluminossilicatos e híbridos sintetizados pelos diferentes métodos de preparação revelaram, de maneira geral, três estágios significativos na degradação da massa sob ar sintético: perda de água, decomposição do direcionador e combustão de resíduos carbonáceos^{12,74}.

- $T \leq 400\text{K}$: esta região compreende a perda de água.
- $400 \leq T \leq 700\text{K}$: nesta faixa de temperatura ocorre a decomposição do grupo amônio e quebra da cadeia carbônica ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}-$).
- $T \geq 700\text{K}$: acima desta temperatura os fragmentos do direcionador são eliminados.

A Figura 19 apresenta as derivadas dos termogramas dos aluminossilicatos preparados pelo método hidrotérmico nas três razões molares Si/Al.

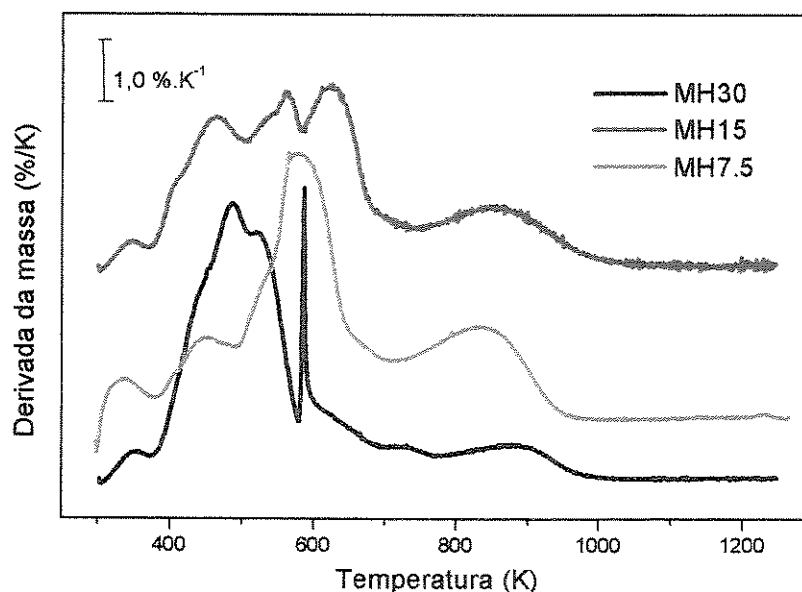


Figura 19: Derivadas dos termogramas dos aluminossilicatos preparados pelo método hidrotérmico nas três razões molares Si/Al 30, 15 e 7,5 obtidos sob ar sintético.

Observa-se que na etapa inicial todos os materiais perdem cerca de 3% de água da estrutura e verifica-se diferentes etapas na decomposição do direcionador sob ar sintético⁷⁴.

Uma grande quantidade do direcionador da amostra MH30 é eliminada em torno de 500K, o que não ocorre com MH15 que perde equivalentes quantidades de matéria nas temperaturas de 460, 560 e 630 K. A amostra MH7,5 elimina maior quantidade do orgânico em 600K. Este comportamento reflete a diferença de sítios ativos gerados na estrutura em função da quantidade de alumínio. Em temperaturas menores ocorre decomposição do orgânico associado ao grupo Si-O⁻, que são bases fortes e promovem a eliminação de Hoffman a baixas temperaturas gerando C₁₆H₃₂ e (CH₃)₃N como produtos⁷⁴. Com o aumento de alumínio, os sítios básicos diminuem e os sítios de Brønsted aumentam. Estes novos sítios formados requerem maiores temperaturas para completa eliminação do direcionador. O aumento na concentração de alumínio estrutural influencia na saída do direcionador pelo fato de aumentar o número de interações existentes no grupo ≡ Si-(O⁻ +CTA)-Al ≡, que são mais fortes do que as interações ≡ Si-O⁻ +CTA⁷¹.

A degradação do direcionador termina até a temperatura de 773K⁷⁴ pois os espectros de infravermelho das amostras calcinadas nesta temperatura não apresentam bandas características do CTABr, confirmando a eliminação do orgânico. No entanto, verifica-se ainda um sinal em todos os termogramas diferenciais em torno de 873K referente à perda de massa. Esta região corresponde a desidroxilação do retículo com liberação de água, Esquema 10:



Esquema 10: Desidroxilação do retículo

As derivadas dos termogramas das amostras sintetizadas à temperatura ambiente apresentam os mesmos estágios de decomposição do direcionador das amostras tratadas hidrotermicamente. A Figura 20 apresenta as derivadas dos termogramas da peneiras moleculares preparadas à temperatura ambiente nas razões molares Si/Al 30 e 7,5. A amostra MA15 tem perfil idêntico ao da amostra MA30.

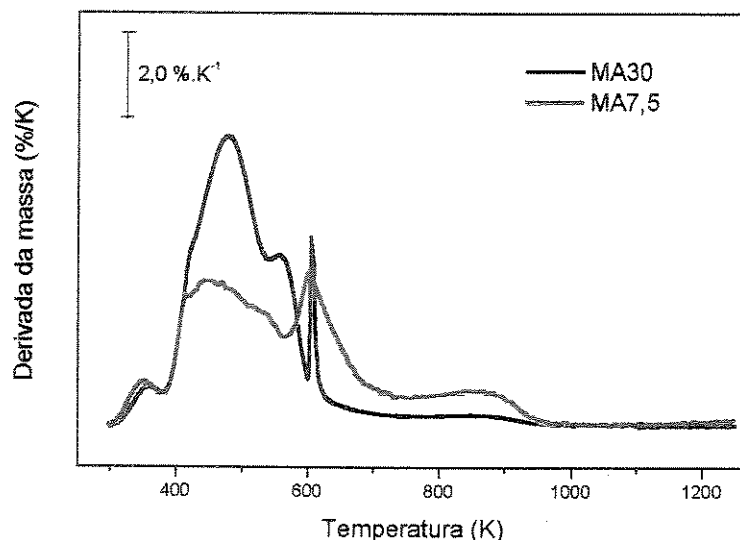


Figura 20: Derivadas dos termogramas dos aluminossilicatos preparados à temperatura ambiente nas razões molares Si/Al 30 e 7,5 sob ar sintético.

Estes materiais também possuem diferentes sítios de adsorção e revelam um aumento de sítios ácidos de Brönsted com o aumento do teor de alumínio⁷². A amostra MA7,5 preparada com razão molar Si/Al igual a 7,5 apresenta um pico mais alargado em 600K devido a saída de uma maior quantidade de CTA^+ dos grupos $\equiv \text{Si}-(\text{O}^- + \text{CTA})-\text{Al} \equiv$.

As curvas termogravimétricas para as amostras recristalizadas também foram obtidas. A Figura 21 apresenta os termogramas diferenciais das amostras preparadas pelo tratamento hidrotérmico nas três razões Si/Al. Os perfis dos termogramas diferenciais quando as amostras calcinadas são submetidas à troca iônica com TPA^+ apresentam perfis semelhantes, independentemente do teor de alumínio na estrutura e do método de síntese utilizado, Figura 21. O termograma obtido para TA7,5 é semelhante à curva de TH7,5. A quantidade de TPA^+ que foi trocado para todas as amostras sintetizadas pelo método hidrotérmico, independentemente da quantidade de alumínio, varia de 12 a 15%. Para amostra preparada à temperatura ambiente, este valor é de 16% com razão Si/Al 7,5.

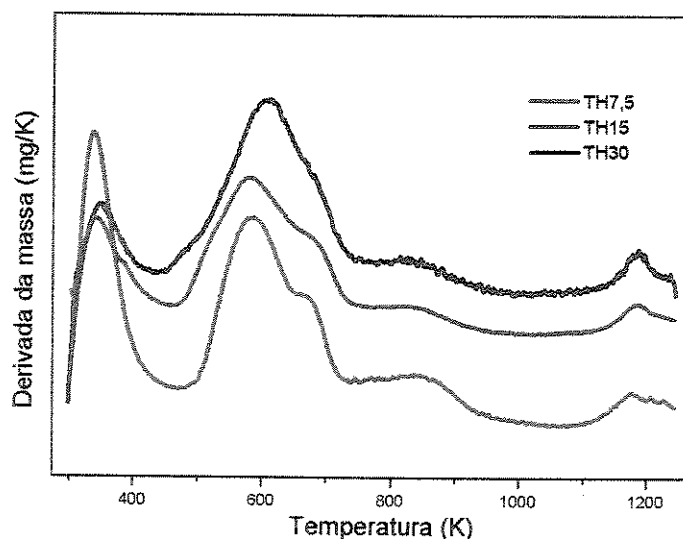


Figura 21: Derivada dos termogramas dos materiais híbridos MCM-41/ZSM-5 nas razões molares Si/Al 30, 15 e 7,5.

Pelos valores das razões atômicas carbono/nitrogênio calculadas dos dados experimentais de CHN, e calculando-se a razão molar TPA^+/Al , observa-se que para Si/Al=30, a razão molar TPA^+/Al é 1, no entanto, para as outras razões esta relação cai para 0,38 para Si/Al=15 e 0,31 para Si/Al=7,5. O aumento da quantidade de alumínio na estrutura não apresenta relação direta com o aumento da quantidade de TPA^+ trocado. Este comportamento é explicado considerando a estrutura dos materiais mesoporosos. Uma maior quantidade de alumínio na estrutura gera um maior número de sítios de troca, mas essas trocas acontecem na extremidade do tubo, saturando esta região e impedindo que as outras espécies TPA^+ tenham acesso aos sítios mais internos da MCM-41, isto é, ocorre um impedimento da difusão. Para amostra com razão molar Si/Al igual a 30 a troca é realizada de maneira um pouco mais uniforme porque não existe este bloqueio.

As curvas termogravimétricas para todas estas amostras encontram-se no anexo 2.

6.5. Adsorção de nitrogênio

As isotermas de adsorção foram obtidas para todos os aluminossilicatos, puros ou híbridos, cuja estrutura resistiu aos tratamentos pós-síntese. O método α_s foi aplicado a estas isotermas e suas propriedades texturais como volume de microporos e mesoporos, área superficial externa e área superficial total foram avaliadas⁷⁶. A figura 22 apresenta as isotermas para as estruturas matrizes preparadas pelo método hidrotérmico nas três razões molares Si/Al 30, 15 e 7,5.

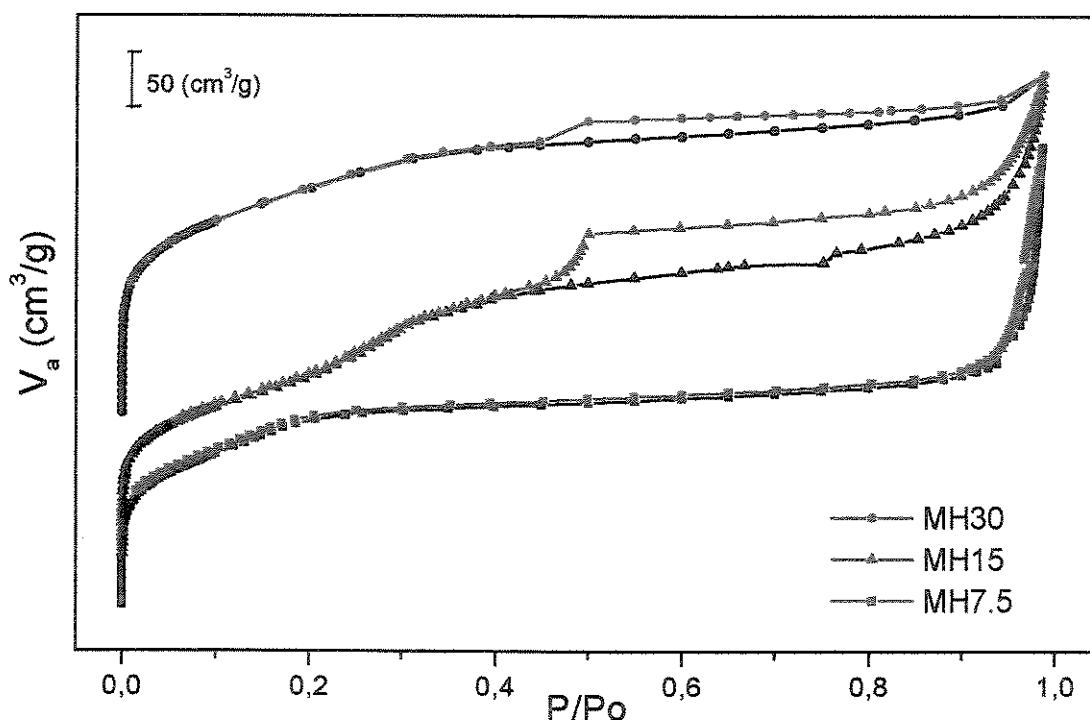


Figura 22: Isotermas de adsorção de nitrogênio das estruturas matrizes preparadas pelo método hidrotérmico nas três razões molares Si/Al 30, 15 e 7,5. A isoterma de cor preta representa o processo de adsorção e a isoterma de cor vermelha, o processo de dessorção.

Os perfis das curvas se assemelham ao Tipo IV da classificação das isotermas propostas por Brunauer⁷⁷. Essas isotermas são típicas de materiais mesoporosos MCM41 quando se utiliza o nitrogênio como adsorbato: o processo inicial de adsorção ocorre em

monocamada a baixas pressões, seguida de adsorção em multicamadas com o aparecimento do ponto de inflexão a partir de P/P_0 igual a 0,3⁷⁸. Neste ponto, a quantidade de gás adsorvido aumenta abruptamente com pequena variação de pressão devido à condensação das moléculas do adsorbato abaixo de sua pressão de vapor em mesoporos primários. Quando o adsorbato no estado líquido preenche todos mesoporos primários a inclinação da curva diminui e forma-se um patamar tendendo a horizontal associado à adsorção em multicamadas na superfície externa do sólido⁶. Acima de P/P_0 igual a 0,9 as curvas se tornam assintóticas, comportamento característico de condensação capilar em mesoporos secundários⁷⁷.

As isotermas das estruturas matrizes se assemelham na região de pressões relativas entre P/P_0 0,001-0,1, típica região de adsorção em microporos⁷⁸, Figura 22. Com o aumento da pressão, os poros maiores começam a ser preenchidos e o ponto de inflexão referente à condensação capilar é observado com nitidez apenas para MH15. Nas outras isotermas, MH30 e MH7.5, a inclinação é discreta indicando a diversidade no tamanho de mesoporos nestas peneiras. A inclinação da curva na região de condensação capilar reflete a distribuição do tamanho de poros: quanto mais suave for a inclinação, maior heterogeneidade de dimensões de poros da amostra⁷⁹.

Os resultados obtidos pela adsorção de nitrogênio indicam que os aluminossilicatos precursores têm baixo grau de ordenamento estrutural quando comparados ao perfil típico da isoterma da peneira mesoporosa MCM-41, o que concorda com os resultados de difração de raios X na Figura 5. As isotermas revelam a existência de uma grande quantidade de material amorfo com presença de poros com tamanho variados, desde microporos a macroporos.

Várias são as formas do *loop* de histerese que, entretanto, podem ser classificados em quatro tipos: H1, H2, H3 e H4⁸⁰. Esta diversidade está relacionada não apenas com o fenômeno de condensação capilar mas também a outros fatores que afetam o mecanismo de adsorção, como por exemplo as diversas alterações estruturais sofridas pelo adsorvente⁸¹. Apesar das muitas explicações controversas na literatura⁶, estas formas de *loop* de histerese

têm sido utilizadas para agrupar determinadas estruturas porosas específicas. Neste trabalho, as estruturas matrizes MCM-41 têm histerese semelhante ao tipo H4, considerado incomum para estes materiais mas que indicam presença de defeitos estruturais na organização dos canais hexagonais⁸².

A tabela 4 mostra os parâmetros estruturais, volume de microporos (V_{mi}), área superficial total (S_t), volume de mesoporos primários (V_p), área superficial externa (S_{ex}) e área de mesoporos primários (S_p), calculados pelo método α_s , ver anexo, e área superficial calculada pelo método BET (*Brunauer-Emmett-Teller*).

Tabela 4: Parâmetros estruturais das amostras MH30, MH15 e MH7,5:

	MH30	MH15	MH7,5
Volume de microporos, V_{mi} , (cm^3/g)	0,032	0,020	0,012
Área superficial total, S_t , (m^2/g)	658	498	518
Volume mesoporos primários, V_p , (cm^3/g)	0,30	0,27	0,22
Área superficial externa, S_{ex} , (m^2/g)	80	148	78
Área de mesoporos primários, S_p , (m^2/g)	578	350	440
Área total BET, S_{BET} , (m^2/g)	680	578	590
Espessura parede poro (nm)	3,0	1,0	1,5

Os valores de área superficial específica calculados pelo método BET estão abaixo daqueles relatados na literatura para a MCM-41 ($700\text{m}^2/\text{g}$)¹² e são maiores do que aqueles calculados pelo método α_s . O valor superestimado calculado pelo BET mostra a influência do método de cálculo, o que é já conhecido por esse formalismo⁷⁶. Observa-se também uma diminuição da área total quando aumenta a quantidade de alumínio, não sendo esta a única razão para explicar o menor valor da MH15. Esta amostra apresenta muito material amorfo na sua estrutura como indica a sua grande área superficial externa, área de macroporos e mesoporos secundários⁷⁶, representando 30% da área total. As amostras MH30 e MH7,5 têm valores de área externa no limite de 15%, o que é aceitável para definir uma melhor qualidade estrutural da MCM-41⁷⁹, ver Figura 5.

Os volumes de mesoporos, V_p , calculados pelo método α_s diminuem à medida que aumenta a quantidade de alumínio na rede, e estes valores são menores do que o relatado na literatura para MCM-41 ($0,60 \text{ cm}^3/\text{g}$)⁷⁹. Este comportamento confirma o baixo grau de organização obtidos para aluminossilicatos com razão molar Si/Al < 30.

A presença de microporos foi verificada nos aluminossilicatos em todas as razões molares Si/Al, Tabela 4. Estes microporos resultaram da própria síntese hidrotérmica que gera defeitos nos pontos de conectividade dos poros para formação do arranjo hexagonal^{76,79} e estes são preenchidos pelas moléculas de nitrogênio. O aumento no teor de alumínio não favorece a formação destes microporos como observado pela menor quantidade na amostra MH7,5: quanto maior alumínio na rede, menor a quantidade de microporos. A espessura da parede dos poros foi calculada a partir das distâncias interplanares obtidas pela difração de raios X e volume de mesoporos primários calculados pelo método α_s ⁷⁹, ver anexo 3. Os valores calculados para as amostras MH15 e MH7,5 estão próximos da espessura típica de uma peneira MCM-41, diferente da MH30 com espessura de 3,0nm. Este valor pode estar refletindo a presença de material lamelar identificado pela difração de raios X.

As isotermas dos materiais híbridos, Figura 23, são do mesmo tipo das obtidas para as estruturas matrizes mas exibem alterações no processo de adsorção nos mesoporos primários e secundários decorrentes das alterações estruturais promovidas pela recristalização. As curvas na região de condensação capilar são mais íngremes, identificando nitidamente o preenchimento dos mesoporos primários. Os pontos de inflexão se iniciam em diferentes pressões relativas sendo P/P_o igual a 0,3 para TH30, próximo do valor relatado para materiais mesoporosos ($P/P_o = 0,4$)⁷⁸, mas para os híbridos TH15 e TH7,5 os pontos de inflexão são deslocados para menores valores de pressão relativa de acordo com seus tamanhos de poros, Tabela 6. Tal situação confirma o fenômeno da condensação capilar em maiores pressões relativas quando se aumenta o tamanho de poro^{6,81}.

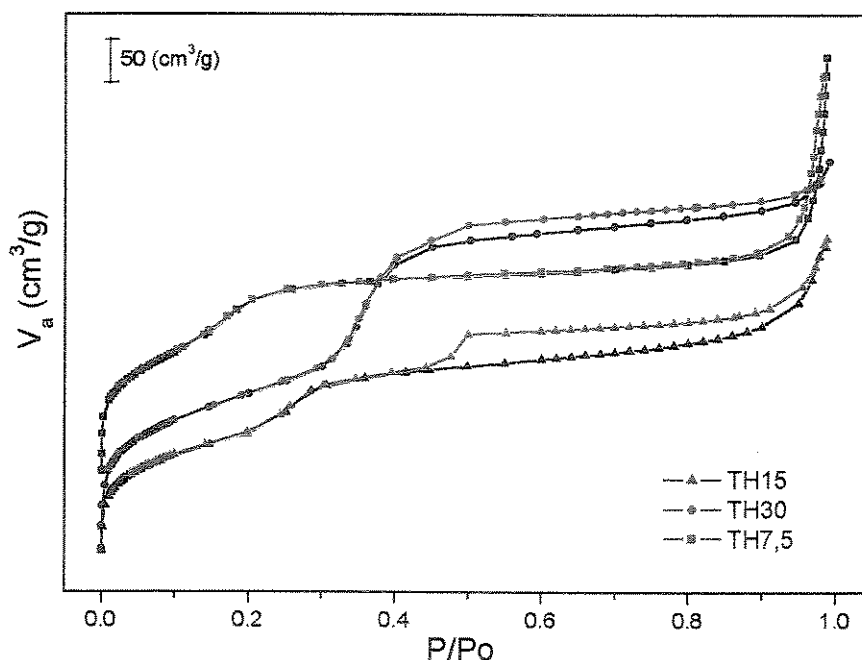


Figura 23: Isothermas de adsorção de nitrogênio dos híbridos preparados pelo método hidrotérmico nas três razões Si/Al iguais a 30, 15 e 7,5. A isoterma de cor preta representa o processo de adsorção e a isoterma de cor vermelha, o processo de dessorção.

Os parâmetros estruturais dos híbridos nas três razões Si/Al também calculados pelo método α_s estão na Tabela 5:

Tabela 5: Parâmetros estruturais das amostras TH30, TH15 e TH7,5:

	TH30	TH15	TH7,5
Volume de microporos, V_{mi} , (cm^3/g)	0,018	0,015	0,020
Área superficial total, S_t , (m^2/g)	721	543	612
Volume mesoporos primários, V_P , (cm^3/g)	0,50	0,28	0,33
Área superficial externa, S_{ex} , (m^2/g)	177	159	84
Área de mesoporos primários, S_P , (m^2/g)	544	384	528
Área BET, S_{BET} , (m^2/g)	651	595	717
Espessura parede poro (nm)	0,7	0,8	1,0

Alguns parâmetros estruturais tais como volume de mesoporos primários e área superficial de mesoporos, confirmam a reorganização estrutural sofrida por estas amostras após o processo de recristalização como foi comentado anteriormente diretamente das observações das isotermas de adsorção. As áreas superficiais calculadas tanto pelo método BET quanto pelo método α_s dos híbridos aumentaram nitidamente em relação aos materiais precursores. A área externa pouco modificou para TH15 e TH7,5 quando comparados com os precursores mas sofreu um aumento significativo na amostra com razão molar Si/Al 30. A área superficial externa do TH30 ainda é menor que 30% da área total e, em concordância com o aumento da área específica total, não é indicativa da presença de material amorfo.

O volume de mesoporos, parâmetro crítico para sólidos mesoporos, também aumentou para todas as amostras após a recristalização, indicando que no tratamento pós-síntese ocorreu a eliminação de material amorfo e desbloqueio dos poros, permitindo que a condensação capilar seja verificada mais nitidamente no ramo da isoterma. Os processos de troca iônica e recristalização favoreceram a eliminação de material desordenado pela hidrólise das ligações Si-O-Si, não degradando as ligações dos mesoporos primários nem as ligações Si-O-Al, que são mais resistentes a este ataque.

No processo de recristalização em que o material desordenado que contribui para aumentar a microporosidade é parcialmente eliminado, ao mesmo tempo ocorre a formação das espécies embrionárias da ZSM-5 que geram novos microporos. Logo, os híbridos em relação aos precursores possuem menor quantidade de microporos mas estes são decorrentes de uma relação entre eliminação de material desordenado e produção de microporos referente ao zeólito ZSM-5. Entre os materiais híbridos, Tabela 6, verifica-se um aumento no volume de microporos correspondente ao aumento do teor de alumínio. Exceção para TH15 que apresentou menor volume de microporos em relação a TH7,5. As amostras com maior quantidade de sítios de troca gerados pelo alumínio deve promover uma maior eficiência na formação dos embriões da ZSM-5, no entanto, este processo é comprometido se a estrutura do material tem elevado grau de desordem, como ocorre na TH15.

Os aluminossilicatos precursores e híbridos sintetizados à temperatura ambiente também apresentam suas isotermas características do tipo IV. Estes materiais preparados com tetraetilortossilicato, TEOS, como única fonte de silício, tiveram suas estruturas comprometidas pelo curto tempo de cristalização, exibindo assim, baixa resistência térmica. Apenas o sólido com razão molar Si/Al 7,5 manteve os poros cilíndricos após a extração e calcinação, mas a cada novo tratamento pós-síntese sua organização é alterada, como demonstrado pelas isotermas na Figura 24.

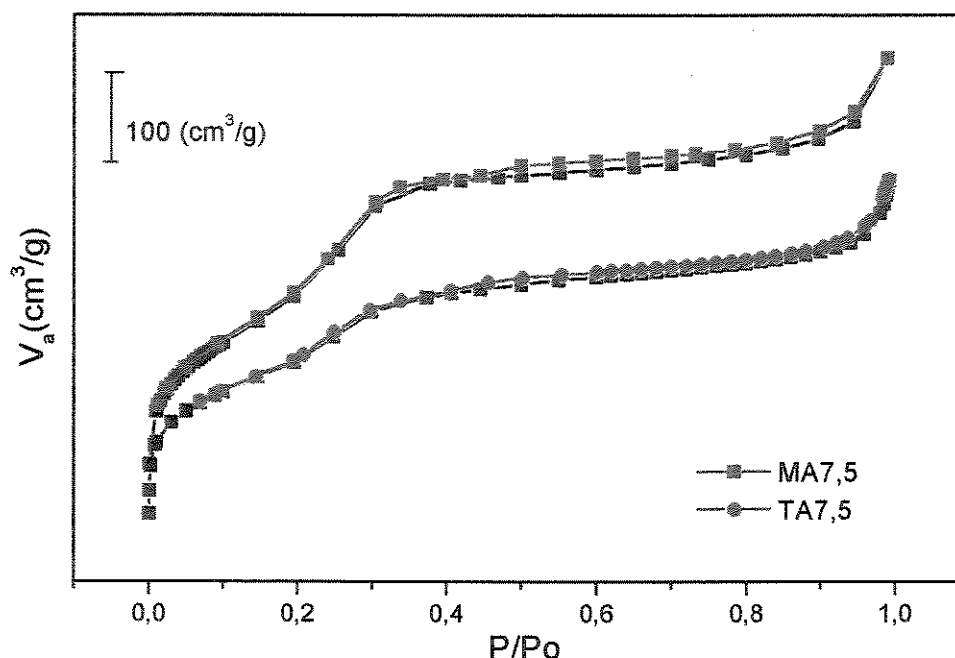


Figura 24: Isotermas de adsorção de nitrogênio da estrutura matriz (MA7,5) e do híbrido (TA7,5) preparadas à temperatura ambiente na razão molar Si/Al 7,5. A isoterma de cor preta representa o processo de adsorção e a isoterma de cor vermelha, o processo de dessorção.

Diferente das amostras preparadas pelo método hidrotérmico, o híbrido TA7,5 sofreu uma redução no grau de organização da sua estrutura após a recristalização. Este efeito também pode ser verificado pelos parâmetros estruturais calculados pelo método α_s , exibidos na Tabela 6:

Tabela 6: Parâmetros estruturais das amostras MA7,5 e TA7,5:

	MA7,5	TA7,5
Volume de microporos, V_{mi} , (cm^3/g)	0,02	0,01
Área superficial total, S_t , (m^2/g)	883	676
Volume mesoporos primários, V_p , (cm^3/g)	0,55	0,39
Área superficial externa, S_{ex} , (m^2/g)	139	109
Área de mesoporos primários, S_p , (m^2/g)	744	568
Espessura parede poro	1,7	1,9

Após a recristalização, este material preparado à temperatura ambiente teve sua área superficial total diminuída, mas ainda manteve um elevado valor na faixa daqueles obtidos pelos híbridos preparados hidrotermicamente. O valor de área superficial externa não atingiu 30%, o que indica a ausência de material amorfo, mas a baixa organização é verificada nitidamente na análise da isoterma.

A isoterma do híbrido TA7,5 tem a inclinação na região de condensação capilar diminuída após o tratamento, o que representa uma diminuição na uniformidade dos tamanhos de poros e conseqüente perda estrutural. Isto se confirma quando se observa a diminuição no tamanho de poros: de $0,55\text{cm}^3/\text{g}$ na matriz inicial para um valor muito abaixo, $0,39\text{cm}^3/\text{g}$, no material recristalizado. O reflexo desta perda também se observa na diminuição da área de mesoporos primários.

O volume de microporos diminuiu após a recristalização, confirmando o efeito da estrutura no processo de formação dos embriões da ZSM-5. A maior quantidade de alumínio na rede, inclusive se comparado com os materiais preparados pelo método hidrotérmico, Tabela 3, no caso da amostra preparada à temperatura ambiente não garantiu a eficiência do processo de recristalização.

A resistência dos materiais mesoporosos pode ser estimada pela espessura das paredes dos seus poros, no entanto, para MA7,5 esta observação não se confirmou. Mesmo a espessura sendo mantida após o tratamento pós-síntese, a estrutura apresentou baixa resistência.

Apesar da recristalização não contribuir para reorganização da estrutura na amostra sintetizada à temperatura ambiente, muitas características foram mantidas, permitindo a sua posterior aplicação em reações catalíticas. Os elevados valores de área superficial específica total e área de mesoporos elevados são propriedades requeridas para produzir catalisadores com elevada dispersão metálica.

A influência dos processos de calcinação e recristalização sobre o tamanho de poros dos materiais híbridos MCM-41/ZSM-5 pode ser avaliada pela combinação dos dados obtidos nos difratogramas de raios-X, isto é, d e a_o , e nas isotermas de adsorção de nitrogênio, W_d , tal como mostrado na Tabela 7:

Tabela 7: Distância entre centros de poros nas amostras sintetizadas pelo método hidrotérmico nas três razões molares Si/Al 30, 15 e 7,5, e amostra sintetizada à temperatura ambiente na razão molar Si/Al 7,5, calcinadas e recristalizadas, e diâmetro de poro destas amostras.

Amostras (método/razão Si/Al)	Distância interporos (nm)		Diâmetro de poro(nm)*	
	Calcinação	Recristalizada	Calcinação	Recristalizada
Hidrotérmico/30	4,4	3,8	1,4	3,1
Hidrotérmico/15	3,5	3,2	2,5	2,4
Hidrotérmico/7,5	3,0	3,0	1,5	2,0
Ambiente/7,5	4,0	4,0	2,3	2,1

*Calculado por $W_d = a_o - b$, Anexo 3.

Com a reorganização das paredes da MCM-41 após a recristalização, observamos um aumento no tamanho de poro destes materiais sintetizados pelo método hidrotérmico exceto para o caso da amostra menos organizada, a MH15/TH15. O mesmo ocorre para amostra sintetizada à temperatura ambiente, o diâmetro de poro continua praticamente o mesmo, confirmando que a preparação do híbrido não contribuiu para reestruturação do material. Observa-se também que o diâmetro de poro diminuiu com o aumento de alumínio na rede para os híbridos preparados hidrotermicamente.

6.6. Caracterização da fase metálica

A impregnação da fase metálica foi realizada por troca iônica das espécies $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ em meio aquoso nos suportes MCM-41 e MCM-41/ZSM-5 à temperatura ambiente e pressão atmosférica. A concentração da solução de troca, $1,05 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, foi calculada para obtenção de um material com 1% de platina. Os resultados da análise elementar da platina por fluorescência de raios-X e quimissorção de hidrogênio estão dispostos na Tabela 8:

Tabela 8: Análise elementar da platina por fluorescência de raios-X e dispersão metálica por quimissorção de hidrogênio.

Catalisadores	Quantidade de platina ^a (%)	Dispersão metálica ^b (%)
Pt-MH7,5	0,28	35
Pt-MH15	0,22	32
Pt-MH30	0,27	22
Pt-MA7,5	0,46	33
Pt-TH7,5	0,12	76
Pt-TH15	0,33	16
Pt-TH30	0,21	50
Pt-TA7,5	0,47	34

^aQuantidade de platina obtida das medidas de fluorescência de raios-X.

^bDispersão calculada pelos dados de quimissorção de hidrogênio.

O método de troca iônica utilizada neste trabalho para incorporação da platina nos suportes MCM-41 e híbridos não permitiu ultrapassar o limite de 0,5% de inclusão do metal. O máximo conseguido para estes materiais foi de 0,46% no Pt-MA7,5 e 0,47% para Pt-TA7,5. A troca foi menos efetiva para Pt-TH7,5, que manteve apenas 0,12% na sua estrutura. Não se observa uma relação direta entre a quantidade de platina trocada e a relação molar Si/Al destas amostras; de fato, o Pt-TA7,5, com menor quantidade de

alumínio na rede do que Pt-TH7,5, pelos dados de análise elementar, tem maior conteúdo de platina. Portanto a incorporação da platina por este método parece não estar apenas vinculada à distribuição dos sítios de troca, dever estar ocorrendo uma relação entre a estrutura do suporte e o impedimento espacial causado pelas primeiras espécies trocadas, como sugerido no processo de troca iônica do TPAOH.

Alterações nas variáveis experimentais dos processos de incorporação da platina nos canais da MCM-41 e do híbrido MCM-41/ZSM-5 tais como natureza do precursor do metal, concentração da solução de troca, técnicas de impregnação e tempo de troca podem otimizar o processo sem comprometer a estrutura mesoporosa do catalisador⁶⁸, no entanto, as condições empregadas neste trabalho foram suficientes para produção de catalisadores com teores próximos dos existentes nos catalisadores comerciais, isto é 0,3% de platina.

Os átomos de platina incorporados no suporte não estão totalmente disponíveis como sítios ativos conforme indicam as medidas de dispersão metálica. A melhor dispersão foi obtida sobre o Pt-TH7,5 com 76%, enquanto o Pt-TH15 apresentou 16%. Isto revela a baixa eficiência deste método de impregnação ou tratamento de pós-impregnação para dispersar a fase metálica uniformemente sobre o suporte, como o requerido para catalisadores comerciais empregados na reforma de nafta.

A baixa dispersão assim como a não inclusão de maior quantidade de platina deve estar diretamente relacionada ao tempo de troca iônica das espécies $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$. Em catalisadores de alumina, os suportes comerciais, utiliza-se em média 4h de impregnação ou troca iônica para garantir que todo os sítios metálicos sejam dispersos uniformemente na superfície do sólido⁵⁹. Nas primeiras duas horas de troca pode-se apenas garantir que toda a platina já impregnou na alumina, mas as duas horas seguintes promovem a difusão destas espécies e assim sua melhor dispersão. Na síntese da Pt-MCM-41 realizada por Yao e colaboradores⁶⁸, este tempo também foi de 4h para o precursor nitrato de tetraminplatina.

De uma maneira geral, os híbridos favorecem a dispersão dos sítios metálicos. Considerando o Pt-TH30, observa-se uma dispersão de 50%, duas vezes maior do que o

obtido para a MCM-41 original. O efeito inverso ocorre nas amostras Pt-MH15 e Pt-TH15 onde a dispersão é reduzida à metade no suporte híbrido. A dispersão do metal está diretamente relacionada com a estrutura³¹ e de fato, a diferença de comportamento observado das amostras preparadas pelo método hidrotérmico nas razões molares Si/Al iguais a 30 e 15 é consequência da estrutura do híbrido. De acordo com seus parâmetros estruturais obtidos pela adsorção de nitrogênio, o híbrido TH30 é caracterizado por melhor distribuição de mesoporos do que o híbrido TH15, o que garante a este material uma dispersão metálica mais uniforme.

Além do fator estrutural, a maior quantidade de platina incorporada pelo Pt-TH15 não facilitou a dispersão e ainda deve ter contribuído para formação de grandes *clusters* de platina. Quanto menor a dispersão metálica, maiores os tamanhos das partículas dispersas sobre o sólido⁸³.

Para as amostras Pt-MH7,5 e Pt-TH7,5, o híbrido também favoreceu a dispersão da platina, no entanto deve-se considerar que o teor do metal é significativamente menor entre todos os catalisadores, 0,12% de platina. A distribuição de uma menor quantidade do metal foi favorecida em uma elevada área superficial específica. Os catalisadores Pt-MA7,5 e Pt-TA7,5 praticamente tiveram a mesma dispersão e o mesmo conteúdo de platina. Estas amostras perderam seu arranjo hexagonal após os tratamentos pós-síntese e mantiveram apenas os tubos cilíndricos.

A análise de como o híbrido pode favorecer a dispersão de sítios metálicos ativos nos catalisadores de reforma de nafta fica restrita ao material preparado pelo método hidrotérmico na razão molar Si/Al igual a 30. Os outros materiais tiveram a produção dos híbridos comprometida pela qualidade do aluminossilicato precursor em função da razão molar Si/Al e do método de preparação.

6.7. Atividade catalítica

6.7.1. Isomerização do n-pentano

A reação de isomerização de alcanos é considerada uma reação modelo para avaliação de sítios ácidos^{2,84} porque a densidade dos sítios ácidos define a seletividade da reação na produção do iso-alcano. Quatro catalisadores foram testados na isomerização do n-pentano para identificar a diferença de acidez entre eles: Pt-TA7,5, Pt-MA7,5, Pt-TH30 e PtMH30. Os catalisadores PtTA7,5 e Pt-MA7,5 foram os únicos entre os materiais preparados à temperatura ambiente que mantiveram a estrutura após os tratamentos pós-síntese, e os Pt-MH30 e Pt-TH30 são os catalisadores que apresentam a estrutura do suporte melhor definida após a recristalização. As Figuras 25 e 26 apresentam a conversão e seletividade ao iso-pentano destes materiais.

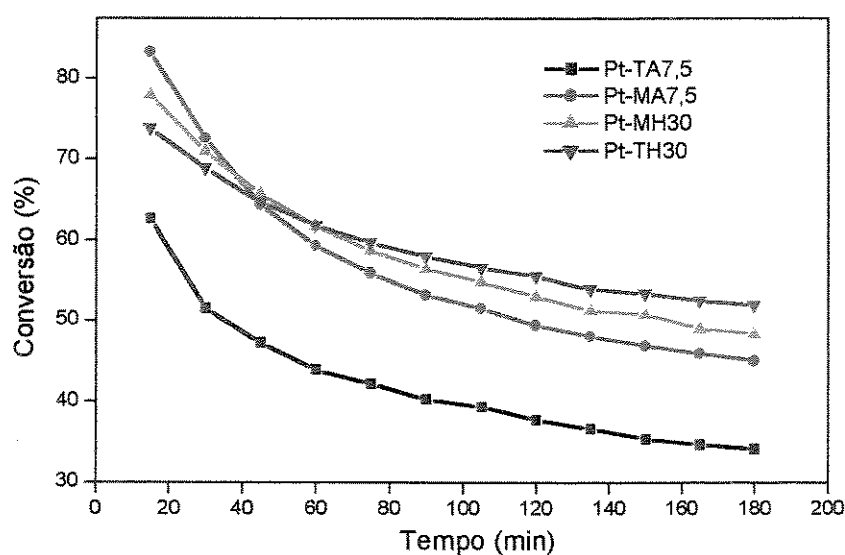


Figura 25: Conversão do n-pentano sobre Pt-MA7,5 (aluminossilicato) e Pt-TA7,5 (híbrido), método de preparação à temperatura ambiente, Si/Al=7,5 e Pt-MH30 (aluminossilicato) e Pt-TH30 (híbrido), método hidrotérmico de síntese, Si/Al=30. As linhas são somente guia para os olhos.

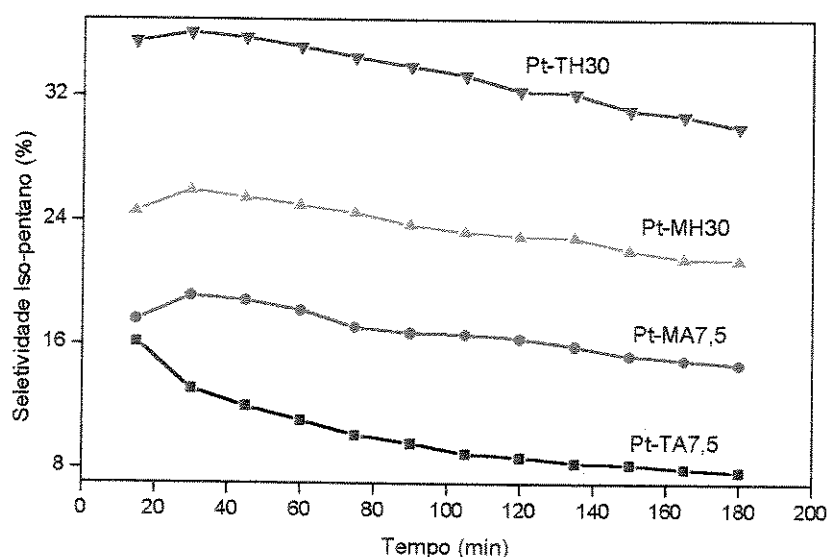


Figura 26: Seletividade para iso-pentano sobre Pt-MA7,5 (aluminossilicato) e Pt-TA7,5 (híbrido), método de preparação à temperatura ambiente, Si/Al=7,5 e Pt-MH30 (aluminossilicato) e Pt-TH30 (híbrido), método hidrotérmico de síntese, Si/Al=30. As linhas são somente guia para os olhos.

Os materiais são ativos na isomerização do n-pentano chegando a converter 83% do alceno quando a reação ocorre sobre o Pt-MA7,5. Este elevado valor não se reproduz para todas as amostras; os valores de conversão dos catalisadores Pt-MH30 e Pt-TH30 ficaram próximos, 78% e 74% respectivamente, e o Pt-TA7,5 apresentou pior desempenho, com 63% no início do processo. Após 135 min, os catalisadores atingem conversões ainda menores devido à desativação que sofrem ao longo da reação, possivelmente por deposição de coque sobre seus sítios ativos. Esta deposição pode estar ocorrendo de duas maneiras: os sítios metálicos responsáveis pela hidro/desidrogenação podem estar preferivelmente alojados nos núcleos do ZSM-5, que tem microporos médios. Estes são possivelmente bloqueados por coque e assim, não devem estar completamente acessíveis. Portanto a reação forma sempre mais coque derivado do hidrocraqueamento o que acaba por desativar o catalisador. Um segundo efeito causador da diminuição da atividade é uma sinterização acentuada da platina eliminando quase completamente a área superficial do metal, desta forma, a taxa de reação de hidro/desidrogenação diminui, favorecendo a formação de coque. Para confirmar estas possibilidades de desativação seriam necessárias medidas de

adsorção de nitrogênio e microscopia eletrônica de varredura por backscattering para observar a variação da dispersão do metal no catalisador usado.

O híbrido MCM-41/ZSM-5 preparado a partir da MCM-41 que passou por tratamento hidrotérmico, Pt-TH30, é mais seletivo ao iso-pentano. Este comportamento confirma que a recristalização gera materiais híbridos mais ácidos do que os precursores melhorando suas atividades em reações de isomerização.

Comparando os catalisadores Pt-MA7,5 e Pt-TA7,5 observa-se que o híbrido não assume valores de seletividade para o iso-pentano melhores do que o aluminossilicato, o que seria um indicativo de maior acidez.

O material híbrido deveria apresentar maior acidez já que foi preparado com espécies embrionárias da ZSM-5, o que altera a cristalinidade nas paredes dos canais e conseqüentemente interfere nas propriedades ácidas. No entanto, a melhor dispersão destas espécies embrionárias está relacionada com a organização estrutural do material precursor. A troca iônica deve ocorrer nas paredes dos tubos, se estes apresentam irregularidades, como é o caso da amostra Pt-MA7,5, esta troca não será eficiente no sentido de promover a formação das espécies que aumentariam a cristalinidade local do material.

A isomerização do n-pentano é acompanhada de reações craqueamento e desproporcionamento, o que resulta na produção de compostos com mais de seis átomos de carbono⁸⁵, além de gases como o metano, etano e propano. No entanto, estes catalisadores se destacam na seletividade de compostos com maior número de átomos de carbono. Os resultados representados na Figura 27 mostram como estes catalisadores são altamente seletivos para produção de compostos com seis átomos de carbono (C6).

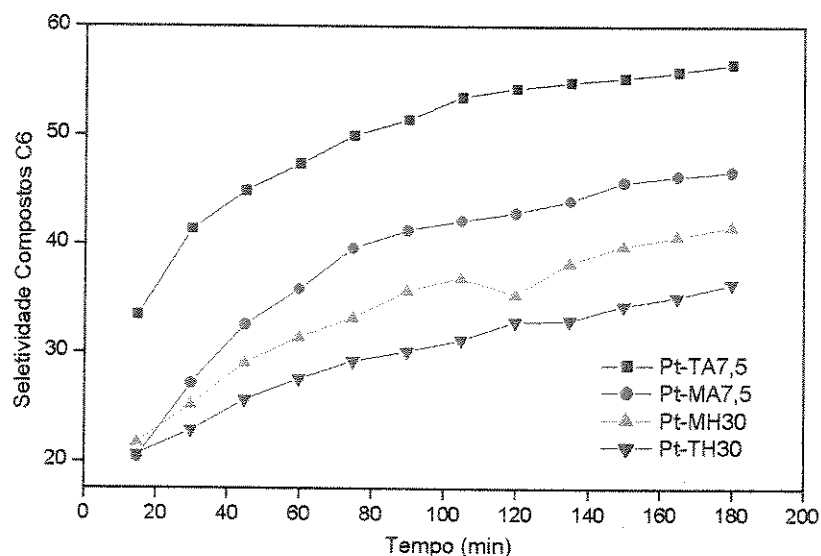
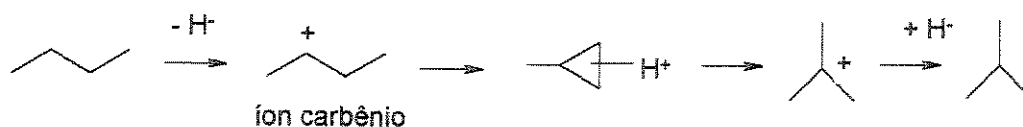


Figura 27: Seletividade para compostos com seis átomos de carbono sobre Pt-MA7,5 (aluminossilicato) e Pt-TA7,5 (híbrido), método à temperatura ambiente, Si/Al 7,5 e Pt-MH30 (aluminossilicato) e Pt-TH30 (híbrido), método hidrotérmico, Si/Al 30. As linhas são somente guia para os olhos.

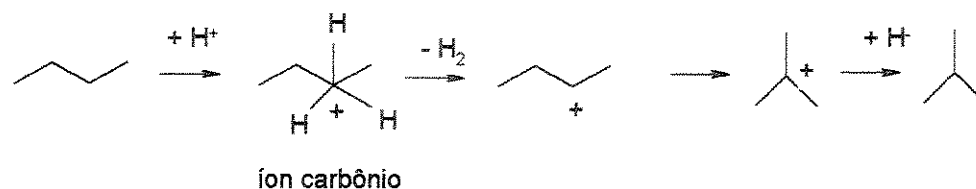
Os alcanos são convertidos a iso-alcanos por sucessivas reações que ocorrem ou apenas sobre sítios ácidos ou por um mecanismo bifuncional, sítios ácidos e metálicos^{86,87}. Considerando o mecanismo monofuncional, nas reações de isomerização de alcanos utilizam-se geralmente catalisadores com elevada acidez como, por exemplo, zircônia sulfatada, e observa-se a produção de iso-alcanos por isomerização e produtos gerados por desproporcionamento e craqueamento.

De maneira geral, dois mecanismos são requeridos para estas reações quando o catalisador apresenta apenas sítios ácidos. Considerando a isomerização do butano, um mecanismo monomolecular típico para gerar o iso-butano se inicia pela formação do íon carbênio gerado pela abstração do hidreto de acordo com o Esquema 11:



Esquema 11: Esquema da abstração do hidreto

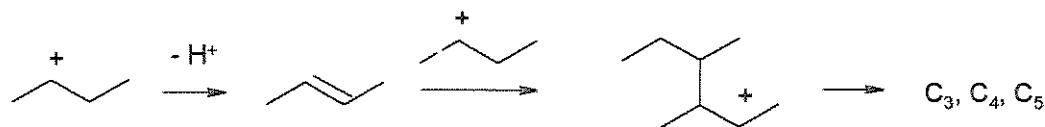
Segundo este mecanismo a reação procede pelo intermediário ciclopropano protonado e finaliza com a incorporação do hidreto na estrutura isomerizada. Se a formação do carbocátion ocorre em sítios de Brønsted, outros intermediários são formados segundo o Esquema 12:



Esquema 12: Produção do íon carbônio.

O íon carbônio é formado sobre os sítios de Brønsted pela adição de um próton na ligação C-H do butano. O carbono desta ligação fica pentacoordenado e em seguida é convertido em íon carbênio pela eliminação de uma molécula de hidrogênio. O cátion butil secundário formado é a mesma espécie intermediária formada no mecanismo monomolecular e pode gerar o iso-butano como na primeira reação, no entanto, a eliminação da molécula de hidrogênio gera uma condição de deficiência de elétrons na superfície do catalisador e o íon carbênio se transforma em um alceno com a saída de um segundo próton⁸⁷.

O segundo mecanismo é bimolecular onde o íon carbênio gerado a partir do íon carbônio está em equilíbrio com o alceno também produzido neste processo. As duas espécies químicas interagem para produzir uma outra espécie catiônica intermediária, um dímero. A partir desta espécie pode ocorrer cisão da molécula com formação do iso-alceno ou alceno com maior número de átomos de carbono do que o alceno da alimentação⁸⁷, Esquema 13.



Esquema 13: Mecanismo bimolecular.

Os zeólitos com propriedades ácidas acentuadas apresentam elevadas atividades para reações de isomerização seguindo os dois mecanismos descritos acima, dependendo da densidade dos diferentes sítios ácidos^{88,89}.

O mecanismo mais aceito para reações de reforma e isomerização de alcanos sobre platina suportada em alumina ácida é bifuncional, pois a acidez da alumina não é suficiente para isomerizar. Neste caso, o alcano sofre uma primeira etapa de desidrogenação no sítio metálico seguido pela formação do íon carbênio no sítio ácido para posterior isomerização⁵⁸.

No caso dos catalisadores Pt-TA7,5, Pt-MA7,5, Pt-TH30 e Pt-MH30 não é possível eliminar nenhuma das hipóteses anteriores por se tratarem de catalisadores ácidos suportados com platina. A função metálica seguramente tem um papel relevante no mecanismo, como podemos observar pela grande quantidade de metano produzido por hidrogenólise, Figura 28. Uma grande quantidade de metano é produzida sobre os dois catalisadores, Pt(1%)-TA e Pt(0,5%)-TA, por reação de hidrogenólise sobre os átomos de platina. A atividade dessa reação é menor quando a quantidade de platina é diminuída como pode ser observada pela seletividade ao metano que decai de Pt(0,5%)-TA a Pt(1%)-TA. No entanto, a produção de isômeros C6 praticamente não se altera nos dois sólidos, mostrando que é independente do teor de platina.

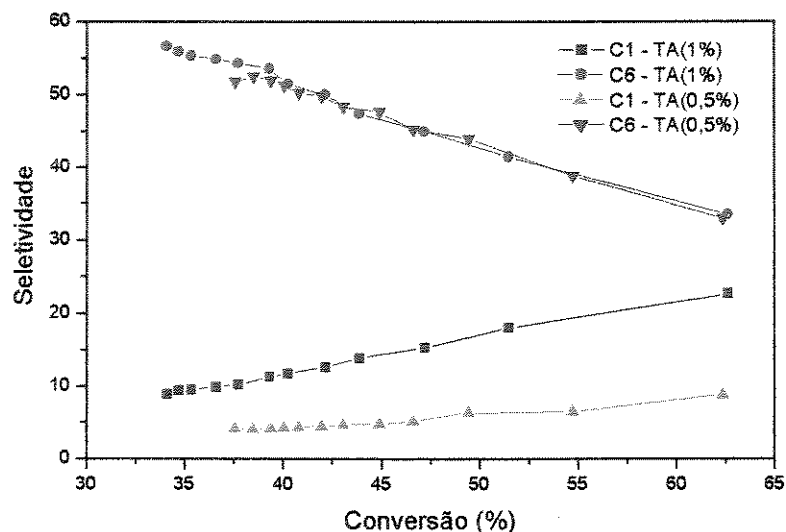


Figura 28: Seletividade para metano, C1, e para isômeros C6 em função da conversão para catalisadores preparados a partir do híbrido MCM-41/ZSM-5, Pt-TA7,5, com 1% e 0,5% de platina. As linhas são somente guia para os olhos.

Este é um forte indicativo de que os sítios ácidos de Brønsted atuam no mecanismo bimolecular e aumentam a atividade de desproporcionamento que favorece a formação de C6.

O mecanismo sugerido para estes catalisadores inicia pela desidrogenação no sítio metálico com a atuação dos sítios de Lewis e Brønsted na formação dos carbocátions intermediários. Como a atividade para desproporcionamento é elevada, a reação pode ser acompanhada por mecanismo bimolecular e ser fortemente influenciada pela quantidade de sítios ácidos de Brønsted presente no catalisador principalmente em Pt-TA7,5 e Pt-MA7,5 (Figura 28). Para propor um mecanismo mais criterioso seria necessário realizar medidas de acidez por adsorção de moléculas-sonda que permitiriam a quantificação dos sítios ácidos existentes e posterior avaliação catalítica com os aluminossilicatos e híbridos sem o metal. Além disto, estes testes catalíticos podem ser realizados em uma nova condição de reação, fixando baixas conversões, para avaliar a produção dos compostos C6.

Baseados somente no caráter semi-quantitativo desta reação modelo podemos afirmar que a recristalização é eficiente no aumento da acidez quando a estrutura do aluminossilicato de partida é mais organizada, como no caso do Pt-TH30 em relação ao Pt-MH30. Quando o sólido apresenta irregularidades estruturais, esta melhora não é observada como no caso do desempenho do catalisador Pt-TA7,5. O catalisador preparado com o híbrido é menos seletivo ao iso-pentano, sugerindo uma menor acidez quando comparado com o Pt-MA7,5.

6.7.2. Reforma do n-octano

Os catalisadores bifuncionais produzidos por troca iônica da platina (1,0%) em aluminossilicatos (MCM-41) e híbridos (MCM41/ZSM-5) foram avaliados na reforma catalítica do n-octano. Os testes preliminares realizaram-se em um leito catalítico preparado com esferas de vidro.

Todos os catalisadores foram ativos na desidrociclicização do n-octano com diferentes atividades e seletividades dependendo do suporte utilizado. A Tabela 1 no Anexo 6 contém todos os dados de conversão; atividade catalítica definida pela frequência de *turnover*; seletividade aos compostos aromáticos com oito átomos de carbono (etilbenzeno, o-xileno, m-xileno e p-xileno); seletividade total para todos os compostos aromáticos, incluindo o tolueno e benzeno; e seletividade aos produtos mais leves, os gases metano, etano, propano e butano. Na tabela 1 estão listados dados pontuais, no início da reação, tempo igual a 30 min, e final (tempo igual a 330 min), mas as variações que cada catalisador pode apresentar ao longo da reação em relação a suas conversões, atividades e seletividades estão apresentadas nas Figuras 29 a 30.

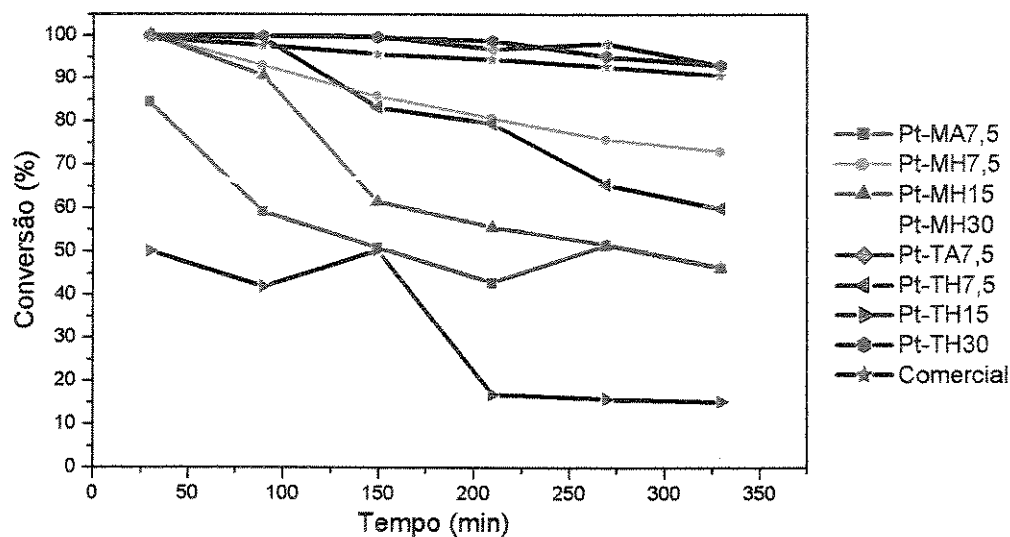


Figura 29: Conversão do n-octano sobre os catalisadores preparados neste trabalho e sobre a Pt-alumina, catalisador comercial. As linhas são somente guia para os olhos.

Comparando os dados de conversão dos catalisadores observa-se que apenas Pt-TH30 e Pt-TA7,5 se aproximam do desempenho obtido pelo catalisador comercial. As demais amostras perdem atividade mais rapidamente ao longo da reação e entre estas, o Pt-TH15 se destaca pela acentuada desativação, atingindo 15% após 330min, Figura 29.

Os catalisadores Pt-TH7,5, Pt-MA7,5 e Pt-MH15 sofrem uma queda abrupta na conversão logo após 90 min da reação. Esta desativação, característica dos catalisadores de reforma, é associada à deposição de coque sobre os sítios ativos, ácidos e metálicos. No decorrer da reação esta deposição pode ser benéfica quando ocorre sobre os sítios ácidos de maior força, diminuindo, conseqüentemente, o craqueamento. Observando a Tabela 1 no Anexo 6, as seletividades aos gases, produtos de craqueamento e hidrogenólise, diminuem ao longo da reação, enquanto aumenta a produção de aromáticos.

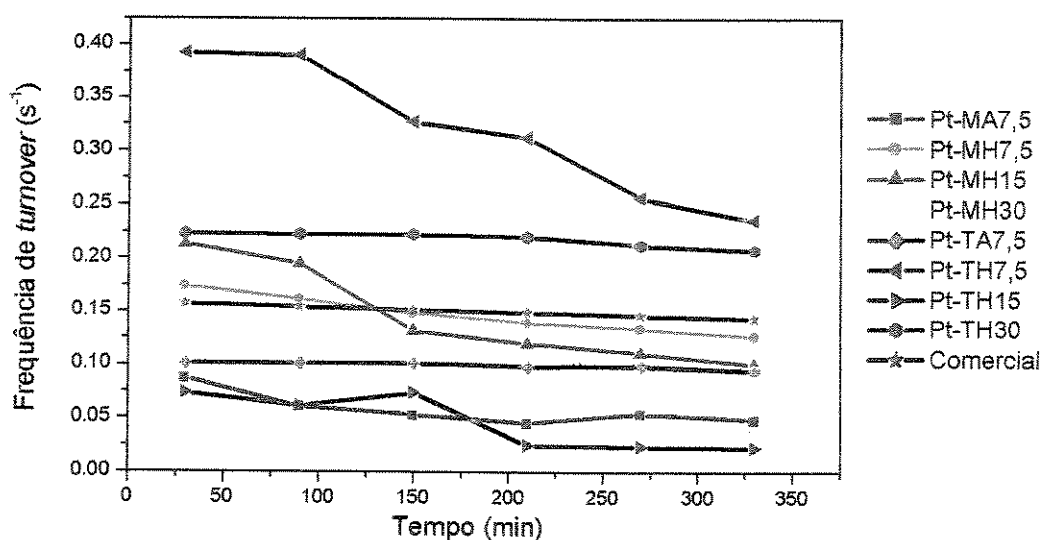
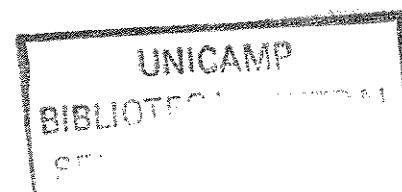


Figura 30: Frequência de *turnover* calculado para os catalisadores preparados neste trabalho e para a Pt-alumina, catalisador comercial. As linhas são somente guia para os olhos.

As atividades dos catalisadores definidas pela frequência de *turnover* possibilitam avaliação do desempenho dos catalisadores na reforma do n-octano considerando o teor da platina presente nos suportes. Os materiais que se destacam nas conversões não são necessariamente os catalisadores mais ativos na reforma do n-octano. O Pt-TA7,5 mantém baixa atividade durante toda a reação, $\text{TOF} = 0,09 \text{ s}^{-1}$, mesmo atingindo valores de conversão superiores ao catalisador comercial.

As atividades calculadas pela frequência de *turnover* dos catalisadores Pt-TH7,5 e Pt-TH30 são maiores do que as atividades do catalisador comercial, e estes são também os catalisadores com maior dispersão metálica. Observa-se uma correlação direta entre as melhores atividades com a dispersão metálica, sugerindo a relevância da distribuição dos sítios metálicos sobre estes suportes na reforma do n-octano. Estas amostras, Pt-TH7,5 e Pt-TH30 diferem no comportamento ao longo da reação pois a primeira desativa mais rapidamente enquanto o Pt-TH30 mantém a estabilidade. Entre estes dois catalisadores a diferença na estrutura deve influenciar no processo de desativação considerando que o Pt-TH7,5 é menos organizado.



No processo de desativação por hidrogenólise, a dispersão metálica é a propriedade fundamental. No entanto, para os catalisadores Pt-MA7,5 e Pt-TA7,5, com praticamente mesma dispersão metálica, o desempenho na reação do n-octano deve estar relacionada a outra propriedade. O catalisador híbrido Pt-TA7,5 é o mais ativo em relação ao seu precursor Pt-MA7,5, mas nenhuma correlação pode ser feita com a dispersão metálica ou com a acidez destes suportes. Eles praticamente mantêm a mesma distribuição dos sítios metálicos, com a vantagem do Pt-MA7,5 ser mais ácido, como previsto pela isomerização do n-pentano. Talvez esta diferença na acidez favoreça diretamente as reações de hidrocrackeamento e justifique este comportamento diferente.

Em relação ao par Pt-MH15 e Pt-TH15, a formação do híbrido em um material com baixa organização é refletido no baixo desempenho apresentado pelo Pt-TH15 na reforma do n-octano. Neste caso, as elevadas frequências de *turnover* estão diretamente relacionadas com a dispersão da platina no suporte.

O catalisador de reforma não é avaliado apenas pelas suas conversões e atividades, mas deve haver um compromisso com as seletividades destes para os produtos específicos desejados. Todas as amostras testadas neste trabalho possuem atividades comparáveis ao catalisador comercial, no entanto, a produção excessiva de gases representa uma diferença significativa, Figura 31.

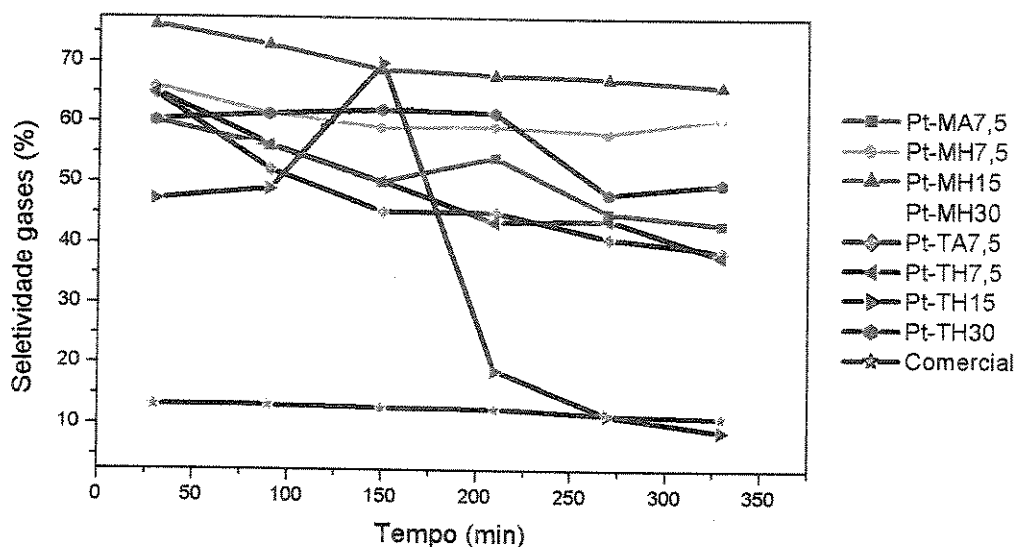


Figura 31: Seletividade aos gases sobre os catalisadores preparados e sobre Pt-alumina, catalisador comercial. As linhas são somente guia para os olhos.

Os hidrocarbonetos leves, metano (C1), etano (C2), propano (C3), butano (C4) e i-butano são produzidos pela atividade conjunta de sítios ácidos e metálicos. Sítios ácidos fortes aumentam significativamente a produção propano e butano, enquanto os metais favorecem a produção de metano. Todos os catalisadores são altamente seletivos a estes gases com destaque para Pt-MH15, Pt-MH30 e Pt-MH7,5, todos preparados com suporte MCM-41. Os híbridos Pt-TH15, Pt-TH30 e Pt-TH7,5 não contribuem na mesma intensidade para produção de gases. Entre estes materiais pode-se sugerir que o resultado é coerente para catalisadores com razões molares Si/Al 30 e 7,5 em que seus híbridos favorecem a distribuição do metal e, conseqüentemente, inibem a produção de metano. No caso da acidez dos suportes, pode-se garantir apenas que o Pt-TH30 e Pt-MA7,5 são mais ácidos do que o Pt-MH30 e Pt-TA7,5, como demonstrado pelos resultados da isomerização do n-pentano, mas o que todos estes precursores têm em comum é a baixa dispersão metálica. Entre os catalisadores Pt-MA7,5 e Pt-TA7,5, com praticamente mesma dispersão metálica, o Pt-MA7,5 produz mais gases, 43,5% após 330 min, do que o seu híbrido, 38,8%. Como na isomerização este catalisador se mostrou ligeiramente mais ácido do que o Pt-TA7,5, esta acidez pode justificar esta pequena diferença de seletividade entre eles.

Ao longo da reação a diminuição da seletividade aos hidrocarbonetos leves pode estar associada à desativação preferencial dos sítios metálicos pois estes são mais vulneráveis à deposição de coque.

A produção de compostos aromáticos está apresentada nas Figuras 32 e 33. Os catalisadores Pt/MCM-41 e Pt/híbridos preparados neste trabalho são seletivos a estes produtos, atingindo 50% de seletividade para o total de compostos aromáticos.

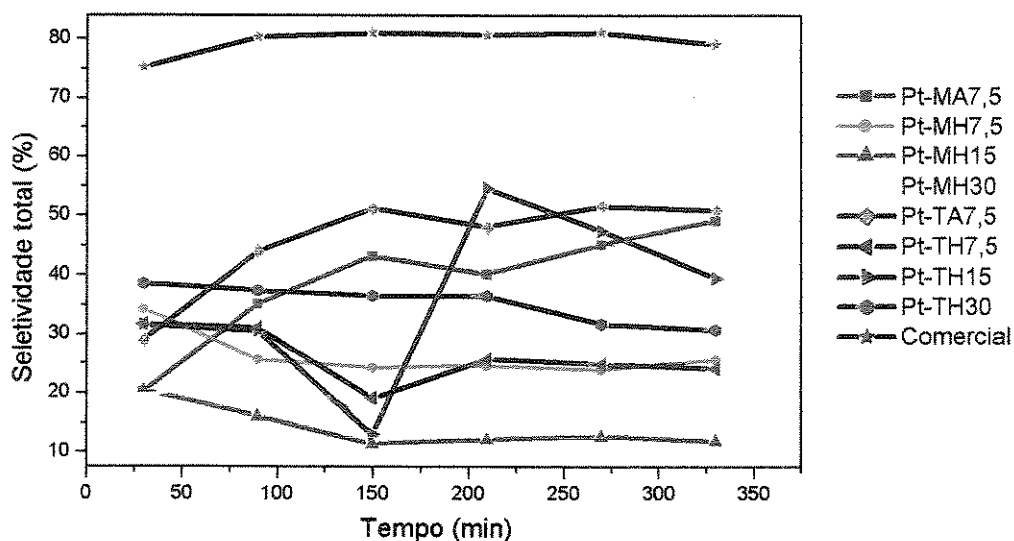


Figura 32: Seletividade total aos compostos aromáticos sobre os catalisadores preparados neste trabalho e sobre Pt-alumina, catalisador comercial. As linhas são somente guia para os olhos.

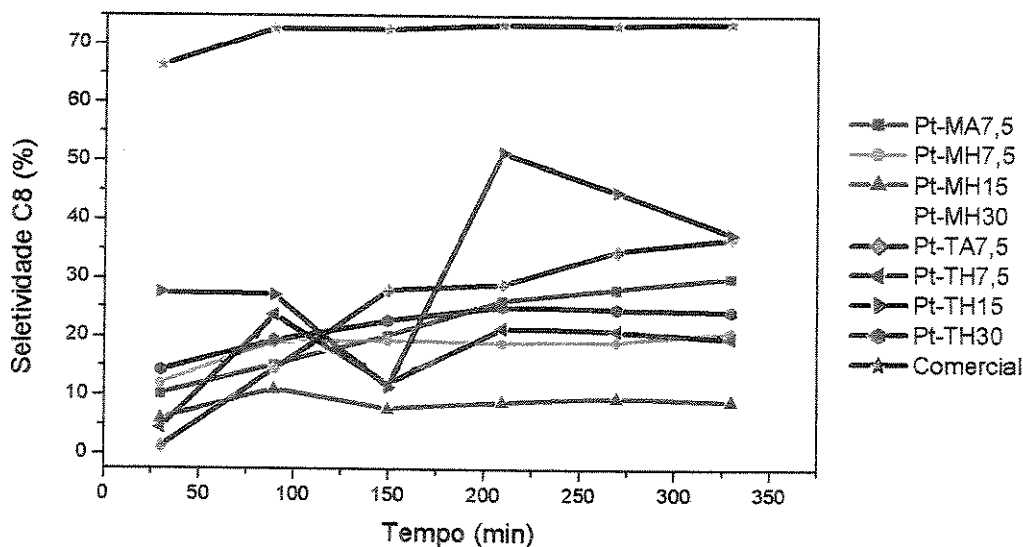


Figura 33: Seletividade aos compostos aromáticos com oito átomos de carbono sobre os catalisadores preparados neste trabalho e sobre Pt-alumina, catalisador comercial. As linhas são somente guia para os olhos.

A produção sobre o catalisador comercial atinge 79% de seletividade em relação ao total de compostos aromáticos produzidos na reforma do n-octano. O máximo de produção de compostos aromáticos foi alcançado pelos catalisadores Pt-MA7,5 e Pt-TA7,5 com 49,2 e 50,8 %, respectivamente, após um período de 330min. Entre os catalisadores sintetizados pelo método hidrotérmico, os híbridos são os mais seletivos. Pt-TH15 apresenta uma grande oscilação tanto na produção dos compostos aromáticos com oito de carbono, que se reflete na seletividade do total de aromáticos, quanto na produção de gases, Figura 32.

Pt-MA7,5 e Pt-TA7,5 se destacam pelas maiores seletividades para o total de compostos aromáticos incluindo também elevadas seletividades para aromáticos com oito átomos de carbono (C8). O híbrido, Pt-TA7,5, consegue atingir uma produção de 36,9% de C8 contra 30,2% produzido pelo Pt-MA7,5. A estrutura do suporte MA7,5 preparado a temperatura ambiente não favoreceu a produção do híbrido TA7,5 com propriedades ácidas mais acentuadas, no entanto estes resultados de seletividades reforçam a eficiência destes dois catalisadores na reforma do n-octano, com destaque para o híbrido. Enquanto o Pt-

TA7,5 mantém a sua atividade em $0,09\text{ s}^{-1}$ após 330 min de reação, o Pt-MA7,5 perdeu quase metade da sua atividade inicial.

Entre os catalisadores Pt-MH7,5 e Pt-TH7,5, o híbrido se destaca pelas melhores atividades e por elevada dispersão metálica. A distribuição mais homogênea da platina no Pt-TH7,5 garante baixa produção de gases em relação ao Pt-MH7,5, atingindo 37,9% dos produtos leves após 330 min de reação. No entanto, em relação ao total de compostos aromáticos ou aos compostos aromáticos C8, a diferença não é significativa. As vantagens da utilização do híbrido como suporte catalítico em relação ao suporte MCM-41 com razão molar Si/Al igual a 7,5 são maiores dispersão metálica e atividade.

A amostra Pt-TH15 produz muitos compostos aromáticos, 39,4%, e baixa quantidade de leves, 8,8%, mas a desativação é acentuada fazendo com que a atividade atinja $0,02\text{ s}^{-1}$ para atividade após 330min de reação. Este material de baixa organização obteve também baixa dispersão da fase metálica e o seu desempenho catalítico ficou comprometido pela interferência destes fatores, mas é curioso que mesmo com a rápida desativação este catalisador mantém a produção de aromáticos.

Considerando a atuação do mecanismo bifuncional na desidrociclicização do n-octano, a desativação destes sítios pode ocorrer de maneira seletiva, não diminuindo completamente as atividades de desidrogenação e hidrogenação nos sítios metálicos e isomerização no sítio ácido⁶⁰. Para verificar o grau de desativação dos sítios, medidas de acidez e dispersão devem ser realizadas com os catalisadores usados. Estes experimentos não foram realizados neste trabalho.

O catalisador Pt-TH30 tem desempenho superior em relação ao Pt-MH30 em todos os aspectos. Enquanto Pt-TH30 garante a produção de 30,7% de aromáticos, o Pt-MH30 produz apenas 17,8%. Quanto à produção de gases, o híbrido é menos seletivo graças a sua melhor dispersão metálica que garante também maior estabilidade durante a reação. Este comportamento é semelhante ao demonstrado na isomerização do n-pentano. Todas as propriedades acentuadas em relação ao aluminossilicato, acidez e dispersão metálica,

confirmam a eficiência do processo de recristalização tanto para melhorar a acidez pela inserção de embriões da ZSM-5 nas paredes do MCM-41 quanto por facilitar o processo de dispersão de metais sobre a elevada área superficial destes materiais.

Durante a desidrociclicização do n-octano parte da superfície do catalisador adquiriu uma coloração preta, forte indício da adsorção dos resíduos de carbono sobre os poros do sólido, mas alguns pontos brancos indicam que parte da amostra não participa da reação. O tamanho das partículas do MCM-41 e híbrido facilitam a formação de aglomerados nestas condições operacionais, minimizando a área de contato. Desta forma, diminui a área superficial do sólido, e conseqüentemente os sítios ativos, acessíveis às moléculas do reagente.

Com o objetivo de minimizar a aglomeração das partículas do catalisador durante o processo reacional, as amostras Pt-MH30, Pt-MA7,5, Pt-TH30 e Pt-TA7,5 foram testadas em novo leito catalítico com uma camada adicional de areia. Os dados de conversão; atividade catalítica definida pela frequência de *turnover*; seletividade aos compostos aromáticos com oito átomos de carbono (etilbenzeno, o-xileno, m-xileno e p-xileno); seletividade total para todos os compostos aromáticos, incluindo o tolueno e benzeno; e seletividade aos gases, metano (C1), etano (C2), propano (C3) e n-butano (C4), estão listados na Tabela 1, no Anexo 5. Os gráficos exibem os perfis de cada catalisador ao longo da reação para conversão, frequência de *turnover* e seletividades.

Acompanhando as conversões destes catalisadores ao longo da reação, observa-se a ausência de pontos de oscilação na curva, indicando um comportamento mais regular neste novo leito catalítico com areia. Todos convertem o n-octano totalmente no início da reação, e a conversão diminui ao longo do processo, Figura 34. Depois de 330 minutos de reação, os catalisadores Pt-MH30 e Pt-TH30 ainda apresentam conversões elevadas enquanto os catalisadores preparados pelo método à temperatura ambiente e razão molar Si/Al igual a 7,5 atingem valores mais baixos, 64,6% e 56,3% para Pt-MA7,5 e Pt-TA7,5, respectivamente. Este comportamento dos catalisadores preparados pelo método à temperatura ambiente indica uma menor resistência destes materiais à desativação como

efeito do método de preparação. O resultado mais interessante é em relação ao catalisador Pt-MH30, que melhorou sua conversão depois de otimizadas as condições de operação.

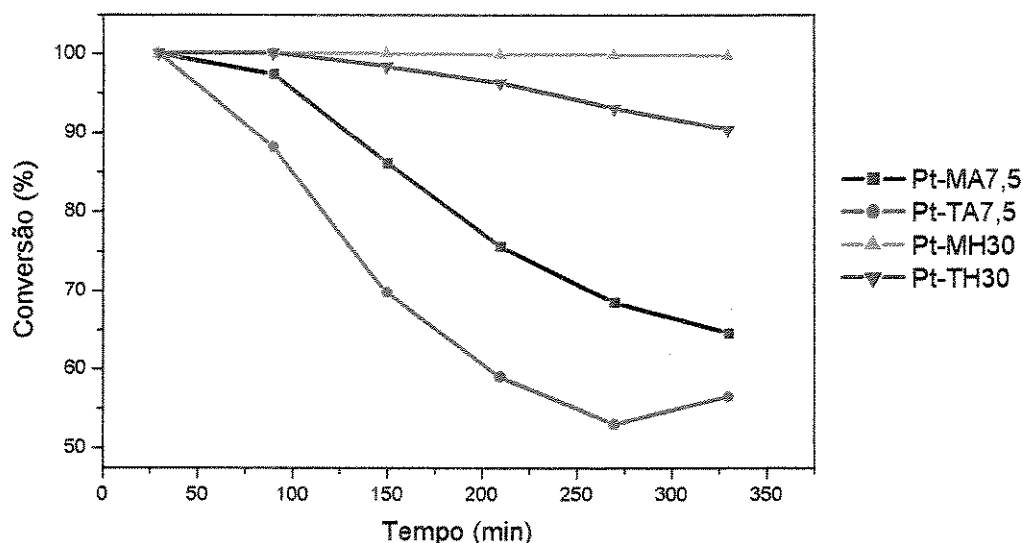


Figura 34: Conversão do n-octano sobre os preparados neste trabalho. As linhas são somente guia para os olhos.

Os catalisadores preparados pelo método hidrotérmico são mais produtivos do que aqueles preparados pelo método à temperatura ambiente nesta nova condição de reação, Figura 34. O novo leito catalítico potencializou a atuação de todos os catalisadores, exceto para Pt-TA7,5 que consegue melhor desempenho na condição anterior. As amostras depois da reação apresentaram uma coloração preta uniforme, sem pontos brancos, o que demonstra que toda massa de catalisador entrou em contato com o reagente.

Os catalisadores Pt-MH30 e Pt-TH30 são os mais ativos na reforma do n-octano, Figura 35. O Pt-TH30 inicia a desativação após 90 min de reação como verificado pelo declínio da curva de conversão, Figura 34, e sua atividade, calculada pela frequência de *turnover*, se mantém em valores mais elevado do que o encontrado para Pt-MH30. As menores atividades dos Pt-TA7,5 são acompanhadas das maiores taxas de desativação. Os sítios ativos são mais rapidamente desativados devido à grande produção de compostos leves, com destaque para produção de metano (Tabela 1, anexo 5), gerado pela reação de

hidrogenólise em sítios metálicos e favorecido pela baixa dispersão metálica apresentada por estes materiais.

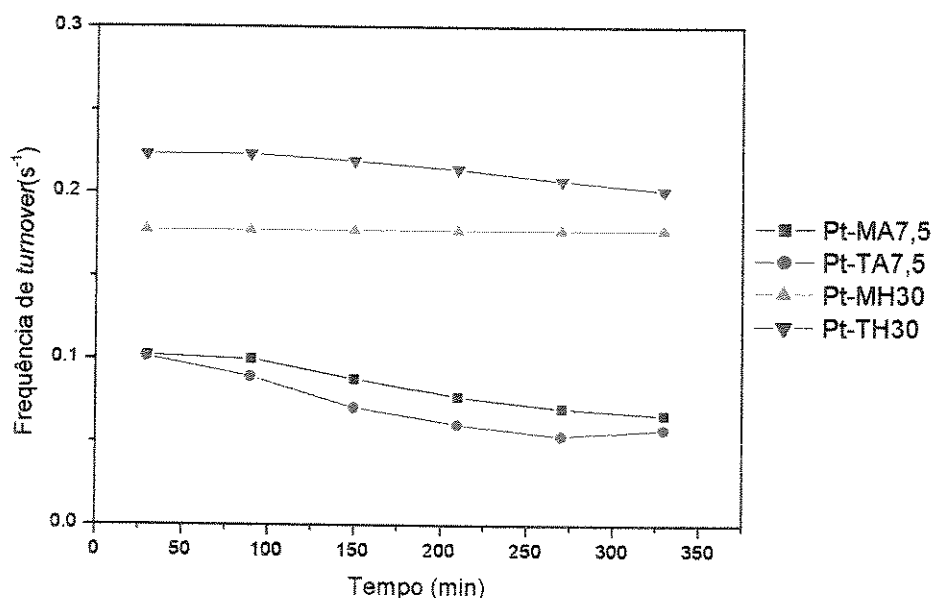


Figura 35: Frequência de *turnover* calculado para os catalisadores preparados neste trabalho. As linhas são somente guia para os olhos.

O catalisador Pt-TA7,5 tem maior seletividade aos compostos aromáticos C8 no início da reação em relação ao Pt-MA7,5 mas os dois catalisadores perdem atividade com o tempo; o mesmo comportamento se repete para produção de gases, no entanto a amostra Pt-TA7,5 tem um decaimento mais acentuado. O último ponto desta curva que representa a seletividade aos gases no tempo igual a 330 min está fora do curso da reação. Estes resultados estão representados nas Figuras 36 e 37.

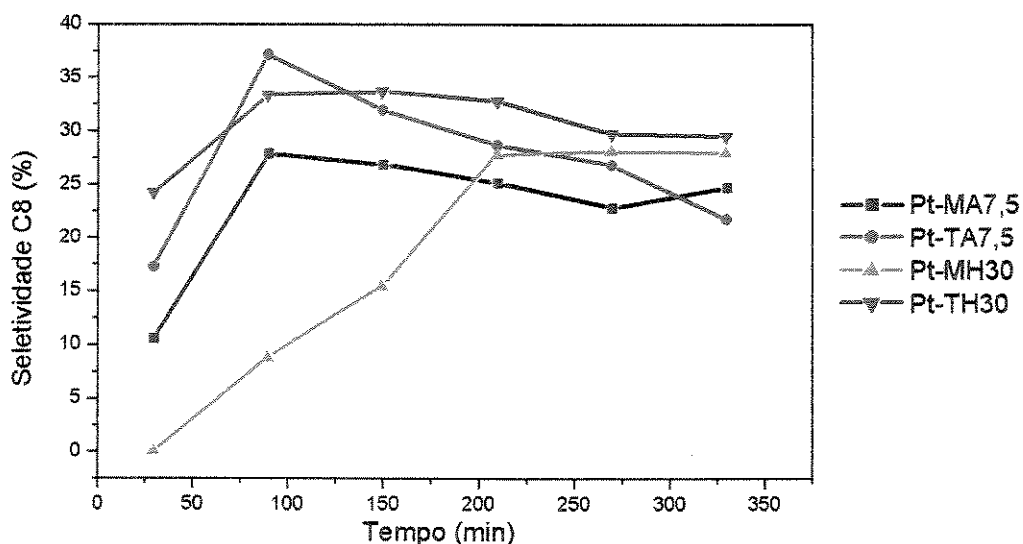


Figura 36: Seletividade aos compostos aromáticos com oito átomos de carbono sobre catalisadores preparados. As linhas são somente guia para os olhos.

A distribuição dos compostos aromáticos deveria corresponder às seletividades equitativas de etilbenzeno e o-xileno, pois são produtos originários do fechamento direto da cadeia nas posições 1,6 e 2,7, respectivamente, sobre sítios metálicos, assim como uma certa correspondência também na produção do m- e p-xileno que são formados por intermediários isomerizados sobre sítios ácidos, no entanto esta distribuição é muito variada. A seletividade aos compostos aromáticos com oito átomos de carbono para Pt-TA7,5 está distribuída mais uniformemente entre etilbenzeno, m-, p- e o-xilenos, mas com uma maior produção do m-xileno, 7%. No Pt-MA7,5 a diferença de seletividades entre estes é mais significativa, com produção de 10,4% para o m-xileno. Este comportamento pode ser justificado pela maior acidez apresentada pelo Pt-MA7,5 conforme a reação modelo de isomerização do n-pentano. Como o mecanismo de produção do m-xileno e p-xileno prevê a etapa de isomerização antes do fechamento do anel aromático logo, espera-se que estes produtos se formem em maior quantidade sobre suportes de maior acidez.

Todos os catalisadores favorecem a produção do o-xileno em detrimento da produção de etilbenzeno, sugerindo um diferente mecanismo daquele para o fechamento direto do anel C6 sobre a superfície do metal. Deve ocorrer uma isomerização para o intermediário 3-

metilheptano sobre os sítios ácidos seguido do fechamento do anel para o-xileno e p-xileno. Além desta proposta, deve-se considerar as possíveis interconversões entre o etilbenzeno e xilenos. Neste caso o mecanismo prevê a hidrogenação do etilbenzeno nos sítios de platina em intermediários etilciclohexeno isomerizando em seguida em sítios ácidos. Os compostos dimetilciclohexenos formados são desidrogenados nos isômeros xilenos⁹⁰.

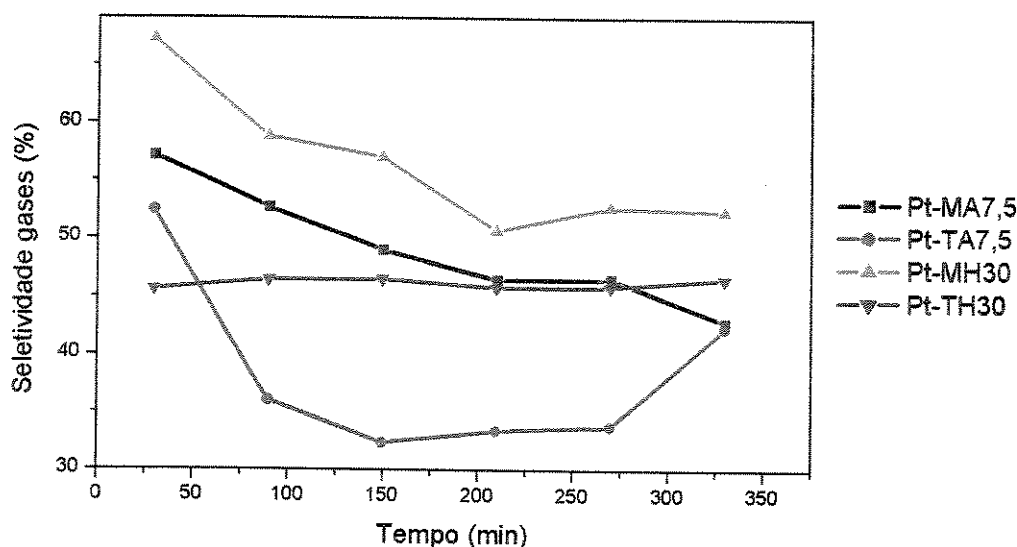


Figura 37: Seletividade aos gases sobre catalisadores preparados. As linhas são somente guia para os olhos.

A distribuição entre os hidrocarbonetos leves, C1 a C4, mostra uma concentração elevada na produção de metano, e baixa seletividade em relação aos outros gases. De acordo com esta elevada taxa de hidrogenólise, confirma-se a atuação crítica do metal no processo de diminuição da seletividade destes catalisadores para produção de compostos aromáticos. Como os sítios metálicos são primeiramente desativados por deposição de coque, explica-se o prejuízo de produtos que são formados preferencialmente pelo fechamento do anel C6.

As melhores amostras Pt-MH30 e Pt-TH30 produzem muitos gases mas em quantidade menor quando comparados com Pt-MA7,5 e Pt-TA7,5. O Pt-TH30 atinge menores níveis de produção do metano mas mantém elevados índices dos outros produtos, etano, propano e butano. O valor de 15,9% de metano sobre Pt-TH30 confirma a sua

melhor dispersão metálica. Este catalisador também é muito seletivo a produção total de aromáticos variando de 52,5 a 33,9% no período de 330 min de reação.

O catalisador Pt-MH30 se comporta como a maioria destes materiais utilizados para catalisar a reforma do n-octano. A elevada produção de gases é diminuída ao longo da reação pela desativação dos sítios ácidos e metálicos responsáveis pela produção de butano, propano e metano. Ao mesmo tempo a produção dos compostos aromáticos é aumentada.

No início da reação sobre Pt-MH30 nenhum aromático C8 é produzido, a seletividade de 29,5% é referente ao benzeno e tolueno mas ao longo da reação ocorre produção de todos os aromáticos atingindo 40,2% de seletividade total. O Pt-TH30 produz 12,1% de m-xileno no início e varia até 14%, a maior seletividade entre todas as amostras. Apesar da diminuição de compostos aromáticos total de 52,5% para 33,9% para Pt-TH30, as seletividades para compostos aromáticos C8 se mantêm nos níveis conseguido desde o início da reação. De uma maneira geral, todos os catalisadores favorecem a produção do m-xileno seguido pela produção do o-xileno.

O aumento da acidez destes materiais mesoporosos conhecidos por sua força ácida moderada, foi um dos principais requisitos para sua possível aplicação na reforma catalítica. No entanto, mais do que a propriedade ácida destes sólidos, a distribuição de metais sobre sua área superficial foi o parâmetro mais crítico. A isomerização do n-pentano, reação modelo para sítios ácidos, comprovou a eficiência do método de recristalização em materiais bem organizados estruturalmente pois o híbrido produziu uma quantidade maior de isopentano do que o MCM-41 precursor. Contudo, a produção de isopentano confirmou que os suportes, MCM-41 e híbrido, são ativos em reações que requeiram atuação de sítios ácidos.

A aplicação destes materiais na desidrocilcização do n-octano gera uma distribuição de produtos coerente com o esperado para suas reações paralelas como craqueamento sobre sítios ácidos, mas a distribuição dos hidrocarbonteos leves não mostrou grande produção de butano, o que confirmaria maior atividade destes sítios ativos. As seletividades dos

produtos C2 a C4 permaneceram em níveis muito baixos e o grande destaque recai sobre a produção de metano. Este é um indicativo que a força ácida da peneiras moleculares, MCM-41 e híbrido, é suficiente para isomerizar a molécula em espécies como m- e p-xileno por exemplo, e não comprometem o desempenho da reação por geração de gases. Este resultado representa uma nova aplicação para os materiais mesoporosos até então pouco explorada³⁹.

Diferente comportamento se verifica para a dispersão metálica. A taxa de desativação dos catalisadores é função da dispersão da platina no suporte, assim como, a seletividade ao metano é acentuada em suportes com baixa dispersão. Os sítios metálicos são preferencialmente desativados pela deposição de coque e este fenômeno ocorre, via de regra, sobre maiores partículas do metal. Dizer que o metal está mais uniformemente distribuído sobre a superfície do catalisador, é equivalente a sugerir presença de menores *clusters* metálicos no catalisador. Logo, nos possíveis mecanismos de desativação sugeridos para explicar o desempenho destas amostras como catalisadores de reforma do n-octano, a atuação do sítio metálico é a principal variável.

Os materiais híbridos preparados a partir de aluminossilicatos mesoporosos bem organizados são mais indicados na preparação de catalisadores para reforma catalítica do n-octano. Neste trabalho o método de preparação indicado foi o tratamento hidrotérmico na razão molar Si/Al igual a 30. Os materiais preparados à temperatura ambiente também representam suportes em potencial, no entanto, deve-se encontrar uma quantidade de alumínio ótima que favorece a síntese do MCM-41 mais estável.

Diante do exposto, futuros trabalhos podem ser propostos para melhorar a dispersão metálica destes novos catalisadores. Alterar tempo e temperatura de troca iônica, assim como, novos precursores da platina podem contribuir no processo de síntese de maneira que propicie uma distribuição mais homogênea destes sítios metálicos.

7. Conclusões

A principal conclusão deste trabalho é a utilização de peneiras moleculares mesoporosas como promissores suportes catalíticos em reforma de nafta. Os catalisadores bifuncionais preparados com a peneira MCM-41 e o híbrido MCM-41/ZSM-5 são ativos na conversão do n-octano, em termos compatíveis com o catalisador comercial, e mostram seletividades aos produtos isomerizados que aumentam a octanagem da gasolina e na produção de compostos aromáticos de interesse na indústria química.

Os novos catalisadores resistem às condições da reforma do n-octano, elevadas pressão e temperatura, mantendo sua estrutura cristalográfica inicial mesmo depois de 5h e 30 min de reação.

Considerando as controvérsias na descrição de mecanismos que apontam parâmetros críticos nas reações de reforma de nafta, neste trabalho observou-se que o sítio metálico é a variável mais importante na reforma do n-octano sobre aluminossiliciatos puros e híbridos. O catalisador TH30 que apresentou melhor dispersão metálica obteve melhores resultados tanto de atividade quanto de seletividade aos produtos de interesse.

O método de recristalização embrionária é eficiente na reorganização das estruturas precursoras e gera materiais híbridos com propriedades diferentes do MCM-41 original. A eficiência deste processo não depende exclusivamente da quantidade de sítios de troca gerados na estrutura pela incorporação de maior quantidade de alumínio. A organização estrutural da matriz é relevante para o sucesso da recristalização.

Quando se comparam os suportes preparados pelo método hidrotérmico, Pt-MH30 e Pt-TH30, confirma-se a avaliação de que a preparação do híbrido modifica a acidez melhorando o desempenho destes catalisadores em reações de isomerização. Considerando a seletividade para iso-pentano, pode-se afirmar que o híbrido Pt-TH30 é mais ácido do que o aluminossilicato Pt-MH30.

Os materiais mesoporosos MCM-41 em diversas razões molares Si/Al podem ser obtidos em um curto espaço de tempo se preparados a temperatura ambiente. Os sólidos recém sintetizados são mais estruturados do que aqueles preparados pelo método hidrotérmico devido ao menor efeito de distorção da ligação T-O-T após a substituição do Si^{4+} pelo Al^{3+} . A estabilidade destes materiais é comprometida quando o tempo de cristalização é de 24h dificultando a utilização de tratamentos pós-síntese para melhorar suas propriedades. A MCM-41 com razão molar Si/Al 7,5 é a única amostra que mantém os poros cilíndricos.

A melhor dispersão da platina é também função do maior grau de organização do suporte, então de uma maneira geral este processo é mais eficiente em materiais híbridos do que em aluminossilicatos puros.

Os aluminossilicatos puros e os materiais híbridos são ativos na isomerização do n-pentano com seletividades tanto para o iso-pentano quanto para os compostos com mais de seis átomos de carbono sugerindo, desta forma, uma combinação de mecanismos bifuncional e bimolecular nesta reação. Os híbridos são mais ácidos do que os aluminossilicatos originais.

O método de impregnação do metal deve sofrer alterações no sentido de melhorar a dispersão dos sítios metálicos nestes suportes e favorecer a seletividades dos produtos aromáticos de interesse.

8. Trabalhos Futuros

Os resultados deste trabalho possibilitam a formulação de novos projetos:

Preparar catalisadores bifuncionais dispersando a platina em materiais híbridos micro e mesoporosos com embriões zeolíticos obtidos a partir do direcionador na própria síntese.

Avaliar os estágios de cristalização de espécies embrionárias de materiais microporosos em função do método de preparação.

Quantificar os sítios ácidos destes materiais por adsorção de moléculas-sonda.

Realizar a isomerização de n-pentano em baixas taxas de conversão para propor mecanismos bifuncional e bimolecular com participação sítios ácidos.

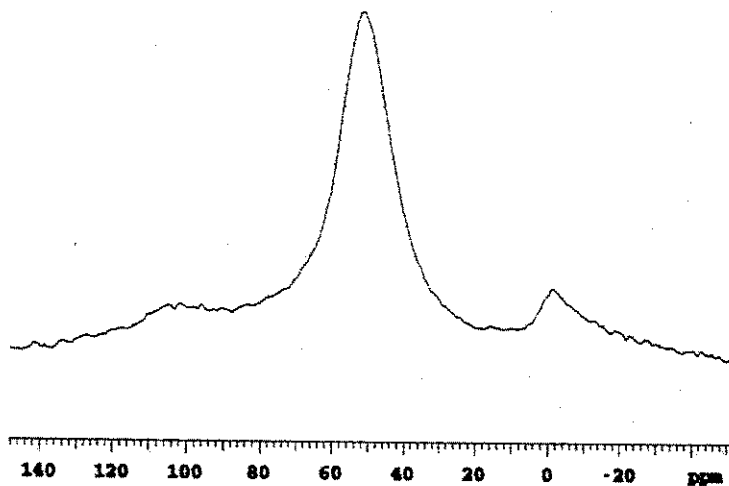
Avaliar estes materiais híbridos micro e mesoporosos em reações ácidas em fase líquida. (Projeto UEFS: Síntese de Materiais Híbridos Micro e Mesoporosos).

9. Anexos

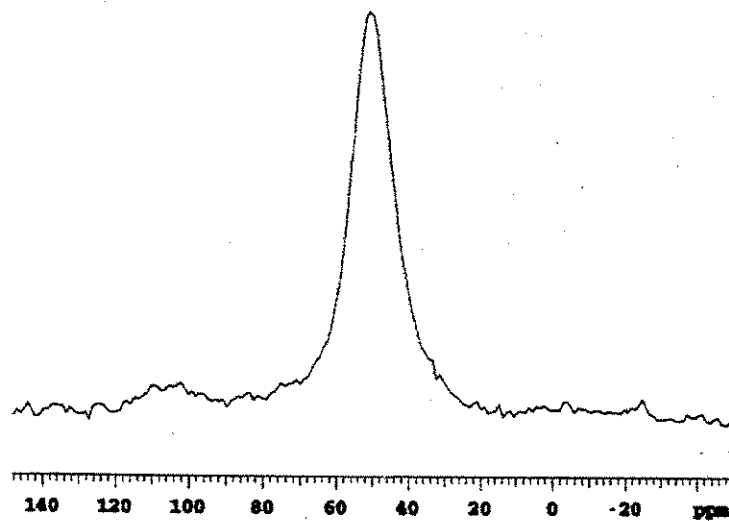
Anexo 1

Ressonância magnética nuclear de ^{27}Al

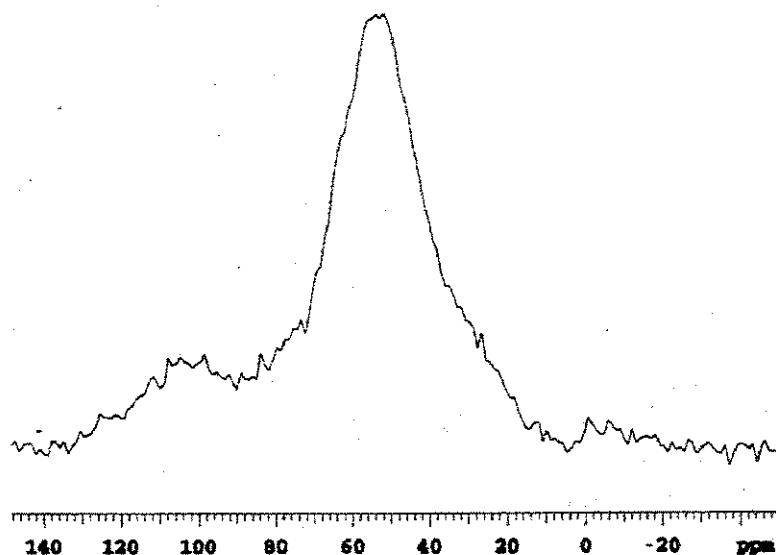
Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{27}Al para amostra MH15 calcinada.



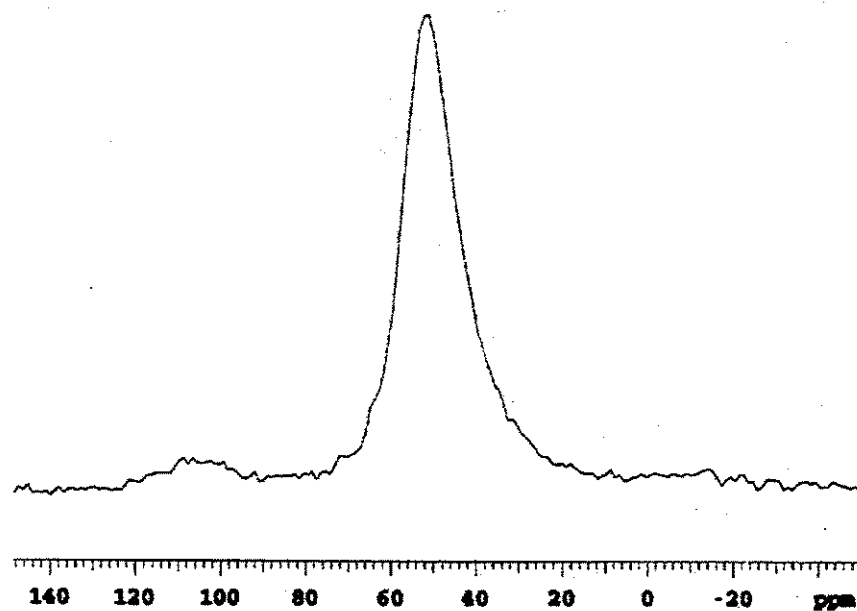
Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{27}Al para amostra TH15



Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{27}Al para amostra MA7,5 calcinada.



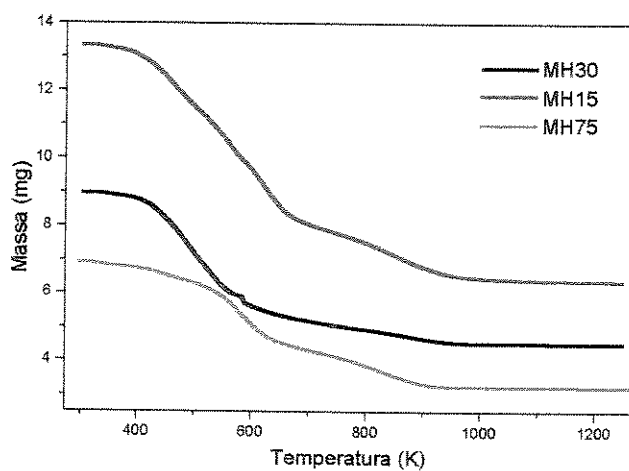
Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{27}Al para amostra TA7,5



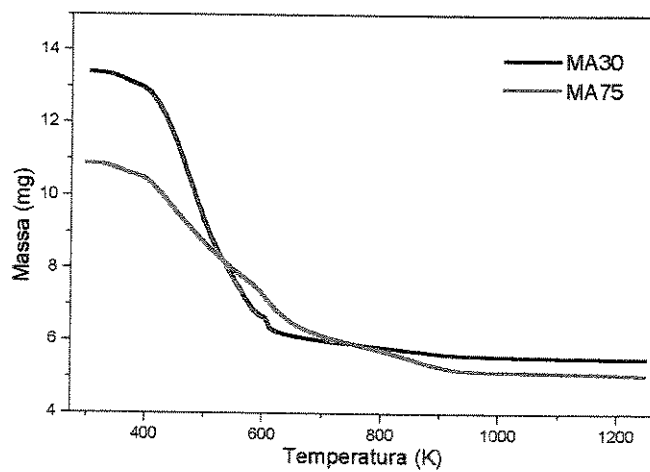
Anexo 2

Resultados da Análise Termogravimétrica

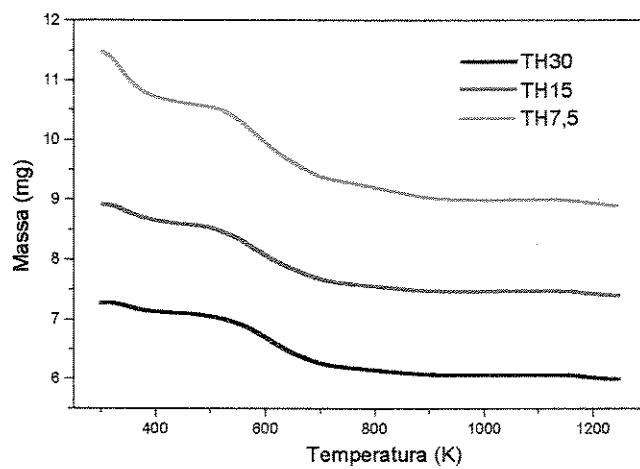
Análise térmica dos aluminossilicatos preparados pelo método hidrotérmico nas três razões molares Si/Al 30, 15 e 7,5.



Análise térmica dos aluminossilicatos sintetizados à temperatura ambiente nas razões molares Si/Al 30 e 7,5.



Análise térmica dos materiais híbridos preparados pelo método hidrotérmico nas razões molares Si/Al 30, 15 e 7,5.



Anexo 3

Aplicação do método α_s

O método α_s é baseado na comparação da isoterma de adsorção para um material poroso com dados de adsorção com um sólido de referência macroporoso ou não poroso. A figura abaixo apresenta o gráfico do α_s para amostra TH30 exemplificando o método, utilizando a sílica como material de referência:

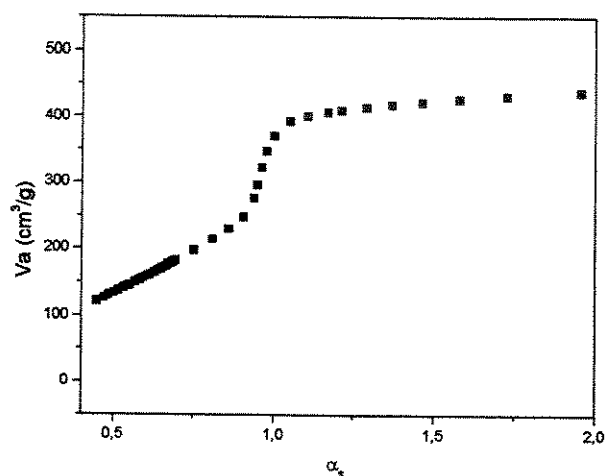


Figura 1: Curva- α_s para TH30

Uma pressão de referência foi selecionada ($P/P_o = 0,4$) e cada volume adsorvido é dividido pelo volume em 0,4, assim é construída a curva que representa o método α_s (curva- α_s). Ajustam-se duas retas na região de baixa pressão para cálculo de volume de microporos, e os resultados de volume de mesoporos primários e área superficial externa são calculados da reta entre os pontos no intervalo de pressão relativas acima da pressão de condensação do nitrogênio ($P/P_o > 0,6$).

Região de baixas pressões (valores de α_s compreendidos entre 0,20 a 0,70)

$$\text{Equação da reta: } V = a + \eta_1 \cdot \alpha_s$$

Volume de microporos, V_{mi} : $V_{mi} = a \cdot c_f$, onde c_f corresponde a 0,0015468 para o nitrogênio a 77K.

A área superficial total é calculada pela relação: $S_t = \eta_1 \cdot (S_{BET,ref}/V_{0,4,ref})$.

$S_{BET,ref}$ = área superficial da amostra de referência calculada pelo método BET.

$V_{0,4,ref}$ = volume da amostra na pressão relativa 0,4 da amostra de referência.

Região de altas pressões (valores de α_s compreendidos entre 1,2 a 1,8)

$$\text{Equação da reta: } V = a' + \eta_2 \cdot \alpha_s$$

Volume de mesoporos, V_p : $V_p = a' \cdot c_f - V_{mi}$

Área externa, S_{ext} : $S_{ext} = \eta_2 \cdot (S_{BET,ref}/V_{0,4,ref})$

Se a curva passar pela origem na região de baixa pressão significa que o material não possui microporos. A área de mesoporos primários é calculada pela diferença entre a área total e área externa.

A espessura da parede de poros, b , é calculada pela diferença entre o parâmetro da cela unitária, a_o , e o diâmetro de poro, W_d .

$$b = a_o - W_d$$

$$W_d = 4V_p/S_p$$

Anexo 4

Tabela 1: Resultados de conversão (Conversão), seletividade aos compostos aromáticos com oito átomos de carbono(C8), total de aromáticos(Aromáticos Total) e produtos leves (Gases) produzidos na reforma do n-octano e a frequência de turnover (Frequência de *turnover*) sobre os catalisadores Pt-MH7.5, Pt-MH15, Pt-MH30, suporte MCM-41 preparado pelo método hidrotérmico nas razões molares Si/Al 7,5, 15 e 30, respectivamente; Pt-MA7,5, suporte sintetizado a temperatura ambiente com razão molar Si/Al igual a 7,5 e Pt-TH7,5, Pt-TH15, Pt-TH30 e Pt-TA30, preparados com os respectivos suportes híbridos.

Catalisador	Tempo (min)	Conversão (%)	Gases (%)	C8 (%)	Aromáticos Total (%)	Frequência de <i>turnover</i> ($10^{-1} \cdot s^{-1}$)
Pt-MA7,5	30	84,4	60,3	10,1	20,1	0,9
	330	46,1	43,5	30,2	49,2	0,5
Pt-TA7,5	30	100	64,6	1,3	29,0	1,0
	330	93,0	38,8	36,9	50,8	0,9
Pt-MH7,5	30	100	65,9	11,9	34,1	1,7
	330	73,0	60,7	20,6	25,5	1,3
Pt-TH7,5	30	100	64,9	4,5	31,6	3,9
	330	59,8	37,9	19,7	24,0	2,4
Pt-MH15	30	100	76,1	5,9	20,2	2,1
	330	46,2	65,9	8,8	11,7	1,0
Pt-TH15	30	50,0	47,1	27,4	31,5	0,7
	330	15,1	8,8	37,5	39,4	0,2
Pt-MH30	30	72,9	54,7	17,7	19,2	1,3
	330	53,4	60,9	15,6	17,8	1,0
Pt-TH30	30	100	60,2	14,2	38,5	2,2
	330	93,1	49,8	24,2	30,7	2,1
Comercial	30	99,4	13,1	66,2	75,1	1,6
	330	90,7	11,0	73,7	79,0	1,4

Anexo 5

Tabela 1: Resultados de conversão(X), seletividade ao metano(C1), etano(C2), propano(C3), butano(C4), Etilbenzeno(Etil), m-xileno(m-), p-xileno(p-) o-xileno(o-), total de compostos aromáticos(Total) e a frequência de turnover(TOF) sobre os catalisadores Pt-MH30, suporte MCM-41 preparado pelo método hidrotérmico na razão molares Si/Al 30; Pt-MA7,5, suporte sintetizado a temperatura ambiente com razão molar Si/Al igual a 7,5 e Pt-TH30 e Pt-TA30, preparados com os respectivos suportes híbridos.

Cat	Tempo (min)	X (%)	TON	C1 (%)	C2 (%)	C3 (%)	C4 (%)	Etil (%)	m- (%)	p- (%)	o- (%)	Total
MA7,5	30	99,9	1,0	56,3	0	0,2	0,1	0,3	5,4	1,6	3,2	33,4
	330	64,6	0,7	30,6	0,6	2,2	2,1	3,4	10,4	4,9	5,9	29,3
TA7,5	30	100	1,0	50,76	0,2	0,4	0,3	1,1	8,4	2,9	4,9	45,3
	330	56,3	0,6	28,2	1,6	3,2	1,3	4,7	7,0	4,3	5,8	26,5
MH30	30	100	1,8	67,2	0	0	0	0	0	0	0	29,5
	330	99,7	1,8	34,7	5,2	4,6	3,0	3,5	12,5	4,2	7,7	40,2
TH30	30	100	2,2	42,0	1,0	1,2	0,4	1,0	12,1	3,8	7,2	52,5
	330	90,3	2,0	15,9	3,9	7,9	7,6	3,9	14,0	4,5	7,4	33,9

10. Referências Bibliográficas

- ¹ Cundy, C. S. e Cox, P. A. The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: History and Development from the Earliest Days to the Present Time. *Chem. Rev.* 103, 663 (2003).
- ² Gianneto, P. Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales. Editorial Inovación Tecnología (1989).
- ³ Breck, D. W. Crystalline Molecular Sieve. *J. Chem. Edu.* 41, 678 (1964).
- ⁴ Reed, T. B. e Breck, D. W. Crystalline Zeolites. II. Crystal Structure of Synthetic Zeolite, Type A. *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 5972 (1956).
- ⁵ Barrer, R. M., Baynham, J. W., Bultitude, F. W. e Meier, W. M. Hydrothermal Chemistry of the Silicates. Part VIII. Low-temperature Crystal Growth of Aluminosilicates, and of Some Gallium and Germanium Analogues. *J. Chem. Soc.* 195 (1959).
- ⁶ Biz, S. and Occelli, M. L. Synthesis and Characterization of Mesostructured Materials. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 40, 329 (1998).
- ⁷ Estermann, M., McCusker, L. B., Baerlocher, C., Merrouche, A. e Kessler, H. A synthetic gallophosphate molecular sieve with a 20-tetrahedral-atom pore opening. *Nature*, 352, 320 (1991).
- ⁸ Corma, A. From Microporous to Mesoporous Sieve Materials and Their Use in Catalysis. *Chem. Rev.*, 97, 2373 (1997).
- ⁹ Occelli, M. L.; Biz, S. Surfactant effects on the physical properties of mesoporous silica and silicates. *J. Mol. Catal.*, 151, 225 (2000).
- ¹⁰ Kresge, C. T.; Leonowick, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, 359, 710 (1992).
- ¹¹ Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowick, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T-W; Olson, D. H. Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L. A New Family of Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 10834 (1992).
- ¹² Schüth, F. Surface Properties and Catalytic Performance of Novel Mesostructured Oxides. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 99, 1306 (1995).
- ¹³ Zhao, X. S.; Lu, G. Q., Millar, G. J. Advances in Mesoporous Molecular Sieve MCM-41. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 2075 (1996).

- ¹⁴ Tanev, P. T.; Pinnavaia, T. J. A neutral templating route to mesoporous molecular sieves. *Science*, 267, 865 (1995).
- ¹⁵ Carolina Vautier-Giongo, Tese de Doutorado, Instituto de Química-UNICAMP
- ¹⁶ Chao, Zi-S. and Ruckenstein, E. Effect of the Nature of the Templating Surfactant on the Synthesis and Structure of Mesoporous V-Mg-O. *Langmuir*, 18, 734 (2002).
- ¹⁷ Mokaya, R., Jones, W., Luan, Z., Alba, M. D. and Klinowski, J. Acidity and Catalytic Activity of the Mesoporous Aluminosilicate Molecular Sieve MCM-41. *Catal. Lett.*, 37, 113 (1996).
- ¹⁸ Luan, Z.; Cheng, C-F; Zhou, W.; Klinowski, J. Mesoporous Molecular Sieve MCM-41 Containing Framework Aluminium. *J. Phys. Chem.*, 99, 1018 (1995).
- ¹⁹ Huybrechts, D. R. C.; De Bruycker, L.; Jacobs, P. A. *Nature*, 345, 240 (1990).
- ²⁰ Corma, A.; Navarro, M. T.; Pariente, J. P. Synthesis of an Ultralarge Pore Titanium Silicate Isomorphous to MCM-41 and its Application as a Catalyst for Selective Oxidation of Hydrocarbons. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 147 (1994).
- ²¹ Yuan, Z. Y., Liu, S. Q., Chen, T. H., Wang, J. Z.; Li, He X. Synthesis of Iron-containing MCM-41. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 973, (1995).
- ²² Ziolk, M.; Nowak, I. and Lavalley, J. C. Acidity study of Nb-containing MCM-41 mesoporous materials. Comparison with that of Al-MCM-41. *Catal. Lett.* 45, 259 (1997).
- ²³ Bischof, C. and Hartmann, M. Synthesis and Characterization of Ruthenium – Containing MCM-41 and MCM-48 Mesoporous Materials. In: *12 th International Zeolite Conference. Stud. Surf. Sci. Catal.*, 809 (1999).
- ²⁴ Zhao, D. and Goldfarb, D. Synthesis of Mesoporous Manganosilicates: Mn-MCM-41, Mn-MCM-48 and Mn-MCM-L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 875 (1995).
- ²⁵ Zheng, S.; Gao, L.; Zhang, Q. Guo, J. Synthesis, characterization and photocatalytic properties of titania-modified mesoporous silicate MCM-41. *J. Mater. Chem.*, 10, 723 (2000).
- ²⁶ Blasco, T.; Corma, A. Navarro, M. T. and Pariente, J. P. Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity of Ti-MCM-41 Structures. *J. Catal.* 156, 65-74, (1995).
- ²⁷ Zhang, Z., Suo, J., Zhang, X. and Li, S. Synthesis of highly active tungsten-containing MCM-41 mesoporous molecular sieve catalyst. *Chem. Commun.* 241 (1998).
- ²⁸ Zhang, W., Froba, M., Wang, J., Tanev, P. T., Wong, J. and Pinnavaia, T. J. Mesoporous Titanosilicate Molecular Sieves Prepared at Ambient Temperature by Electrostatic (S^+T , S^+X^+T) and Neutral (S^0T) Assembly Pathways: A Comparison of Physical Properties and Catalytic Activity for Peroxide Oxidations. *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 9164 (1996).

- ²⁹ Neumann, R. and Khenkin, A.M. Vanadium-substituted MCM-41 zeolites as catalysts for oxidation of alkanes with peroxides. *Chem. Commun.*, 2643, (1996).
- ³⁰ Ryoo, R.; Kim, J. M.; Ko, C. H. and Shin, C. H. Disordered Molecular Sieve with Branched Mesoporous Channel Network. *J. Phys. Chem.* 100, 17718 (1996).
- ³¹ Ko Hyun, C. and Ryoo, R. Imaging the channels in mesoporous molecular sieves with platinum. *Chem. Commun.* 2467 (1996).
- ³² M. Robert. Ultrastable Mesoporous Aluminosilicates by Grafting Routes. *Angew. Chem. Int. Ed.* 38, 2930 (1999).
- ³³ Zhang, W.; Shi, J.; Wang, L. and Yan, D. Preparation and Characterization of ZnO Clusters inside Mesoporous Silica. *Chem. Mater.* 12, 1408 (2000).
- ³⁴ Sayari, A.; Hamoudi, S.; Yang, Y.; Moudrakovski, I. L. and Ripmeester, J. R. New Insights into the Synthesis, Morphology, and Growth of Periodic Mesoporous Organosilicas. *Chem. Mater.* 12, 3857 (2000).
- ³⁵ Kloestra, K. R. and van Bekkum, H. Base and Acid Catalysis by the Alkali-containing MCM-41 Mesoporous Molecular Sieve. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1005 (1995).
- ³⁶ Climent, M. J., Corma, A., Iborra, S., Navarro, M. C. and Primo, J. Use of Mesoporous MCM-41 Aluminosilicates as Catalysts in the Production of Fine Chemicals: Preparation of Dimethylacetals. *J. Catal.* 161, 783 (1996).
- ³⁷ Kloestra, K. R. and van Bekkum, H. Catalysis of the Tetrahydropyranylation of Alcohols and Phenols by the H-MCM-41 Mesoporous Molecular Sieve. *J. Chem. Research* 26 (1995).
- ³⁸ Gunnewegh, E. A., Gopie, S. S., van Bekkum, H. MCM-41 type molecular sieves as catalysts for the Friedel-Crafts acylation of 2-methoxynaphthalene. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 106, 151 (1996).
- ³⁹ On, D. T.; Desplandier-Giscard, D.; Danumah, C.; Kaliaguine, S. Perspectives in catalytic applications of mesostructured materials. *Appl. Catal. A: General.* 222, 299 (2001).
- ⁴⁰ Corma, A., Grande, M. S., Gonzalez-Alfaro, V. and Orchilles, A. V. Cracking Activity and Hydrothermal Stability of MCM-41 and Its Comparison with Amorphous Silica-Alumina and a USY Zeolite. *J. Catal.* 159, 375 (1996).
- ⁴¹ Tromp, M., van Bokhoven, J. A., Garriga Oostenbrink, M. T., Bitter, J. H. de Jong, K. P. and Koningsberger, D. C. Influence of the Generation of Mesopores on the Hydroisomerization Activity and Selectivity of n-Hexane over Pt/Mordenite. *J. Catal.* 190, 209 (2000).
- ⁴² Valkenberg, M. H.; Hölderich, W. F. Preparation and Use of Hybrid Organic-Inorganic Catalysts. *Catal. Rev.* 44, 321 (2002).
- ⁴³ Sanchez, C. and Ribot, F. Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry. *New J. Chem.* 18, 1007 (1994).

-
- ⁴⁴ Hann, R. A. Langmuir-Blodgett Films. Cap.2 New York. (1990).
- ⁴⁵ Liu, J.; Feng, X.; Fryxell, G. E.; Wang, L.; Kim, A. Y. and Gong, M. Hybrid Mesoporous Materials with Functionalized Monolayers. *Adv. Mater.* 10, 161 (1998).
- ⁴⁶ Asefa, T.; Yoshina-Ishii, C.; MacLachlan, M. J. and Ozin, G. A. New nanocomposites: putting organic function "inside" the channel walls of periodic mesoporous silica. *J. Mater. Chem.* 10, 1751 (2000).
- ⁴⁷ Yamamoto, K.; Sakata, Y.; Nokara, Y.; Takakashi, Y.; Tatsumi, T. Organic-Inorganic Zeolite Containing Organic Frameworks, *Science*, 300, 470 (2003).
- ⁴⁸ Kloetstra, K. R.; van Bekkum, H. and Jansen, J. C. Mesoporous material containing framework tectosilicate by pore-wall recrystallization. *Chem. Commun.* 2281 (1997).
- ⁴⁹ Liu Yu, Zhang, W. and Pinnavaia, T. J. Steam-Stable Aluminosilicate Mesostructures Assembled from Zeolite Type Y Seeds. *J. Am. Chem. Soc.* 122, 8791 (2000).
- ⁵⁰ Liu, Yu; Zhang, W.; Pinnavaia T. J. Steam-Stable MSU-S Aluminosilicate Mesostructures Assembled from Zeolite ZSM-5 and Zeolite Beta Seeds. *Angew. Chem. Int. Ed.* 40, 1255 (2001).
- ⁵¹ Liu Yu; Pinnavaia, T. J. Assembly of Hydrothermally Stable Aluminosilicate Foams and Large-Pore Hexagonal Mesostructures from Zeolite Seeds under Strongly Acidic Conditions. *Chem. Mater.* 14, 3 (2002).
- ⁵² Huang, L. and Li, Q. Synthesis and Characterization of Composite MCM-41/ZSM-5 Material. *Proceedings of the 12th International Zeolite Conference. Stud. Surf. Sci. Catal.* 707 (1998).
- ⁵³ Karlsson, A., Stocker, M. and Schmidt, R. Attempts of Structuring the Pore Walls of Mesoporous MCM-41 Materials. *Proceedings of the 12th International Zeolite Conference. Stud. Surf. Sci. Catal.* 713 (1998).
- ⁵⁴ Parera, J. M. and Figoli N. S. Chemistry and Processing of Petroleum. cap. 1. in: *Catalytic Naphtha Reforming Science and Tecnology*. New York (1995).
- ⁵⁵ Giapetta, F. G. and Wallace, D. N. Catalytic Naphtha Reforming. *Catal. Rev.*, 5, 67 (1971).
- ⁵⁶ Sterba, M. J. and Haensel, V. Catalytic Reforming. *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 15, 1 (1976).
- ⁵⁷ Paál, Z. Basic Reactions of Reforming on Metal Catalysts. cap. 2 pg. 19. in: *Catalytic Naphtha Reforming Science and Tecnology*. New York, (1995).
- ⁵⁸ Parera, J. M. and Figoli, N. S. Reactions in the Commercial Reformer. cap. 3. pg. 45. in: *Catalytic Naphtha Reforming Science and Tecnology*. New York, (1995).

- ⁵⁹ Sparks, D. E.; Srinivasan, R.; Davis, B. H. Paraffin dehydrocyclization. Part 8. Conversion of n-octane with mono and bifunctional Pt-Al₂O₃ catalysts at 100 psig. *J. Mol. Catal.* 88, 325 (1994).
- ⁶⁰ Liu, K.; Fung, S. C.; Ho T. C. and Rumschitzki, D. S. Heptane Reforming over Pt-Re/Al₂O₃: Reaction Network, Kinetics, and Apparent Selective Catalyst Deactivation. *J. Catal.* 206, 188 (2002).
- ⁶¹ Mériaudeau, P. and Naccache, C. Dehydrocyclization of Alkanes Over Zeolite-Supported Metal Catalysts: Monofunctional or Bifunctional Route. *Catal. Rev. – Sci. Eng.*, 39, 5 (1997).
- ⁶² Shum, V. K.; Butt, J. B.; Sachtler, W. H. M. *Appl. Catal.*, 11, 151 (1984).
- ⁶³ Sivasanker, S.; Padalkar, S. R. Mechanism of Dehydrocyclization of n-Alkanes over Platinum-Alumina Catalysts. *Appl. Catal.* 39, 123 (1988).
- ⁶⁴ Jentoft, R. E.; Tsapatsis, M.; Davis, M. E.; Gates, B. C. Platinum Clusters Supported in Zeolite LTL: Influence of Catalyst Morphology on Performance in n-Hexane Reforming. *J. Catal.* 179, 565 (1998).
- ⁶⁵ Dai, L.; Hashimoto, Y.; Tominaga, H.; Tatsumi, T. Reforming of Hexane with Pt/zeolite catalysts. *Catal. Lett.*, 45, 107 (1997).
- ⁶⁶ Lane, G. S.; Modica, F. S.; Miller, J. T. Platinum/Zeolite Catalyst for Reforming n-Hexane: Kinetic and Mechanistic Considerations. *J. Catal.* 129, 145 (1991).
- ⁶⁷ Hocht, M.; Jentys, A. and Vinek, H. Hydroisomerization of Heptane Isomers over Pd/SAPO Molecular Sieves: Influence of the Acid and Metal Site Concentration and the Transport Properties on the Activity and Selectivity. *J. Catal.* 190, 419 (2000).
- ⁶⁸ Yao, N.; Pinckney, C. Lim, S. Pak, C.; Haller, G. L. Synthesis and characterization of Pt/MCM-41 catalysts. *Micropor. and Mesopor. Mater.* 44-45, 377 (2001).
- ⁶⁹ Chatterjee, M.; Iwasaki, T.; Hayashi, H.; Onodera, Y.; Ebina, T. and Nagase, T. Room-temperature formation of thermally stable aluminium-rich mesoporous MCM-41. *Catal. Lett.* 52, 21 (1998).
- ⁷⁰ Ryoo, R.; Ko C. H.; Kim, J. M.; Howe, R. Preparation of nanosize Pt clusters using ion exchange of Pt(NH₃)₄²⁺ inside mesoporous channel of MCM-41. *Catal. Lett.* 37, 29 (1996).
- ⁷¹ Hitz, S.; Prins, R. Influence of Template Extraction on Structure, Activity, and Stability of MCM-41 Catalysts. *J. Catal.*, 168, 194 (1997).
- ⁷² Koh, C. A.; Nooney, R.; Tahir, S. Characterisation and Catalytic Properties of MCM-41 and Pd/MCM-41 materials. *Catal. Lett.* 47, 199 (1997).
- ⁷³ Flanigen, E. M.; Khatami, H.; Szymanski, H. A. Infrared Structural Studies of Zeolite Frameworks. *Adv. Chem. Ser.* 101, 201 (1971).

-
- ⁷⁴ Montes, A.; Cosenza, E.; Giannetto, G.; Urquieta, E.; Melo, R. A. de; Gnep, N. S. and Guisnet, M. Thermal decomposition of surfactant occluded in mesoporous MCM-41 type solids. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 117, (1998).
- ⁷⁵ Mokaya, R. Al_x^{n+} grafted MCM-41 Catalysts: Probing the Influence of Temperature on the Alumination Process. *J. Catal.* 193, 103 (2000).
- ⁷⁶ Kruk, M.; Jaroniec, M. Application of Large Pore MCM-41 Molecular Sieves to Improve Pore Size Analysis Using Nitrogen Adsorption Measurements. *Langmuir*. 13, 6267 (1997).
- ⁷⁷ Greg, S. J.; Sing, K. S. W. Adsorption, Surface Area and Porosity, 2^a ed. Cap. 1-4, Academic Press. (1982).
- ⁷⁸ Storck, S.; Bretinger, H.; Maier, W. F. Characterization of micro- and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis. *Appl. Catal. A: General.*, 174, 137 (1998).
- ⁷⁹ Kruk, M.; Jaroniec, M.; Sayari, A. Relations between Pore Structure Parameters and Their Implications for Characterization of MCM-41 Using Gas Adsorption and X-ray Diffraction. *Chem. Mater.* 11, 492 (1999).
- ⁸⁰ Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquérol, J.; Siemieniewska, T. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure Appl. Chem.* 57, 603 (1985).
- ⁸¹ Long, Y.; Xu, T. Sun, Y.; Dong, W. Adsorption Behavior on Defect Structure of Mesoporous Molecular Sieve MCM-41. *Langmuir*. 14, 6173 (1998).
- ⁸² Lin, H. P.; Wong, S. T.; Mou, C. Y.; Tang, C. Y. Extensive Void Defects in Mesoporous Aluminosilicate MCM-41. *J. Phys. Chem. B* 104, 8967 (2000).
- ⁸³ Adamiec, J.; Fiedorow, R. M. J.; Wanke, S. E. The Influence of Acid-Base Properties of Oxide Supports on Platinum Dispersion during Oxygen Treatments. *J. Catal.* 95, 492 (1985).
- ⁸⁴ Bourdillon, G.; Gueguen, C.; Guisnet, M. Characterization of Acid Catalysts by Means of Model Reactions. I. Acid Strength Necessary for the Catalysis of Various Hydrocarbon Reactions. *Appl. Catal.*, 61, 123 (1990).
- ⁸⁵ Hong, Y.; Gruver, V.; Fripiat, J. J. Role of Lewis Acidity in the Isomerization of n-Pentane and o-Xylene on Dealuminated H-Mordenites. *J. Catal.* 150, 421 (1994).
- ⁸⁶ Farrauto, R. J. and Bartholomew, C. H. in: *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*. pg 535-547. Chapman & Hall. (1997)
- ⁸⁷ Matsushashi, H.; Shibata, H.; Nakamura, H. Arata, K. Skeletal isomerization mechanism of alkanes over solid superacid of sulfated zirconia. *Appl. Catal. A: general* 187, 99 (1999).

- ⁸⁸ Tran, M. T.; Gnep, N. S.; Szabo, G. and Guisnet, M. Isomerization of n-Butane over H-Mordenites under Nitrogen and Hydrogen: Influence of the Acid Site Density. *J. Catal.* 174, 185 (1998).
- ⁸⁹ Asuquo, R. A.; Eder-Mirth, G. and Lercher, J. A. n-Butane Isomerization over Acidic Mordenite. *J. Catal.* 155, 376 (1995).
- ⁹⁰ Benazzi, E., Silva, J. M., Ribeiro, M. F. and Guisnet, M. Isomerization of C8 Aromatic Cut. Improvement of the Selectivity of MOR- and MFI-Catalysts by Treatment with Aqueous Solutions of $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 97, Elsevier, Amsterdam, p. 393 (1995).

