



Grupo de
Peneiras
Moleculares,
Micro- e
Mesoporeas



1150053335



T/UNICAMP F889f



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Química

Departamento de Química Inorgânica

Dissertação de Mestrado

“Formação de Híbridos e Compósitos a Partir de Peneiras Moleculares”

Autor: **Gustavo Nascimento Frenhani**

Orientador: **Prof. Dra. Heloise de Oliveira Pastore**

UNIDADE	IQ
Nº CHAMADA	
	F
V	EX
TOMBO BC	53335
PROC.	124103
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	128.11,00
DATA	23/04/03
Nº CPD	

CM00182267-0

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

F887f

Frenhani, Gustavo Nascimento
Formação de híbridos e compósitos a partir
de peneiras moleculares / Gustavo Nascimento
Frenhani. – Campinas, SP: [s.n], 2002.

Orientadora: Heloise de Oliveira Pastore.

Dissertação (mestrado) – Universidade
Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Híbridos. 2. Compósitos e peneiras. 3. Mole-
culares. 4. I. Pastore, Heloise de Oliveira. II. Uni-
versidade Estadual de Campinas. III. Título.

AGRADECIMENTOS

- À minha família, pelo constante apoio, sempre respeitando e incentivando minhas escolhas e decisões.
- À minha orientadora, professora Dra. Heloíse de Oliveira Pastore, pela orientação deste trabalho, pela forma com a qual transmite seus preciosos ensinamentos e por fazer o possível e o impossível por seus alunos.
- Aos colegas do Grupo de Peneiras Moleculares Micro e Mesoporosas (GPMMM), em especial à Teresa, Erica, Ana Lúcia, Artur, Marcelo e Marilene, pelo ótimo ambiente de trabalho, pela troca de idéias e informações e pelos momentos de descontração, que não foram poucos.
- À Renata, por estar sempre ao meu lado, apesar da distância.
- Aos meus amigos da turma UNICAMP - 95, Lauter, Renato, Ernesto, Mateus, Marcelo, Chiquinho e Cesar, pela amizade de longa data.
- Aos técnicos do IQ por todo o suporte com relação às análises, em especial à Raquel, Márcia, Cássia e Iara.
- Aos funcionários da biblioteca do Instituto de Química - BIQ - pelo auxílio na busca de informações quando o acesso nem sempre era fácil.
- À Fapesp e ao CNPq pelo auxílio financeiro.
- Ao Instituto de Química da UNICAMP pelo espaço e estrutura oferecidos.
- À Deus, por tornar tudo possível.

Descrição

O trabalho intitulado “Formação de Híbridos e Compósitos a Partir de Peneiras Moleculares” tem como objetivo o aumento da acidez de peneiras moleculares, muito utilizadas como catalisadores nos mais variados processos, através de mudanças realizadas após ou durante a síntese do material.

Três procedimentos foram estudados:

1) Inicialmente, trabalhou-se com o aumento da acidez da peneira molecular mesoporosa MCM-41 pela formação do híbrido MCM-41/ZSM-5. Isto foi feito através da recristalização parcial das paredes amorfas características deste material gerando embriões com estrutura zeolítica MFI. Esta recristalização se deu por duas rotas:

- troca iônica com hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH), que é o agente direcionador das espécies MFI, seguida de tratamento hidrotérmico.
- adição de TPAOH diretamente ao meio reacional durante a síntese da MCM-41 e posterior tratamento hidrotérmico do material.

2) Realizou-se também a deslaminação do precursor lamelar do zeólito MCM-22 sintetizado por tratamento hidrotérmico estático. Este processo aumenta a acessibilidade aos sítios ácidos do material aumentando, portanto, sua acidez. A deslaminação é resultado do intumescimento do espaço interlamelar do precursor com moléculas de brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr) seguido de tratamento com ultra-som e calcinação.

3) Finalmente, dois compósitos foram preparados por ancoramento utilizando-se a MCM-41 como substrato: o primeiro incorporando espécies $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$ e posterior tratamento oxidativo e ácido gerando terminações $-\text{SO}_3\text{H}$ e a segunda incorporando-se espécies $\text{Zr}(\text{OBut})_4$ gerando espécies potencialmente ativas ZrO_2 onde ancorou-se íons SO_4^{2-} .

Abstract

The present work, entitled "Hybrids and Composites Formation from Molecular Sieves" aims the improvement of molecular sieves acidity, extensively used as catalysts over several processes, by transformations performed after or during the material synthesis.

Three procedures were studied:

1) First, we have worked with the acidity increase of MCM-41 mesoporous molecular sieve by formation of a hybrid MCM-41/ZSM-5. This was done through partial recrystallization of the amorphous walls, particular of this material, resulting in embryonic nucleus with zeolitic structure MFI-like. Two routes attempted this recrystallization:

- ionic exchange with tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH), which is the template for MFI species, followed by hydrothermal treatment.

- addition of tetrapropylammonium hydroxide directly to the reaction medium during MCM-41 synthesis followed by hydrothermal treatment.

2) We performed the delamination of the lamellar precursor of MCM-22 zeolite prepared by static hydrothermal treatment. This procedure increases the accessibility to active sites present in the material, hence increasing the material acidity itself. The delamination is obtained as a result of a process of swelling that occurs in the precursor interlamellar region with cetyltrimethylammonium bromide (CTABr) molecules, followed by sonication and calcination.

3) Finally, two composites using MCM-41 as inorganic source were prepared by grafting: the first incorporating $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$ species followed by acid and oxidative treatment generating $-\text{SO}_3\text{H}$ terminations, and the second incorporating $\text{Zr}(\text{OBut})_4$ species generating potentially active species ZrO_2 where SO_4^{2-} ions were attached.

GUSTAVO NASCIMENTO FRENHANI

Rua Viscondessa de Campinas, 459

Nova Campinas 13092 – 350 Campinas – SP

(19) 3253-0330 (residência) (19) 91141410 (celular)

gfrenhani@yahoo.com.br

FORMAÇÃO

- Curso superior de Química realizado no Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP.
- Pós-Graduação, nível Mestrado, realizada no Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP.

ESTÁGIOS

- Estágio realizado junto à empresa Cyanamid Química na sua fábrica em Paulínia, SP, no período de janeiro a julho de 1999. Trabalho realizado no laboratório de Desenvolvimento de Processos envolvendo a síntese e caracterização de um princípio ativo.
- Estágio realizado junto ao departamento de Química Analítica do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, no período de dezembro de 1997 a dezembro de 1998, com bolsa de Iniciação Científica da FAPESP.

CONGRESSOS E CURSOS

- 21^a, 23^a e 24^a REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA – SBQ, realizadas em Poços de Caldas, MG, nos anos de 1998, 2000 e 2001. Um trabalho apresentado em cada edição.
- 14^a CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, realizado em São Pedro, SP, no período de 3 a 6 de dezembro de 2000 e um trabalho apresentado.

- 10ª ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA realizado pelo Departamento de Química da UFSM em Santa Maria, RS, no período de 31 de agosto a 3 de setembro de 1999 e um trabalho apresentado.

- "Tópicos Especiais em Catálise Heterogênea (Aplicações de espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear à Catálise Heterogênea)" ministrado pelo Prof. Calderello da Universidade de Lyon, França, no período de 01 a 03 de dezembro de 1999 realizado pelo programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos.

- "Segurança em Laboratório Químico e Tratamento de Resíduos", durante a 21ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO

1.1 Peneiras Moleculares Microporosas – Zeólitos

1.1.1 Histórico.....	1
1.1.2 Características e Propriedades.....	2
1.1.3 Estrutura.....	5
1.1.4 Síntese.....	8
1.1.5 Aplicações.....	10
1.1.6 Acidez de Bronsted e Lewis.....	11

1.2 Peneiras Moleculares Mesoporosas

1.2.1 Introdução.....	14
1.2.2 Caracterização.....	17
1.2.3 Mecanismos de Formação	
1.2.3.1 Direcionamento por Cristal Líquido (LCT).....	22
1.2.3.2 Cooperativo	23
1.2.4 Parâmetros que Afetam a Síntese de Peneiras Moleculares Mesoporosas	
1.2.4.1 Efeito da Alcalinidade	25
1.2.4.2 Efeito da temperatura.....	26
1.2.4.3 Efeito do tempo.....	26
1.2.4.4 Efeito da Concentração de Surfactante.....	26
1.2.4.5 Efeito do Tratamento Pós-Síntese.....	27
1.2.5 Catálise por Peneiras Moleculares Mesoporosas	
1.2.5.1 Al-MCM-41.....	28
1.2.5.2 Metalossilicatos Mesoporosos – Me - MCM – 41.....	30

1.3 Materiais Híbridos	
1.3.1 Híbridos inorgânicos.....	32
1.3.2 Híbridos orgânicos-inorgânicos.....	36
1.4 Deslaminação de Precursores Zeolíticos Lamelares.....	40
2. <u>OBJETIVOS</u>.....	43
3. <u>EXPERIMENTAL</u>	
3.1 Híbrido MCM-41/ZSM-5	
3.1.1 Síntese do Silicato de Tetrametilamônio.....	44
3.1.2 Síntese da MCM-41.....	45
3.1.3 Troca Iônica.....	46
3.1.4 Recristalização da Estrutura.....	46
3.1.5 Efeito da proporção de glicerol na recristalização.....	46
3.1.6 Adição de TPAOH diretamente na síntese de MCM-41.....	47
3.2 Síntese da MCM-41/ZrO₂/SO₄²⁻	
3.2.1 Síntese MCM-41 contendo apenas sílica.....	47
3.2.2 Funcionalização da Si-MCM-41.....	48
3.3 Funcionalização da Si-MCM-41 com (3-mercaptopropil) trimetóxissilano (MPTS).....	48
3.4 Deslaminação de MCM-22	
3.4.1 Síntese - MCM-22 (P).....	49
3.4.2 Deslaminação.....	50
3.5 Caracterização das Amostras.....	50

4. RESULTADOS e DISCUSSÃO

4.1 Híbrido MCM-41/MFI

4.1.1 Difração de Raios-X.....	51
4.1.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho....	57
4.1.3 Análise do teor de alumínio por Espectroscopia de Emissão Atômica de Plasma Iônico Acoplado.	59
4.1.4 Termogravimetria (TG) e Análise Termogravimétrica Derivada (DTA).....	61
4.1.5 Adsorção Física de N ₂	71
4.1.6 Adsorção de Piridina monitorada por Espectroscopia de Absorção no Infravermelho.....	76
4.2 Recristalização em diversos teores de Glicerol.....	79
4.3 Deslaminação de MCM-22	
4.3.1 Difração de Raios-X e Espectroscopia de Absorção no Infravermelho.....	80
4.3.2 Adsorção Física de N ₂	81
4.3.3 Adsorção de Piridina monitorada por FTIR.....	83
4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	85
4.4 Funcionalização da Si-MCM-41 com 3-mercaptopropil trimetóxissilano (MPTS).....	86
4.5 MCM-41/ZrO₂/SO₄²⁻.....	88

5. CONCLUSÕES

5.1 Híbrido MCM-41/MFI.....	90
5.2 Deslaminação de MCM-22.....	93
5.3 Funcionalização da Si-MCM-41 com 3-mercaptopropil trimetóxissilano (MPTS).....	94

5.4 MCM-41/ZrO₂/SO₄²⁻ 94

6. BIBLIOGRAFIA 95

1. INTRODUÇÃO

1.1 Peneiras Moleculares Microporosas – Zeólitos

1.1.1 Histórico

Os zeólitos foram descobertos em 1756 quando o mineralogista sueco Cronstedt descobriu o primeiro zeólito mineral, a estilbita (1). Ele reconheceu os zeólitos como uma nova classe de minerais composta de aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos e alcalinos terrosos. Por causa do intumescimento observado no cristal quando este era aquecido, Cronstedt chamou-o de zeólito, do grego *zeo* = que ferve, e *lithos* = pedra.

Após esta classificação, inúmeras descobertas envolvendo zeólitos ocorreram tais como: a desidratação reversível dos zeólitos sem aparente modificação na morfologia e transparência do mineral (2); síntese hidrotérmica de quartzo aquecendo-se uma mistura de sílica com água numa autoclave (3); propriedades de troca iônica reversível em zeólitos (4); a primeira síntese hidrotérmica de um zeólito, a levinita (5); a idéia de que zeólitos desidratados apresentavam uma estrutura esponjosa, após a observação de que vários líquidos eram ocluídos por estes minerais (6); adsorção de amônia, ar, hidrogênio e outras moléculas pela chabazita (7).

Em 1932, MacBain cunhou o termo peneira molecular para designar sólidos que atuavam como peneiras a um nível molecular após observar que cristais de chabazita adsorviam água, metanol, etanol e ácido fórmico, mas rejeitavam benzeno, acetona e éter (8-9).

Na metade da década de 30, Barrer iniciou seu trabalho pioneiro com zeólitos elaborando, em 1945, a primeira classificação para esta classe de minerais. Em 1948 foi comunicada a primeira síntese definitiva de zeólitos, incluindo o análogo do zeólito mineral mordenita (10-11).

O trabalho de Barrer inspirou pesquisadores da Union Carbide Corporation a iniciar estudos com zeólitos. R. M. Milton e seu colaborador D. W. Breck

descobriram uma série de zeólitos hoje comerciais, entre eles o zeólito A, X e Y. Em 1962, a empresa Mobil Oil introduziu o zeólito X como um catalisador de craqueamento. Em 1967-69, esta mesma empresa relatou a síntese de dois zeólitos altamente silícicos, o β e o ZSM-5. Em 1977, 22.000 toneladas do zeólito Y foram utilizadas em craqueamento catalítico; neste mesmo ano a Mobil Oil introduziu zeólitos em processos de separação por troca-iônica (12).

Nos anos 80 houve um trabalho extensivo envolvendo a síntese e aplicação do zeólito ZSM-5 e outros zeólitos com alto teor de silício. Membros adicionais das famílias de peneiras moleculares à base de aluminofosfatos, SAPO, MeAPO, MeAPSO, EIAPO e EIAPSO, foram descobertos. Além disso, considerável esforço em sintetizar-se peneiras moleculares do tipo metalossilicatos foi feito, resultando na incorporação estrutural de metais como ferro, gálio, titânio, germânio, entre outros, durante a síntese de silicatos e aluminossilicatos (12).

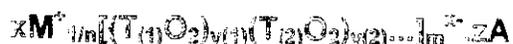
1.1.2 Características e Propriedades

O acesso aos sítios ácidos em catalisadores heterogêneos é controlado pelo diâmetro dos poros, que podem ser classificados em três tipos (13):

Tabela 1: Classificação dos poros em função do seu diâmetro.

Tipo	Diâmetro
Microporos	< 2,0 nm
Mesoporos	2,0 nm – 50 nm
Macroporos	> 50 nm

Zeólitos são peneiras moleculares microporosas cristalinas, naturais ou sintéticas, com elevada acidez. A fórmula geral dos zeólitos pode ser descrita como (14):



onde M = cátion de valência n ($x > 0$); T = elemento do esqueleto cristalino; A = água, moléculas diversas, pares iônicos ($z > 0$).

O interesse acadêmico e industrial pelos zeólitos provém da combinação única das propriedades desses materiais. Essa combinação permite que esta classe de sólidos microporosos seja empregada num vasto e diversificado espectro de funções. Dentre os inúmeros fatores relacionados à natureza química e física dos zeólitos, podemos destacar (12,15):

1) *Apresentam uma grande área superficial e grande capacidade de adsorção.*

Nos óxidos inorgânicos não-porosos apenas uma pequena fração dos átomos componentes do sólido está exposta, isto é, apenas os átomos localizados na superfície são acessíveis, portanto para expor um número adicional de átomos é necessário triturar o sólido, rompendo aglomerados e criando (expondo) defeitos. Diferentemente, nos zeólitos todos os átomos estão acessíveis na superfície interna microporosa e na superfície externa, e se tornam acessíveis não pelo rompimento de ligações químicas mas por estarem nas extremidades dos tetraedros compartilhados. Nesse caso a coordenação local dos átomos permanece invariável.

2) *As suas propriedades adsorptivas podem ser moduladas variando-se a natureza dos materiais de hidrofóbicos a hidrofílicos.*

Como todos os tetraedros TO_4 estão expostos na superfície interna do zeólito, eles estão, em princípio, disponíveis às moléculas cujo acesso for permitido pelas dimensões do poro. Portanto, uma série de modificações podem ser realizadas:

- Troca iônica envolvendo os cátions compensadores de carga na rede inorgânica. Com isso, pode-se introduzir cátions inorgânicos mais hidrofílicos ou orgânicos mais hidrofóbicos.
- Substituição de silício e alumínio por um outro heteroátomo.
- Preparação de partículas metálicas, a depender do metal.

- Ancoramento de grupos orgânicos, que influenciam diretamente o balanço hidrofóbico/hidrofílico do zeólito.

3) *É possível criar sítios ativos, por exemplo sítios ácidos, na estrutura. A capacidade de interação como ácido e a concentração destes sítios também pode ser controlada para uma aplicação específica.*

O ajuste da estrutura zeolítica pelo conjunto de modificações que podem ser realizadas permite a modulação das propriedades ácidas do material tais como densidade e força dos sítios ácidos, e o chamado número de vizinhos mais próximos (NNN, de "next nearest neighbours").

4) *O diâmetro dos poros, cavidades e canais está tipicamente numa faixa (0,5-1,2 nm) que compreende as dimensões de várias moléculas de interesse.*

Apenas a presença de sítios ácidos na estrutura zeolítica não garante uma elevada atividade catalítica. É indispensável que estes centros ácidos sejam acessíveis às moléculas a serem processadas. Os sítios existentes na superfície externa do material são mais facilmente acessados; os sistemas de poros, canais e/ou cavidades presentes no material devem apresentar janelas de acesso com dimensões compatíveis com o diâmetro médio das moléculas de substratos, para que estes possam alcançar os sítios ácidos no interior destes sistemas.

5) *Elevada seletividade evitando-se reações laterais.*

A estrutura de seus canais permite aos zeólitos apresentarem diferentes seletividades com relação à reagentes, produtos e estados de transição, possibilitando o direcionamento de uma dada reação catalítica a fornecer um único produto, evitando a ocorrência de reações indesejadas.

6) Elevada estabilidade térmica, hidrotérmica e resistência a ataques químicos.

Todas as propriedades discutidas, que são de vital importância não só para a catálise mas para outras áreas de aplicação dos zeólitos, e que fazem deles uma escolha atrativa para inúmeros processos industriais, são, em última análise, dependentes da estabilidade térmica e hidrotérmica desses materiais. No caso dos zeólitos, eles podem ser preparados não só para apresentarem esta estabilidade requerida, como também podem ser ativados para resistir à ataques químicos.

1.1.3 Estrutura

A unidade primária de construção de um zeólito é um tetraedro que consiste num cátion pequeno, como Si^{4+} , coordenado tetraedricamente com quatro átomos de oxigênio (Figura 1), também denominado de tetraedro TO_4 , $T = \text{Si}$ ou Al . O Al^{3+} coordena-se tanto tetraedricamente como octaédricamente com átomos de oxigênio em silicatos. Esta propriedade exerce uma profunda influência na composição e estrutura dos aluminosilicatos. Outros íons em coordenação tetraédrica em redes zeolíticas incluem P^{5+} , Ga^{3+} e Ge^{4+} (16).

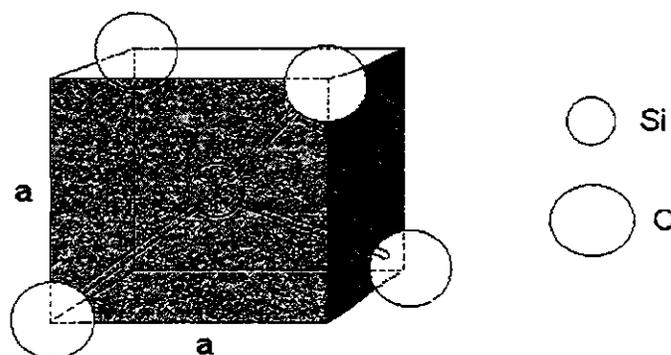


Figura 1: Unidade primária de construção dos zeólitos, o tetraedro TO_4 com $T = \text{Si}$ ou Al .

Esses tetraedros unem-se através do compartilhamento dos átomos de oxigênio que ocupam os vértices do tetraedro, resultando em uma combinação

que gera o esqueleto cristalino tridimensional do material (Figura 2). A complexidade das estruturas de silicatos e aluminosilicatos provém das diversas maneiras em que estes tetraedros podem estar conectados.

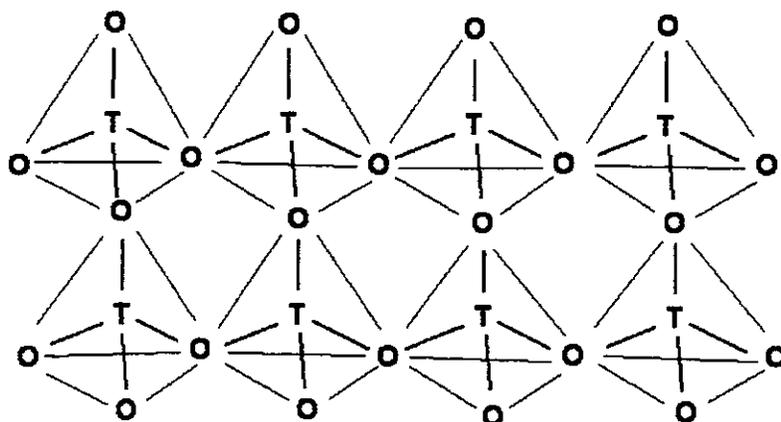


Figura 2: Formação da estrutura tridimensional dos zeólitos pelo compartilhamento dos vértices dos tetraedros TO_4 .

A substituição de silício pelo alumínio gera uma deficiência de cargas que deve ser neutralizada pela presença de uma espécie positiva, geralmente um cátion de metal alcalino ou alcalino terroso, que se localiza nos poros e cavidades da estrutura (Figura 3).

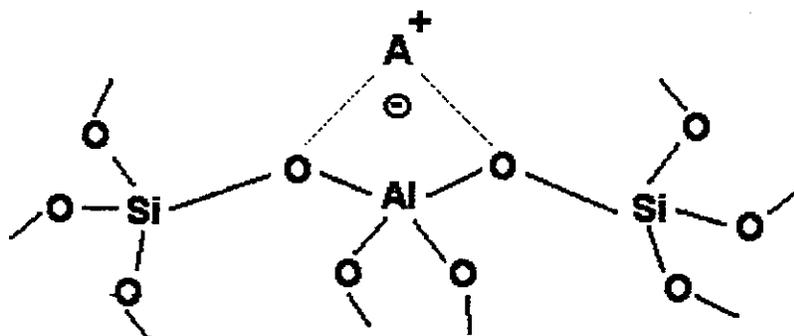


Figura 3: O sítio de troca iônica em zeólitos. A^+ é um cátion inespecífico. Se $A^+ = H^+$ tem-se um sítio ácido de Brønsted.

Diferentes tipos de aluminossilicatos resultam a partir de diferenças no modo como os tetraedros se conectam no espaço em uma, duas, ou três

dimensões e a partir dos tipos de íons presentes nos poros e cavidades contrabalanceando as cargas negativas geradas (16).

Formam-se assim canais e/ou cavidades de dimensões moleculares podendo ocorrer o aprisionamento de contra-íons, moléculas de água, dentre outros adsorbatos (16).

Sendo a unidade estrutural básica de um zeólito o tetraedro, a sua estrutura tridimensional é gerada pelas chamadas Unidades Secundárias de Construção (SBU) que, por sua vez, são originadas pela união dos tetraedros podendo formar anéis ou até mesmo poliedros (**Figura 4**). A união destas SBU's leva à formação dos cerca de 136 de estruturas cristalinas de zeólitos (até 2002) (17). Destas, cerca de 13 são consideradas mais importantes devido à aplicações catalíticas e uso na área de novos materiais: SOD, LTA, FAU, EMT, LTL, CHA, MOR, BEA, MFI, MEL, AFI, VFI e CLO. Algumas destas estruturas são mostradas na **Figura 5**. Para cada nova estrutura é atribuído um código mnemônico de 3 letras. Alguns deles são autoexplicativos: SOD para sodalita, FAU para faujasita, MOR para mordenita, CHA para chabazita e CLO para cloverita. Outros códigos têm relação com o descobridor: LTA e LTL são "Linde Type A" e "Linde Type L", respectivamente, e MFI é "Mobil Five", etc.

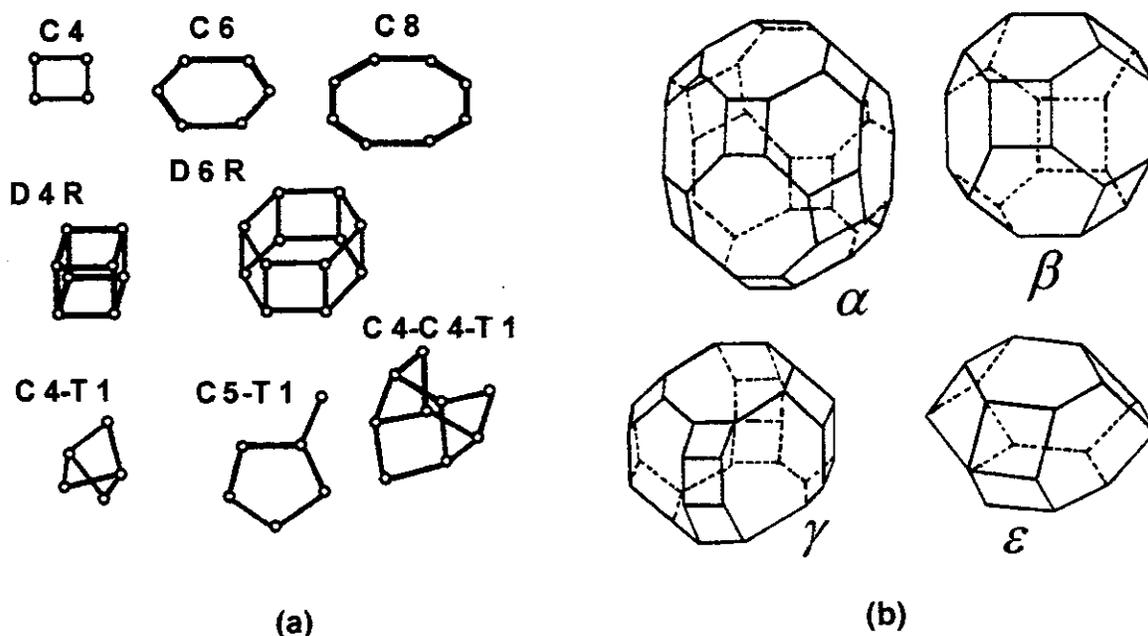


Figura 4: (a) Unidades secundárias de construção (SBU) e (b) alguns poliedros presentes em estruturas zeolíticas.

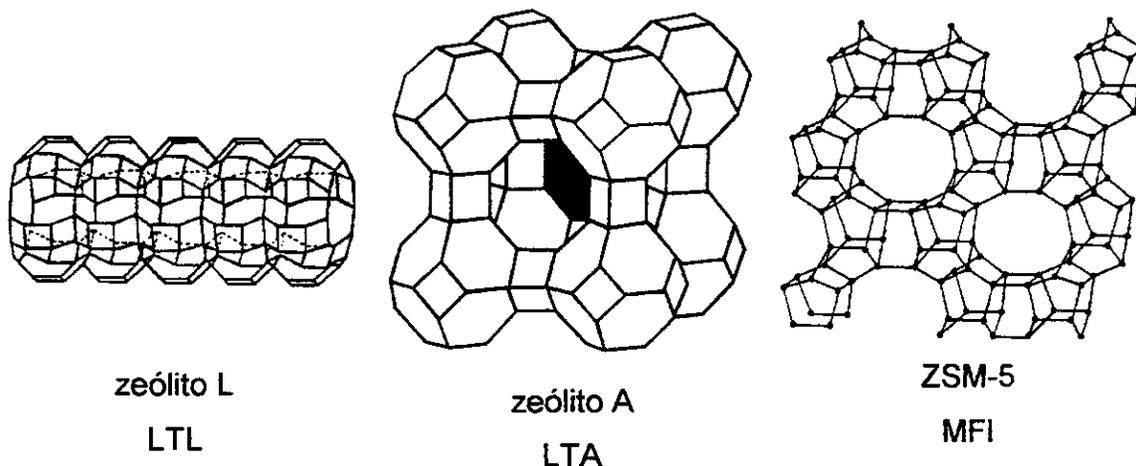


Figura 5: Estrutura tridimensional dos zeólitos L, zeólito A e ZSM-5.

1.1.4 Síntese

A síntese de zeólitos é baseada principalmente no mecanismo via *template* (gabarito), onde um direcionador estrutural é utilizado, seguido da cristalização por técnicas hidrotérmicas dos géis hidrolíticos obtidos; outros métodos são disponíveis como reações de sinterização e pneumatólise (18). O termo hidrotérmico se refere a recristalizações a partir de sistemas aquosos em temperaturas superiores a 100°C, realizadas em sistemas fechados para manter a pressão de vapor da água; assim o esqueleto aluminossilícico pode ser estabilizado durante o crescimento pela oclusão de moléculas convidadas (16, 19). A função mineralizante da água contribui significativamente para a versatilidade da química hidrotérmica devido à uma série de fatores; i) a água promove a estabilização de retículos porosos devido ao preenchimento de espaços; ii) água é um bom solvente auxiliando na dissolução dos componentes sólidos; iii) a água sob altas pressões e temperaturas pode hidrolisar e reformar ligações do tipo Si-O-Si e Si-O-Al aumentando a reatividade química dos precursores (20).

A maioria dos zeólitos sintéticos são produzidos em condições de não equilíbrio e são considerados, num senso termodinâmico, como fases metaestáveis. Para um sistema de quatro componentes, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ por exemplo, a 1000 atm e excesso de água, numa faixa de temperatura

compreendida entre 290 °C e 700 °C, podem ser obtidos as fases sintéticas albita, analcima, mordenita, hidroxicantrinita, natrolita, nefelina hidratada, hidroxisodalita e montmorilonita. Para o mesmo sistema, com composições químicas idênticas ou semelhantes e temperaturas inferiores a 200 °C, obtém-se diferentes espécies zeolíticas na forma de fases metaestáveis. A cristalização de silicatos a partir de géis pode ser entendida em termos da energia livre (Figura 6). A mistura reacional é formada por componentes que primeiro formarão a fase a, a qual é convertida, com o tempo, na fase b ou c. Na região em que a temperatura é tal que possibilita a formação de a ou b, as velocidades de nucleação e crescimento dos cristais são importantes; a fase metaestável a, que preferencialmente forma-se no meio, transforma-se na fase b que por sua vez transforma-se na fase mais estável c (16).

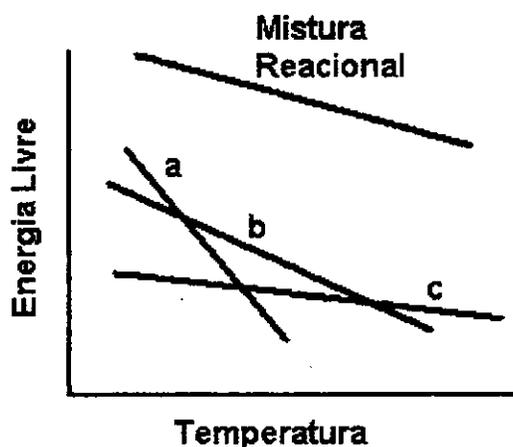


Figura 6: Gráfico ilustrando a metaestabilidade dos zeólitos.

Com raras exceções, zeólitos naturais não se formam em condições hidrotérmicas ácidas. Diversos exemplos são encontrados na literatura em que o período de indução e a velocidade de cristalização são influenciados pela concentração de OH⁻ (20-23). Assim como a água, o íon OH⁻ é um agente mineralizante efetivo, dissolvendo a sílica e alumina presentes. A maior velocidade de cristalização observada com o aumento de pH pode ser atribuída à maior

concentração de espécies solúveis no meio favorecendo a nucleação a partir das espécies precursoras.

Assim como a alcalinidade, a temperatura é um parâmetro que afeta a cinética de nucleação no processo de cristalização dos zeólitos. Em geral, a velocidade de nucleação e deposição dos cristais aumenta com a temperatura, como é observado para os zeólitos mordenita, NaY e ZSM-5 (21-24). No entanto há uma temperatura limite, em torno de 350 °C até onde se obtém silicatos como único produto (25).

1.1.5 Aplicações

Catálise e catalisadores heterogêneos são essenciais à nossa atual tecnologia para a produção e consumo de combustíveis, fabricação e processamento de produtos químicos, plásticos, etc (26).

É possível dizer que, atualmente, os zeólitos constituem a classe de sólidos ácidos mais largamente utilizados como catalisadores na indústria. São altamente eficientes como catalisadores nas mais diversas áreas tais como refino de óleo, petroquímica, síntese orgânica envolvendo química fina e especialidades, particularmente quando estes processos lidam com moléculas que apresentam diâmetro cinético abaixo de 1nm. Os zeólitos exibem excelentes performances em catálise ácida que podem ser atribuídas não só ao alto grau de uniformidade da estrutura microporosa como também à elevada acidez intrínseca do material. No entanto, o espectro de aplicações dos zeólitos vai muito além à sua utilização como catalisadores em processos industriais.

Os zeólitos apresentam um amplo conjunto de aplicações sendo quatro as áreas que merecem destaque (12):

1- Adsorventes/ Dessecadores / Processos de Separação

Incluem aplicações como agentes secantes; purificação e separação de misturas e gases; trocadores iônicos (eliminação de Ca^{2+} e Mg^{2+} de água, de NH_4^+

do esgoto), importantes processos de separação como por exemplo de parafinas lineares daquelas ramificadas, p-xileno de seus isômeros, etc.

2- Catalisadores

Zeólitos são utilizados como catalisadores ou como suportes para espécies cataliticamente ativas. Inúmeras são as reações que empregam os zeólitos: craqueamentos, hidrocraqueamentos, alquilações, isomerizações, hidrogenações, sínteses, polimerizações, desproporcionamentos, etc.

Com relação ao refino do petróleo, o craqueamento catalítico é, sem dúvida, o processo em que mais se aplicam os zeólitos como catalisadores (Y, ZSM-5) seguido por catalisadores de hidrocraqueamento (Y, mordenita). Processos petroquímicos importantes que utilizam zeólitos como catalisadores incluem produção de etilbenzeno pela alquilação de benzeno, isomerização de xileno, desproporcionamento de tolueno sobre catalisadores contendo ZSM-5.

3- Detergentes

Em 1974 a Henkel introduziu o zeólito A em detergentes como agentes seqüestrantes de Ca^{2+} e Mg^{2+} , em substituição aos fosfatos, suspeitos de provocarem danos ao meio ambiente.

4- Outros

Tanto zeólitos sintéticos como naturais são utilizados num número de aplicações tais como tratamento de efluentes industriais, tratamento de efluentes nucleares, suprimentos para ração animal, etc.

1.1.6 Acidez de Brönsted e Lewis

A importância prática dos zeólitos como catalisadores é bem conhecida, entretanto qualquer aplicação minimamente bem embasada depende do estudo detalhado da estrutura cristalina desses materiais e a natureza de seus sítios ácidos. Os sítios mais exaustivamente estudados são os de Brönsted (Figura 3);

tais sítios são representados pelo grupo hidroxila ligado em ponte, compensando a carga negativa gerada pela incorporação de átomos de alumínio (27).

Em termos de catálise ácida, a acidez de Lewis não exerce a mesma influência que a acidez de Brønsted. A acidez de Lewis deve-se basicamente a três fontes: i) alumínio estrutural tricoordenado (Figura 7(a)), ii) alumínio extra-estrutural (28) e iii) alumínio estrutural tetraédrico com possibilidade de expansão da coordenação (Figura 7(b)).

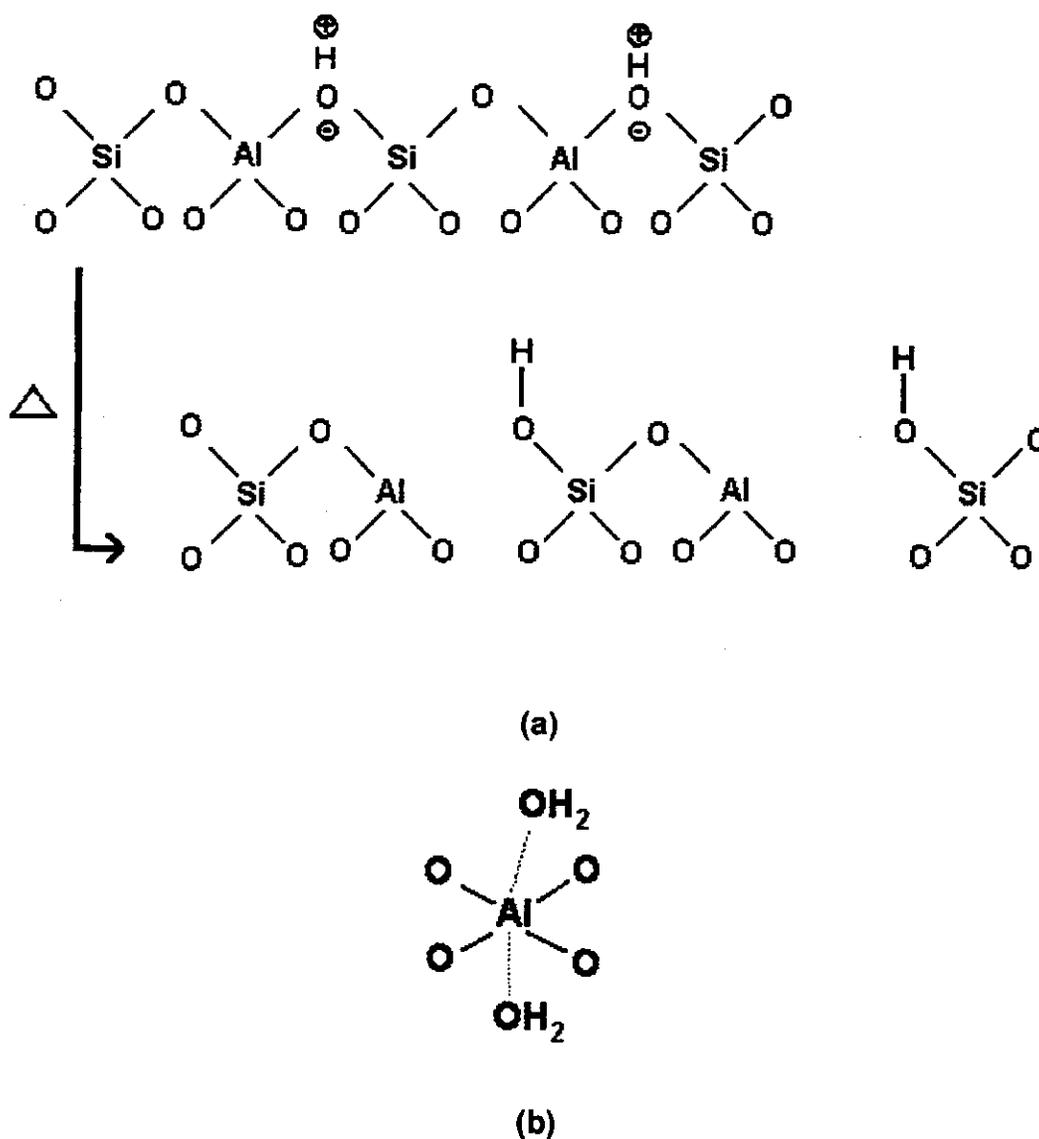


Figura 7: Sítio ácido de Lewis: (a) Formação de alumínio estrutural tricoordenado numa rede zeolítica e (b) alumínio tetraédrico com a coordenação expandida.

Uma das principais técnicas utilizadas para a análise qualitativa e quantitativa de sítios ácidos em peneiras moleculares é a adsorção de uma molécula sonda monitorada por FTIR.

Muito freqüentemente, utiliza-se a piridina (29-33) como molécula-sonda uma vez que esta espécie permite a distinção entre sítios de Brønsted, que formam o íon piridínio após a adsorção (**Figura 8(a)**), bem como sítios ácidos fortes e fracos de Lewis, isto é, grupos que interagem com a piridina pela doação de par eletrônico (**Figura 8(b)**) e por pontes de hidrogênio (**Figura 8(c)**), respectivamente (29). A existência dos sítios representados na **Figura 8(a)** ou **8(c)** depende do grau de transferência do próton: máximo em **8(a)** e mínimo em **8(c)**. Esse efeito é produto da combinação particular de acidez do sólido e basicidade da molécula – sonda. A possibilidade de diferenciação entre os sítios ácidos torna esta técnica muito útil no estudo do potencial catalítico do material, tanto em termos de acessibilidade aos sítios como em relação à estabilidade térmica destes. Outras sondas são utilizadas para tal caracterização, inclusive para a análise de grupos hidroxila em ambientes químicos diferentes: benzeno (29), amônia (30) e CO e D₂ (34).

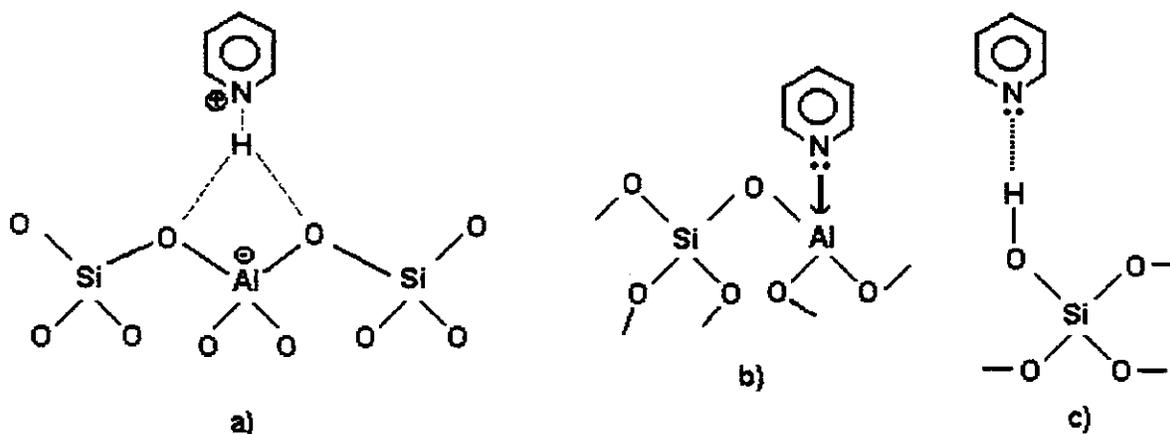


Figura 8: (a) Formação do íon piridínio pelo sítio ácido de Brønsted; interação da piridina com (b) um sítio de Lewis forte e (c) com um sítio de Brønsted fraco (silanol).

A maioria das reações utilizadas pela indústria, envolvendo seletividade de forma de reagentes e/ou produtos, empregam catalisadores zeolíticos com diâmetro de poro entre 0,5 e 0,6 nm. Esta dimensão é suficiente para acomodar uma gama diversificada de pequenas moléculas de interesse tecnológico. Entretanto, a atual necessidade de catalisadores heterogêneos para processar moléculas de hidrocarbonetos de alta massa molecular, que são de crescente importância, fica bastante limitada pelo tamanho do poro dos zeólitos utilizados. O zeólito com o maior diâmetro de poro comercialmente utilizado (faujasita) possui microporos com diâmetro livre de apenas 0,72 nm. A demanda por sólidos ácidos com maior diâmetro de poros engatilhou uma série de esforços, tanto na área acadêmica como em laboratórios industriais, para a preparação de tais materiais (26).

Um avanço significativo na ciência dos zeólitos ocorreu em 1982 quando Wilson e colaboradores (35) reportaram a síntese de uma nova classe de aluminofosfatos microporosos cristalinos (os chamados ALPO's), com poros formados por anéis de mais de 12 membros (ou átomos T) resultando num espaço livre de 0,8 nm. Em seguida, em 1988, Davis e colaboradores anunciaram a síntese da VPI-5 (36), um ALPO formado por anéis de 18 membros capaz de adsorver moléculas de até 1,3 nm. Desde então, materiais microporosos com abertura de poros formada por anéis de 20 membros foram reportadas: cloverita (37), um galofosfato; JDF-20 (38), um ALPO; e UTD-1 (39), uma peneira molecular altamente silícica. Todos estes materiais apresentam estabilidade térmica limitada; sua atividade catalítica é desprezível, já que todos apresentam a rede inorgânica eletricamente neutra (26).

1.2 Peneiras Moleculares Mesoporosas

1.2.1 Introdução

Duas classes de materiais são utilizados extensivamente como catalisadores heterogêneos e adsorventes: sólidos inorgânicos microporosos (nos

quais incluem-se os zeólitos) e mesoporosos. A utilidade destes materiais reside na sua nanoestrutura que permite o acesso de moléculas a grandes superfícies internas formadas por canais e/ou cavidades, o que aumenta a atividade catalítica e a capacidade de adsorção. Materiais mesoporosos são sólidos tipicamente amorfos ou paracristalinos como sílicas, aluminas e alguns materiais lamelares modificados como silicalitas e argilas pilarizadas (40). Os poros nestes materiais são geralmente espaçados irregularmente e apresentam uma larga distribuição de dimensões. Apesar dos consideráveis esforços concentrados em busca de estruturas na faixa da mesoporosidade, como a síntese da VPI-5 (36), cloverita (37) e AIPO-8 (41), com poros na faixa de 0,8-1,3 nm, peneiras moleculares mesoporosas com sistemas de canais uniformes, bem definidos, e estabilidade térmica e hidrotérmica significativas permaneciam inexistentes até bastante recentemente (40).

Em 1992, um grupo de pesquisadores da Mobil Oil Corp. relatou a síntese de uma família de peneiras moleculares mesoporosas, designada M41S (40, 42), formada por canais cujo diâmetro varia de 1,5-10 nm ordenados num arranjo hexagonal (MCM-41), cúbico (MCM-48) ou lamelar. Estes materiais podem ser preparados pelo que foi originalmente descrito como Direcionamento por Cristal Líquido, onde moléculas de surfactante catiônico, mais precisamente do tipo $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NX$, onde $X = Br, Cl$ ou OH , atuam como templates da estrutura. Diversos fatores podem afetar a fase final preferencialmente formada: razão surfactante/Si, concentração de surfactante, comprimento da cadeia hidrofóbica da molécula de surfactante, temperatura de reação, fonte de sílica, presença de cátions como Na^+ , e tratamento hidrotérmico pós-síntese (15, 26). As mesofases obtidas e seus respectivos perfis de raios-X estão ilustradas na **Figura 9**.

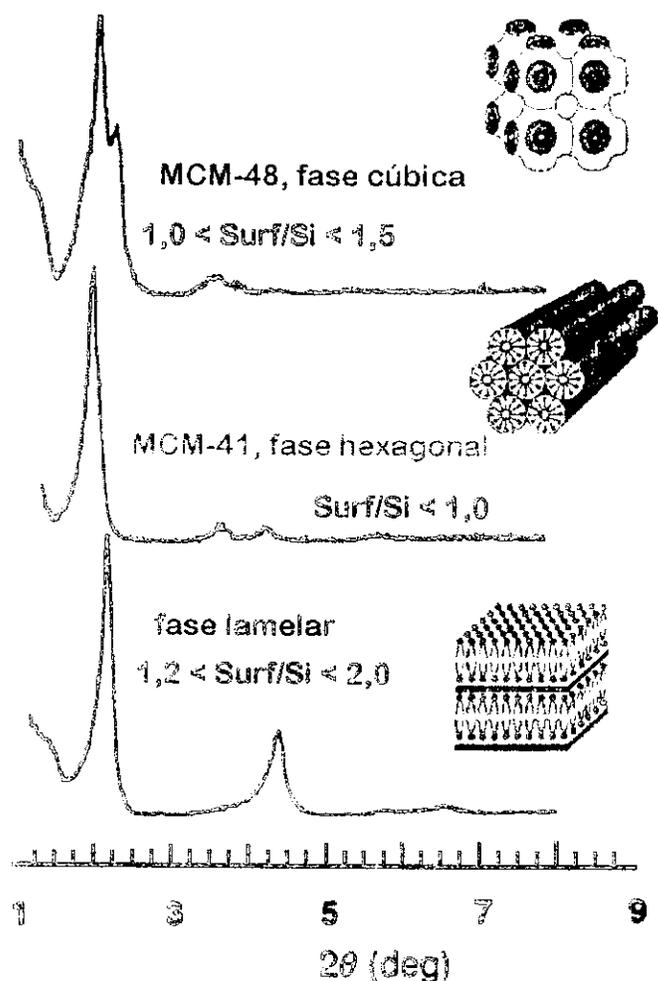


Figura 9: Perfis de difração de raios-X para as mesofases obtidas.

O sistema com arranjo hexagonal de poros, também conhecido como MCM-41, é, sem dúvida, o mais importante membro desta família. Este material apresenta uma alta uniformidade de seus canais monodimensionais arranjados hexagonalmente (Figura 10), estreita distribuição no tamanho de seus poros, elevada estabilidade térmica e hidrotérmica resistindo à calcinações de até 900°C em ar (26), e elevada área superficial específica (acima de $700\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$). O diâmetro dos seus poros pode ser modulado em função do comprimento da cadeia alquílica das moléculas de surfactante. O diâmetro de poro médio da Si-MCM-41 aumenta de 1,8 para 2,2 nm e 3,7 nm quando o número de átomos de carbono presentes na cadeia alquílica do surfactante aumenta de 8 para 12 e 16, respectivamente (40).

O difratograma de raios-X típico para uma amostra de MCM-41 (Figura 9) apresenta quatro picos distintos, sendo o mais intenso atribuído à reflexão (100) e situado na região de menor ângulo. Os outros três picos, em ângulos maiores, são referentes às reflexões dos planos (110), (200) e (210). Estes quatro picos são indexados a uma cela unitária hexagonal.

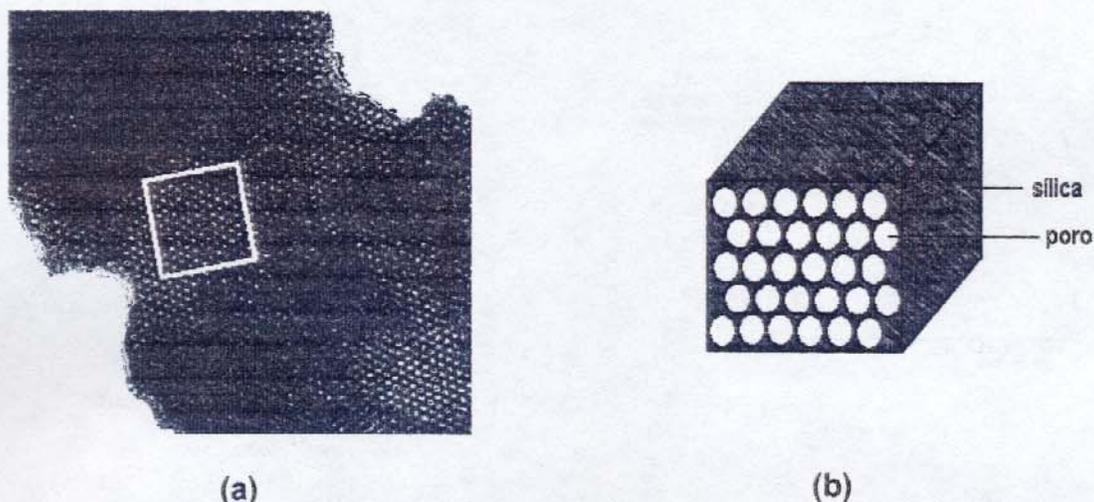


Figura 10: (a) Microscopia Eletrônica de Transmissão de uma amostra de MCM-41, pura sílica, aumento de 100.000 vezes (43); (b) arranjo hexagonal de poros cilíndrico na MCM-41.

1.2.2 Caracterização

Diversas técnicas foram utilizadas com o intuito de demonstrar que as paredes dos poros da MCM-41 exibem propriedades muito semelhantes daquelas exibidas pelos silicatos e aluminossilicatos amorfos. Estudos de FTIR e RMN-²⁹Si suportam a idéia de que materiais MCM-41 são amorfos em termos de ligação e arranjo atômico local. Espectros de infravermelho de MCM-41 silicato e aluminossilicato apresentam vibrações similares às vibrações de silicatos e aluminossilicatos amorfos, como mostra a **Figura 11a**. O espectro de RMN-²⁹Si (**Figura 11b**) mostra um único pico, largo, consistente com a idéia da ocorrência de uma faixa ampla de ângulos da ligação Si-O-Si, assim como para sílicas amorfas (44). Estes resultados, aliados à ausência de picos em altos ângulos nos respectivos difratogramas de raios-X, sugerem que a estrutura da parede dos

poros da MCM-41 assemelha-se mais à das sílicas e aluminossilicatos amorfos do que a estrutura dos zeólitos, em termos de ordenamento à curta distância e ligação química (44). A densidade da parede do poro da MCM-41 encontra-se, na maioria dos casos, bem próxima do valor que é relatado para a sílica amorfa ($2,2 \text{ g cm}^{-3}$) (45).

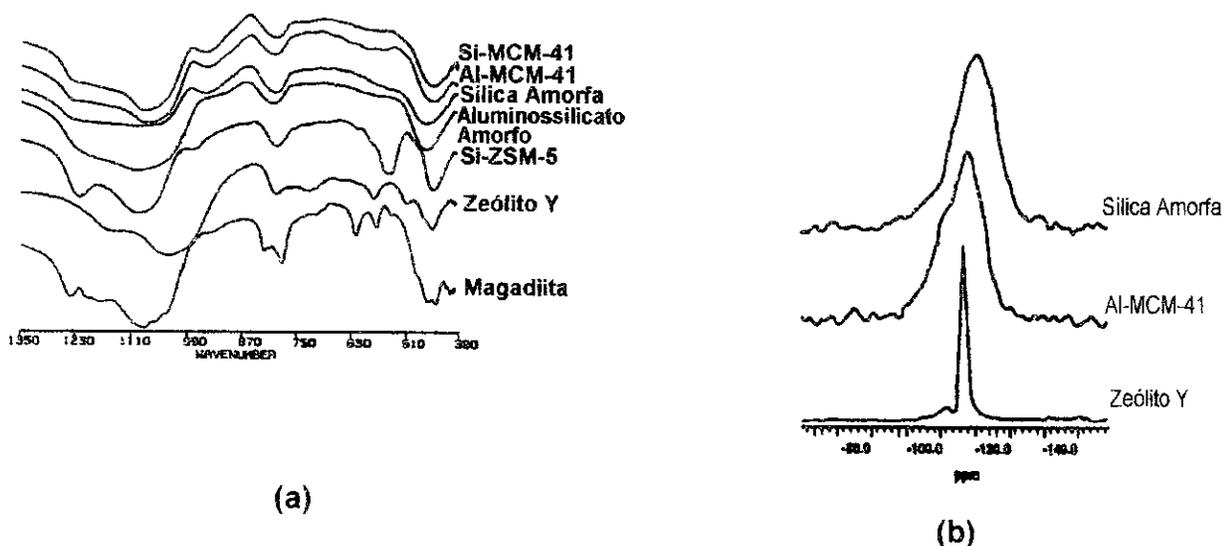


Figura 11: (a) Espectros de infravermelho (44) e (b) espectros de RMN- ^{29}Si (40) para diversos silicatos e aluminossilicatos.

A adsorção física de moléculas é a técnica mais empregada para o estudo de parâmetros texturais de catalisadores sólidos. A fisissorção de N_2 tem sido utilizada para caracterizar a porosidade de membros da família M41S, em particular da MCM-41 (15), que apresenta uma isoterma do tipo IV, como definida pela IUPAC (46).

Para a MCM-41, três estágios bem definidos são identificados para a sua isoterma de adsorção/dessorção de N_2 : i) um lento aumento no volume de nitrogênio adsorvido para baixos valores de pressão relativa, correspondendo à adsorção de mono/multicamadas sobre a superfície do material, ii) um degrau em valores de pressão relativa intermediárias, associado ao processo de condensação capilar em mesoporos primários (poros uniformes, provenientes do arranjo hexagonal), e iii) um platô em pressões relativas maiores associado à continuação da adsorção de multicamadas na superfície externa do material (47).

A posição, tamanho e extensão da condensação capilar estão diretamente ligados à distribuição de tamanhos de poro, de maneira que materiais com diâmetro de poro maior apresentarão um deslocamento do degrau para maiores valores de pressão relativa. Diversos estudos presentes na literatura especializada (48-54) relatam avanços na caracterização de peneiras moleculares mesoporosas através de técnicas de fisissorção e análise de tamanho de poro, incluindo novos modelos e equações para o cálculo dos parâmetros texturais. Em particular, o modelo denominado α_s (55), empregado neste trabalho para o estudo da porosidade dos materiais obtidos, é um método comparativo no qual a isoterma da amostra é comparada à uma isoterma de referência de um material com composição semelhante à composição da amostra e não-poroso. Neste método, a isoterma de adsorção $v(p)$ de um sólido poroso sob estudo é transformado de uma função da pressão de equilíbrio p em uma função da quantidade adsorvida pelo material de referência. A quantidade adsorvida pela referência é expressa em termos da adsorção padrão reduzida: $\alpha_s = v_{ref, p} / v_{ref, 0,4}$, onde $v_{ref, p}$ é a quantidade adsorvida pela referência numa dada pressão de equilíbrio p , e $v_{ref, 0,4}$ é a quantidade adsorvida pela referência na pressão relativa $P/P_0 = 0,4$. Para expressar a isoterma da amostra em função de α_s , ou seja, $v(\alpha_s)$, os valores de α_s correspondendo a um dado valor de pressão são obtidos a partir da isoterma de adsorção da referência, $v_{ref}(p)$ (48).

A presença de segmentos lineares nas curvas α_s (Figura 12) indica que, na faixa de pressão correspondente, o curso da adsorção para uma dada amostra é essencialmente o mesmo para o adsorvente não-poroso utilizado como referência. A inclinação das retas pode ser utilizada para o cálculo da área superficial da amostra ou da área superficial de um certo grupo de poros. O intercepto das retas com o eixo das ordenadas (referente à quantidade adsorvida) é utilizado para o cálculo da quantidade adsorvida por um certo grupo de poros e, portanto, seu volume (48).

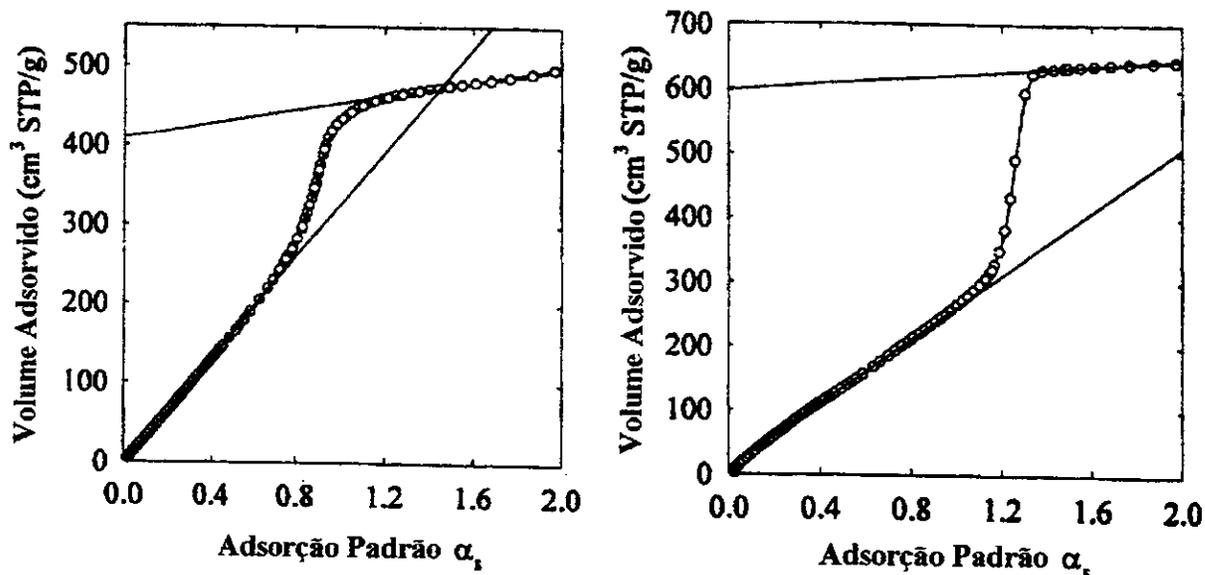


Figura 12: Gráficos de α_s típicos para amostras de MCM-41. (48)

As informações obtidas na faixa de baixa pressão fornecem a área superficial total S_t e o volume de microporos V_{mi} com base na seguinte fórmula:

$$v = v_{mi} + \eta_1 \alpha_s \quad (1) \quad \text{para } \alpha_{s, mi} < \alpha_s < \alpha_{s, mp1}$$

onde η_1 e v_{mi} são, respectivamente, a inclinação da reta desenhada na região de baixa pressão no gráfico α_s e o intercepto no eixo das ordenadas. O limite inferior $\alpha_{s, mi}$ para o valor de α_s utilizado para os cálculos corresponde ao valor de pressão relativa em que todos os microporos estão completamente preenchidos pelo adsorbato. Quando não há microporos na amostra este limite pode ser considerado zero. O limite superior $\alpha_{s, mp1}$ deve ser escolhido de tal modo a excluir a informação referente a uma faixa de pressão em que a condensação em mesoporos primários inicia-se. O intercepto v_{mi} fornece a quantidade adsorvida nos microporos e pode ser utilizada para o cálculo do volume de microporos V_{mi} :

$$V_{mi} = v_{mi} C_f \quad (2)$$

onde C_f é o fator de conversão entre o volume do gás e do adsorbato líquido ($C_f = 0,0015468$ para N_2 a 77K, quando V_{mi} e v_{mi} são expressos em $cm^3 g^{-1}$ e $cm^3 STP g^{-1}$, respectivamente). A inclinação η_1 está relacionada à área superficial total S_t :

$$S_t = \eta_1 S_{BET, ref} / v_{0,4, ref} \quad (3)$$

onde $S_{\text{BET,ref}}$ e $v_{0,4,\text{ref}}$ são, respectivamente, a área superficial específica BET e a quantidade adsorvida a uma pressão relativa $P/P_0 = 0,4$ para a referência.

A região de alta pressão ($\alpha_s > 1,2$ aproximadamente, o que corresponde a uma $P/P_0 > 0,6$) pode ser utilizada para o cálculo da área superficial externa S_{ext} e o volume de mesoporos primários V_p baseado na fórmula:

$$v = v_p + \eta_2 \alpha_s \quad (4) \quad \text{para } \alpha_{s, \text{mp2}} < \alpha_s < \alpha_{s, \text{ms}}$$

onde η_2 e v_p são, respectivamente, a inclinação da reta na região de alta pressão no gráfico α_s e o intercepto no eixo das ordenadas. Os valores de α_s utilizados para o cálculo devem estar compreendidos dentro de uma faixa cujo limite inferior $\alpha_{s, \text{mp2}}$ indica o início do processo de condensação capilar nos mesoporos primários, enquanto que o limite superior $\alpha_{s, \text{ms}}$ deve excluir os valores de pressões em que a condensação capilar em mesoporos secundários (poros não uniformes e de agregados) ocorre. O intercepto v_p está relacionado com o volume de mesoporos primários V_p :

$$V_p = v_p C_f - V_{\text{mi}} \quad (5)$$

Para amostras de MCM-41 que não apresentam microporosidade, emprega-se a fórmula simplificada:

$$V_p = v_p C_f \quad (6)$$

A inclinação η_2 fornece a área superficial externa:

$$S_{\text{ext}} = \eta_2 S_{\text{BET,ref}} / v_{0,4,\text{ref}} \quad (7)$$

sendo que a área superficial de mesoporos primários S_p é obtida a partir da diferença entre a área superficial total e a área superficial externa:

$$S_p = S_t - S_{\text{ext}} \quad (8)$$

O diâmetro de mesoporos primários w_d é calculado a partir da distância interplanar d_{100} , obtida pelos experimentos de difração de raios-X, e do volume de mesoporos primários V_p , segundo a fórmula:

$$w_d = c d_{100} (\rho V_p / 1 + \rho V_p)^{1/2} \quad (9)$$

onde a constante $c=1,213$ e $\rho = 2,2 \text{ g cm}^{-3}$ foi utilizado como densidade das paredes do poro (48).

1.2.3 Mecanismos de Formação

O mecanismo de formação das peneiras moleculares da família M41S tem sido fonte de discussão e debate na literatura especializada. Basicamente dois mecanismos são propostos. O primeiro mecanismo foi proposto pelos pesquisadores da Mobil (40,42) e é denominado Direcionamento por Cristal Líquido (LCT). O segundo mecanismo foi proposto por Stucky e colaboradores (56) e foi chamado de Mecanismo Cooperativo.

1.2.3.1 Direcionamento por Cristal Líquido (LCT) (40)

Neste mecanismo, supõe-se a formação inicial da fase líquido cristalina hexagonal, composta por moléculas de surfactante, que direciona o crescimento do material inorgânico. As micelas de surfactante $[C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+]$ em forma de bastonetes formam agregados, arranjados hexagonalmente. Ânions de silicato e aluminato presentes na mistura reacional interagem com a parte catiônica das moléculas de surfactante. Condensação das espécies de silicato leva à formação de um polímero inorgânico. Após calcinação, o agente direcionador orgânico é queimado, restando cilindros vazios num arranjo hexagonal (26). Este mecanismo não encontrou muito suporte na literatura especializada. Estudos *in situ* de RMN- ^{14}N (57) mostraram que a fase líquido cristalina hexagonal não estava presente em nenhum momento durante a formação da MCM-41 uma vez que a concentração de surfactante é muito baixa para que se tenha a presença de cristais líquidos. Outro fator é o pH elevado do meio reacional que contribuiria para a dissolução das espécies de silicato e não para a sua polimerização. Em resumo, a concentração de surfactante não é suficiente para formar o cristal líquido e o pH não permitiria a condensação da sílica.

1.2.3.2 Cooperativo

Considerando que as estruturas líquido cristalinas são altamente sensíveis às características da solução, os autores ainda propuseram um segundo modelo de mecanismo para a formação da MCM-41 em que a adição das espécies de silicato resulta no ordenamento das micelas de surfactante envolvendo as espécies aniônicas (40). Os dois modelos propostos estão ilustrados na Figura 13.

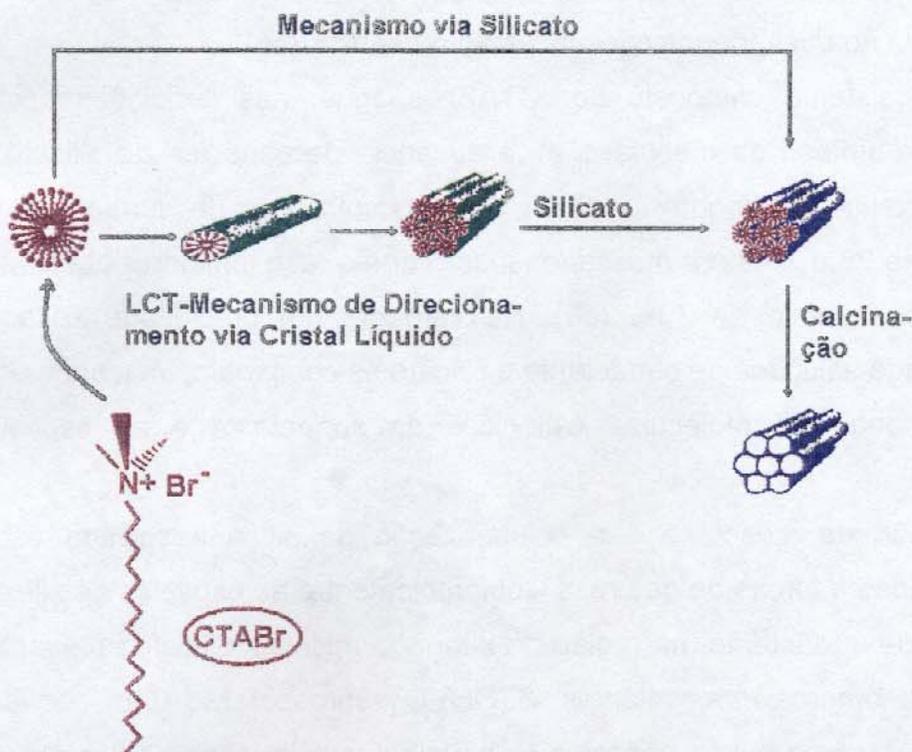


Figura 13: Possíveis mecanismos de formação das peneiras moleculares mesoporosas segundo Beck e colaboradores. (40)

Esses dois modelos propostos pelos autores descobridores da família M41S, no entanto, são insuficientes para o entendimento mecanístico necessário para um controle mais eficiente dos fatores que afetam a síntese. Stucky e colaboradores (56) reportaram um modelo que, baseado em dados experimentais,

explica mais detalhadamente o processo de formação da mesofase. Segundo os autores, três fenômenos são cruciais para a formação das mesofases silicato/surfactante: i) ligação multidentada de oligômeros de silicato; ii) polimerização preferencial de espécies de silicato na região interfacial silicato/surfactante em detrimento da polimerização em solução, iii) combinação das densidades de carga do silicato e do surfactante na interface.

A síntese de mesoestruturas pode ser realizada sob condições nas quais o silicato, individualmente, não consegue condensar (pH = 12-14 e concentração de silicato de 0,5 a 5%) e o surfactante não forma uma fase líquido cristalina. Entretanto, observou-se que mesoestruturas silicato/surfactante formam-se em concentrações de surfactante tão baixas quanto 1%, um regime no diagrama de fases CTABr/H₂O no qual apenas micelas estão presentes (56).

Para um sistema composto por CTABr e água, nas condições típicas utilizadas para a síntese da mesofase e na ausência de espécies de silicato, a fase líquido cristalina hexagonal forma-se em concentrações de surfactante de aproximadamente 25 a 70% em massa, enquanto que a fase lamelar é observada em concentrações acima de 70% (56). Na verdade, um precipitado sólido é formado assim que soluções de surfactante e silicato se combinam, indicando uma forte interação entre as moléculas catiônicas de surfactante e as espécies aniônicas de silicato.

A formação da mesofase e a polimerização da sílica associada estão intimamente ligadas à forças de natureza Coulômbica entre as espécies de silicato e as moléculas de surfactante, na região de interface micelar. Silicatos presentes na forma de monômeros monovalentes, Si(OH)₃O⁻, apresentarão uma pequena vantagem com relação a outras espécies monovalentes competindo pelos grupos polares e catiônicos das moléculas de surfactante (56). Isto porque, em altos valores de pH, a mistura reacional contém também pequenas espécies oligoméricas de silicato (de 3 a 7 átomos de Si) que são mais ácidas que as espécies monoméricas e diméricas. Desta forma, estes oligômeros estão altamente ionizados sob o pH geralmente utilizado para as sínteses.

Estas espécies oligoméricas polianiónicas podem atuar mais facilmente como ligantes multidentados para as cabeças polares do surfactante, levando a uma interação mais pronunciada surfactante/silicato na interface micelar. Esta ligação multidentada preferencial por parte dos silicatos polianiónicos causa uma maior população de espécies de silicato na região interfacial, que podem, subseqüentemente, polimerizar-se. Desta forma, conforme a polimerização progride ocorre a formação de poliânions de silicato maiores, altamente conectados, que atuam como grandes ligantes multidentados favorecendo o efeito cooperativo entre as espécies de silicato e de surfactante.

1.2.4 Parâmetros que Afetam a Síntese de Peneiras Moleculares Mesoporosas

1.2.4.1 Efeito da Alcalinidade

A alcalinidade da mistura reacional controla o tipo de espécies de silicato presentes em solução (Tabela 2). Ajustando-se o pH, é possível variar a densidade de cargas e a geometria das espécies que interagem com o grupo polar das moléculas de surfactante (26). Conforme o pH situar-se acima ou abaixo do pK_a da espécie, ela estará protonada ou não.

Tabela 2: pK_a das espécies preferencialmente formadas em solução de silicato. (58)

Espécies	pK_a
Silicatos monoméricos	9,8
Silicatos diméricos	10,7
Pequenos oligômeros de silicato (3-7 átomos Si)	6,5

O papel do pH na síntese da MCM-41 é duplo. Controla as espécies de silicato oligoméricas presentes em solução e também controla a concentração eletrolítica e, portanto, o ambiente iônico que circunda as cabeças polares das moléculas de surfactante (26).

1.2.4.2 Efeito da temperatura

A baixas temperaturas, a condensação de silicatos é lenta e a organização do material é governada por interações do tipo par-iônico e pela formação de arranjos orgânicos organizados. A altas temperaturas ($> 50\text{ }^{\circ}\text{C}$), a cinética do processo de condensação prevalece e o favorecimento termodinâmico e cinético do arranjo cooperativo após a adição de sílica diminui. Por exemplo, a expansão do diâmetro de poro da MCM-41 utilizando-se um aditivo como trimetilbenzeno, funciona somente a baixas temperaturas e curtos tempos de reação, isto é, em condições em que a condensação da sílica ainda não é significativa (26, 40).

1.2.4.3 Efeito do tempo

Estudos de difração de raios-X com resolução temporal sugerem que a estrutura da MCM-41 pode formar-se após tempos de reação de apenas 1 h e que, para tempos de síntese de no mínimo 6 h, 90% da estrutura mesoporosa está formada. Entretanto, estes materiais apresentam um grau de condensação muito baixo e, devido a isso, exibem uma baixa estabilidade térmica. Tempos de cristalização de 72 h foram relatados como necessários para fornecer às estruturas estabilidade térmica e seu volume de mesoporos total (26).

1.2.4.4 Efeito da Concentração de Surfactante

A estrutura do material mesoporoso pode ser alterada variando-se a razão Surf/Si, desde que se mantenha a composição da mistura constante. A variação da razão molar Surf/Si acarreta mudanças físicas relacionadas à forma dos agregados micelares que se formam no meio reacional, bem como mudanças nas interações entre as espécies de silicato aniônicas e os grupos catiônicos das moléculas de surfactante, as quais, por sua vez, influenciam o processo de condensação das espécies inorgânicas sobre o arranjo micelar.

A **Tabela 3** mostra como a razão surfactante/Si influencia a mesofase formada:

Tabela 3: Mesofase obtida em função da razão surfactante/Si (26).

Razão Surfactante / Si	Fase Obtida
< 1,0	Hexagonal (MCM-41)
1,0-1,5	Cúbica (MCM-48)
1,2-2,0	Material lamelar termicamente instável
2,0	Octâmero Cúbico [(CTA)SiO _{2,5}] ₈

1.2.4.5 Efeito do Tratamento Pós-Síntese

Amostras de MCM-41 de alta qualidade têm sido obtidas através de reconstrução estrutural por tratamento hidrotérmico pós-síntese no gel reacional (48). Durante este processo, ocorre a dissolução das espécies de sílica, pela penetração da água nos espaços intersticiais, transporte destas espécies e redeposição em superfícies com curvaturas maiores. Jaroniec e colaboradores (48) observaram que, já após 2 dias de tratamento hidrotérmico, a amostra de MCM-41 reconstruída, quando comparada a uma amostra que não foi submetida ao tratamento pós-síntese, apresentou o pico de difração (100) mais intenso do que a primeira, a distância interplanar d aumentou de 3,72 para 6,59 nm, o volume de mesoporos primários aumentou de 0,63 para 0,91 cm³ g⁻¹, os degraus presentes nas isotermas de adsorção de ambas as amostras mostraram um aumento do diâmetro de poro (de 3,44 para 6,53 nm), e a área superficial específica diminuiu de 1040 para 770 m² g⁻¹.

A reestruturação hidrotérmica é altamente sensível à temperatura e ao tempo de tratamento, sendo que há um limite superior para estes dois parâmetros acima dos quais melhorias estruturais não são mais observadas. Tratamentos a baixas temperaturas (120 °C) ou por curtos períodos de tempo (8 ou 16 h, a 150 °C) decrescem significativamente a área superficial externa das amostras bem como a área superficial de mesoporos primários. Além disso, os autores observaram que o método de reestruturação hidrotérmica é um modo conveniente de obter-se amostras de MCM-41 de alta qualidade até um valor de diâmetro de poro de aproximadamente 5,5-6 nm (48).

1.2.5 Catálise por Peneiras Moleculares Mesoporosas

1.2.5.1 Al-MCM-41

A presença de grupos hidroxila intracanal acessíveis, associados com átomos de alumínio estruturais tetraedricamente coordenados, Al(IV), geram acidez de Brønsted (**Figura 3**) e, com isso, atividade catalítica (26). Desta forma, muito empenho tem sido dedicado no sentido de incorporar-se uma maior quantidade de alumínio na nanoestrutura. A modulação da acidez deve ser conduzida levando-se em conta o balanço entre concentração e força dos sítios ácidos. O modo como o teor de alumínio incorporado às paredes amorfas da MCM-41 afeta a acidez final do material ainda não foi bem elucidado. Weglarski e colaboradores (59) observaram um aumento na acidez de Brønsted diminuindo-se a razão molar Si/Al até 34; abaixo deste valor não foi observada uma alteração significativa na acidez do material. Mokaya e colaboradores (60) relataram uma relação aproximadamente constante entre a acidez de Brønsted e Lewis até uma razão Si/Al igual a 10.

Sugere-se que a variação no ângulo de ligação T-O-T com a incorporação de alumínio na rede inorgânica cause uma distorção no ordenamento à longa distância da estrutura mesoporosa hexagonal, que pode ser visualizada pelo alargamento e diminuição de intensidade do pico de difração referente à reflexão (100). Além disso, a diminuição da razão Si/Al acarreta um aumento da distância interplanar d devido ao aumento na espessura da parede, bem como pela substituição das ligações mais curtas Si-O (0,160 nm) pelas mais longas Al-O (0,175 nm) (61).

A incorporação de alumínio guarda uma relação direta, dentre outros fatores, com a natureza da fonte do íon utilizada para a síntese de MCM-41. Fontes de alumínio que fornecem espécies monoméricas, como é o caso do isopropóxido de alumínio [Al(O-*i*prop₃)], incorporam uma maior quantidade de alumínio em aluminossilicatos mesoporosos com razões Si/Al igual a 64, 32 e 16,

quando comparadas a fontes coloidais de alumínio, como é o caso da pseudoboemita Catapal B (26).

Durante o processo de calcinação para a remoção do material orgânico ocluído no interior dos poros, sérios prejuízos podem ocorrer na estrutura da MCM-41: desaluminação e colapso parcial de poros com diâmetro compreendido numa determinada faixa. A desaluminação devida à calcinação ocorre devido a uma combinação de altas temperaturas locais atingidas durante a decomposição do agente direcionador, e também devido a presença de vapor d'água durante a combustão dos orgânicos na presença de O₂. O efeito negativo referente à presença de água pode ser diminuído calcinando-se inicialmente o material sob atmosfera inerte (N₂ ou Ar) e depois sob ar (62). O processo de desaluminação pode ser acompanhado por ²⁷Al MAS-RMN, como mostra a **Figura 14**.

O pico em 50 ppm é atribuído a espécies de Al(IV) tetraedricamente coordenadas, incorporadas na matriz inorgânica. O pico em 0 ppm, que aparece na amostra calcinada a 300 °C, está associado com o processo de desaluminação e é atribuído a espécies de alumínio extra-estruturais, Al(VI) octaedricamente coordenadas (26).

A remoção do material orgânico pode ser realizada utilizando-se sistemas de extração com solventes. Desta forma, as perdas estruturais que acompanham o processo de calcinação bem como o custo final de síntese seriam minimizados (26). Diferentes sistemas de extração líquida foram propostos (64), utilizando-se inclusive misturas de solventes, sendo um polar e o outro um doador de cátion.

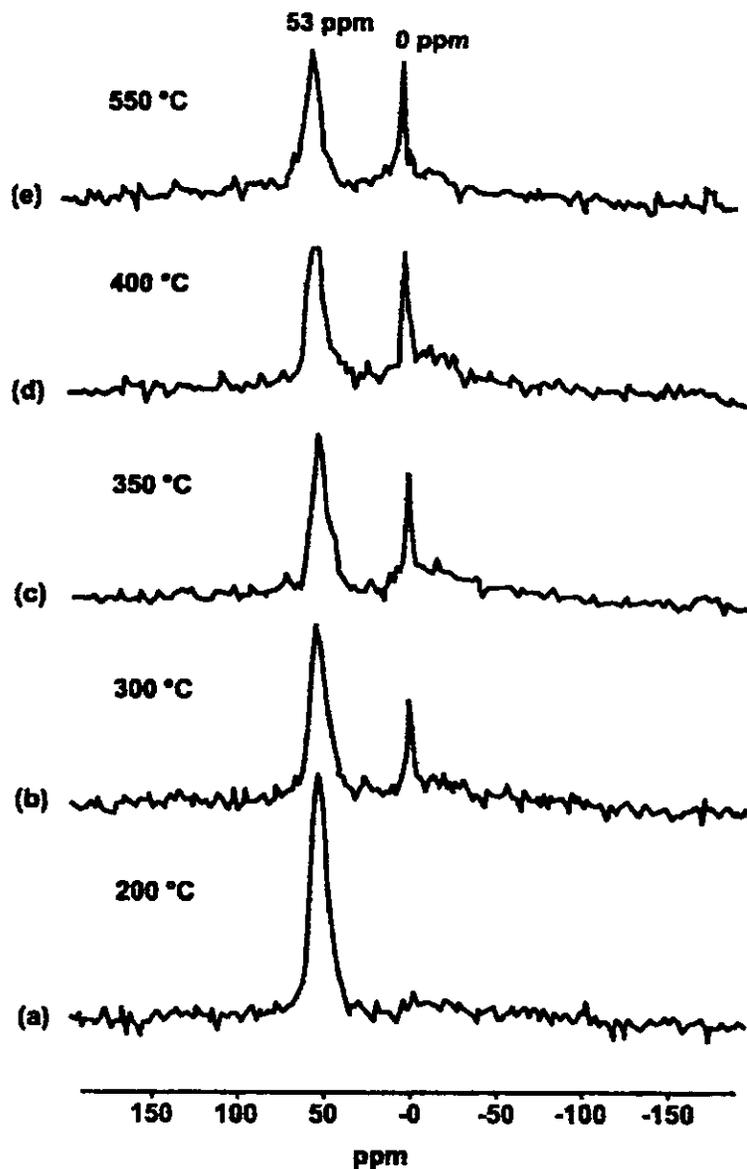


Figura 14: Formação de Al extra-estrutural durante a calcinação de NH_4^+ -MCM-41 sob diferentes temperaturas. (63)

1.2.5.2 Metalossilicatos Mesoporosos – Me - MCM - 41

Se a introdução de alumínio na rede silícica é importante do ponto de vista da catálise ácida, é de importância equivalente a incorporação de metais de

transição como Ti, V e Cr, a fim de se obter catalisadores mesoporosos com propriedades redox (15). Estes materiais podem ser obtidos por diferentes rotas sintéticas tais como síntese direta, impregnação, ou troca iônica (26).

O desenvolvimento da química dos zeólitos provocou um grande impacto na ciência e tecnologia da catálise. Este sucesso estimulou a procura de catalisadores contendo elementos diferentes de Al(III), procura esta que tem sido fonte de intenso estudo no campo da catálise heterogênea. Seguindo a incorporação de titânio em zeólitos (TS-1 e TS-2) (65) e sua aplicação em reações de oxidação, seria de grande interesse incorporar Ti em MCM-41, já que moléculas de grandes dimensões podem difundir-se pelos canais do material mesoporoso. Além da alta hidrofobicidade do material, a principal função da matriz inorgânica é estabilizar centros redox isolados (66). Diversos trabalhos são relatados na literatura sobre a síntese de mesoestruturas contendo elementos diferentes do Al incorporados à estrutura da MCM-41.

Experimentos de microcalorimetria com NH_3 associados à análises térmicas indicam que a incorporação de Ti (67-69) em Si-MCM-41 aumenta a acidez do material mesoporoso resultante, mesmo sendo essa acidez inferior à da Al-MCM-41. A diminuição da razão Si/Ti provoca uma diminuição na ordem estrutural do material.

V-MCM-41 (66,69) apresenta a maioria das espécies metálicas em sítios tetraédricos isolados, como confirmado por espectroscopia de refletância difusa na região do UV-Vis e RMN- ^{51}V . Experimentos de difração de raios-X e FTIR mostraram perdas estruturais causadas pela incorporação desta espécie metálica.

A preparação de Zr-MCM-41 (68) mostrou que o material tem uma acidez maior que da MCM-41 silícica, no entanto menor que Ti-MCM-41. Assim como para o titânio, o aumento no teor de metal incorporado prejudica a uniformidade estrutural da MCM-41.

Para Cr-MCM-41 (70), apenas uma pequena quantidade é incorporada uma vez que, após lavagem do material com ácido acético, praticamente metade da quantidade de cromo incorporada é removida.

A incorporação de Ga (71) em MCM-41 gera sítios ácidos de Lewis fortes enquanto que para Fe-MCM-41 (72-75), a força ácida resultante é bem menor. As propriedades da B-MCM-41 (76) são bastante similares às dos seus análogos aluminossilicato e silicato, no entanto investigações preliminares indicam que a acidez do material incorporado com boro é muito fraca, menor que a acidez da Al-MCM-41.

Outros metais incorporados incluem W (77), Co (78-79), Pt e Rh (79), Cu (80), Cs (81) e íons de terras raras (82).

1.3 Materiais Híbridos

1.3.1 Híbridos inorgânicos

A principal desvantagem associada à utilização dos zeólitos como catalisadores heterogêneos é o seu tamanho de poro limitado, o que faz com que estas peneiras moleculares microporosas tomem-se praticamente inúteis na conversão de reagentes de dimensões maiores. Com relação às peneiras moleculares mesoporosas, o problema reside na limitada acidez dos sítios ácidos imposta pelo caráter amorfo das paredes dos poros. O aumento da atividade catalítica destes aluminossilicatos mesoporosos é desejável para a extensão do seu potencial de aplicação. Seria interessante, então, a obtenção de materiais híbridos micro-mesoporosos que aliem as vantagens destas duas classes de sólidos porosos: superfícies internas acessíveis à moléculas de grandes dimensões e uma acidez elevada e modulável capaz de processar tais substratos.

A criação de uma parede de poro ordenada, bem estruturada, na MCM-41, aumentaria, em princípio, a estabilidade hidrotérmica e a acidez do material aumentando, portanto, a gama de aplicações possível (83).

Kloetstra e colaboradores (84) relataram o aumento da cristalinidade local da estrutura amorfa da MCM-41 e de uma peneira molecular hexagonal (HMS) e mostraram que esta transformação aumenta substancialmente a acidez e a atividade catalítica. A síntese destes catalisadores baseia-se no posicionamento

de cátions tetrapropilamônio (TPA^+), o agente direcionador da estrutura MFI, na superfície intraporosa do canais da MCM-41, o que induz um ordenamento da parede do poro via nucleação heterogênea durante o tratamento hidrotérmico (Figura 15). O ancoramento de espécies de TPA^+ através de um procedimento de troca iônica resulta numa grande dispersão destes cátions pelo material mesoporoso (84). Os autores observaram que em uma mistura aquosa composta por hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH) e MCM-41, quando aquecida, ocorria a recristalização completa de MCM-41 em estrutura MFI, e que esta recristalização ocorria mais rapidamente quando a MCM-41 era composta somente por sílica. Portanto, o posicionamento das espécies de TPA^+ nos sítios de troca iônica é um pré-requisito para que o ordenamento das paredes do poro ocorra e reprima a difusividade do TPA^+ .

A regra de Ostwald para transformações sucessivas sustenta que uma fase de silicato metaestável se transformará sucessivamente em fases mais estáveis até atingir a mais estável (quartzo). Isto implica que, em princípio, a transformação da MCM-41 em ZSM-5 é possível. Vale ressaltar que, se uma fase totalmente amorfa puder se formar entre a transformação MCM-41-ZSM-5, ela se formará primeiro, antes que a fase ZSM-5 seja formada (85).

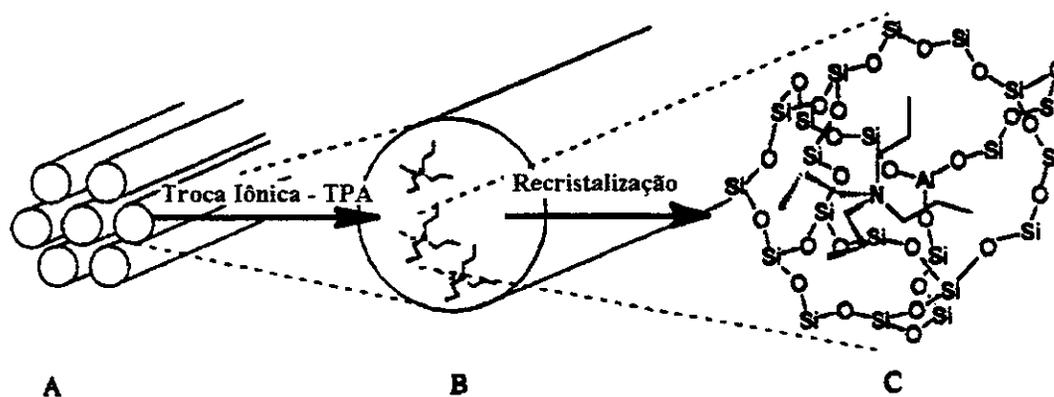


Figura 15: Representação esquemática do ordenamento da parede do poro da MCM-41 (85).

Glicerol foi utilizado como solvente no reordenamento devido às vantagens que ele apresenta para a síntese da ZSM-5 (estrutura MFI). Sua alta viscosidade dificulta o crescimento zeolítico evitando a transformação total em ZSM-5, além de estabilizar a estrutura por oclusão da molécula convidada nos canais (84).

O híbrido também foi preparado pela adição direta de TPABr ao meio reacional, seguida de um tratamento hidrotérmico em duas etapas: 100 °C por 2 dias e a 125 °C por um período de 2-10 dias (86). A fase hexagonal foi detectada já após os 2 dias de tratamento hidrotérmico na primeira etapa, indicando que as interações entre os cátions TPA⁺ e os ânions aluminossilicato não provocam efeitos deletérios na organização das espécies inorgânicas ao redor dos agregados supramoleculares de surfactante. Os autores identificaram dois tipos de composto MCM-41/MFI: um é o material mesoporoso com sua estrutura da parede dos poros moderadamente ordenada; o outro é formado por uma mesofase parcialmente ordenada e uma fase correspondendo à ZSM-5, em que os meso e microporos estão interconectados. A formação dos agregados de MFI pode ser explicada em termos da tensão gerada nas ligações Si-O-Si(Al) durante a segunda etapa de tratamento hidrotérmico. Ambos os híbridos mostraram uma maior conversão no craqueamento de n-C₁₂^o olefínico; o primeiro com relação à MCM-41 (com a mesma razão Si/Al) e o segundo com relação à uma mistura mecânica de MCM-41 e ZSM-5 (86).

Stöcker e colaboradores (87) converteram parcialmente MCM-41 em MFI com diferentes teores do material zeolítico misturando-se a sílica mesoporosa (razão Si/Al = 50) com uma solução aquosa de TPAOH e agitando-a por 10 minutos, contrariando o que foi observado por Kloetstra e colaboradores (84). Em seguida a mistura é submetida a tratamento hidrotérmico por 50, 100, 300 min e 48 h. A amostra recristalizada por 48 h foi totalmente convertida em ZSM-5, enquanto as demais apresentaram sinais no difratograma de raios-X referentes ao material mesoporoso e microporoso.

Alternativamente, o híbrido micro-mesoporoso foi sintetizado por um procedimento envolvendo duas etapas de tratamento hidrotérmico. Partículas coloidais MFI previamente sintetizadas foram organizadas em uma estrutura

mesoporosa com o auxílio de um surfactante. (83) As partículas coloidais nanométricas MFI foram sintetizadas utilizando-se o agente direcionador TPAOH e tetraetilortossilicato (TEOS) como fonte de silício; em seguida utilizou-se o surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr) como agente direcionador da estrutura mesoporosa. As amostras obtidas, no entanto, revelaram uma mistura de fases MFI e MCM-41 ou materiais lamelares termicamente instáveis, ocorrendo o colapso da estrutura após a calcinação destes (83).

Van Bekkum e colaboradores (85) propuseram a formação de nanocristais MFI pela recristalização parcial da estrutura da MCM-41 por 4 rotas sintéticas diferentes. O procedimento 1 baseou-se na troca iônica da MCM-41 com TPAOH seguida de tratamento hidrotérmico; os procedimentos 2 e 3 consistiram na impregnação da Na-MCM-41 com TPAOH e TPABr, respectivamente, seguida de tratamento hidrotérmico; o último, procedimento 4, foi idêntico ao segundo com a ressalva de adicionar-se um aditivo, hexadecilamina, antes de submeter o material ao tratamento hidrotérmico. Os dois primeiros procedimentos foram realizados numa solução diluída de TPAOH, o que prejudicou significativamente a estrutura da MCM-41, evidenciado pela diminuição do sinal (100) nos difratogramas de raios-X e pelo desaparecimento quase total da ordem à longa distância. Além disso, o tratamento hidrotérmico causou uma grande diminuição na reflexão (100) de ambos os materiais até um ponto onde não observou-se mais a presença de MCM-41. Para o procedimento 1, não foram observados indícios da formação de partículas MFI. No procedimento 2, após 1 h de tratamento hidrotérmico, alguns pontos escuros tornaram-se visíveis, os quais desapareceram após calcinação do material. Os autores, amparados por dados obtidos por RMN-¹³C, consideraram a hipótese destes pontos escuros possuírem uma estrutura tipo-MFI. Experimentos de adsorção de N₂ confirmaram o colapso dramático da estrutura pela diminuição da área superficial específica. Para o procedimento 3, como esperado, a utilização de TPABr não afetou a estrutura da MCM-41, no entanto, o efeito do tratamento hidrotérmico foi o mesmo. O aditivo utilizado no procedimento 4, a fim de evitar o rápido colapso da estrutura mesoporosa, mostrou-se eficaz para a primeira hora

de tratamento hidrotérmico (Tabela 4); após 2 h a estrutura da MCM-41 sofreu colapso.

Tabela 4: Dados de área superficial para as amostras referentes aos procedimentos 2 e 4. (85)

	Procedimento 2 / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Procedimento 4 / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
MCM-41	855	855
TPA/MCM-41	322	822
1h, 170 °C	74	530
2h, 170 °C	40	90

Outros exemplos de compósitos inorgânicos são encontrados na literatura especializada: síntese de nanoclusters de óxido de zinco no interior dos canais da MCM-41 pela funcionalização desta com grupos etilenodiaminos (88), modificação da sílica mesoporosa com precursores de titânio (89), e a síntese de um catalisador MCM-41/ $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ (90).

1.3.2 Híbridos orgânico-inorgânicos

Híbridos orgânico-inorgânicos são materiais multifuncionais que oferecem uma ampla gama de propriedades interessantes (91). A estrutura e composição das interfaces entre as partes constituintes, que podem exercer profunda influência nas propriedades do material, geralmente não são controladas numa escala molecular. Uma solução atraente para este problema encontra-se na química dos materiais denominados biomiméticos, cuja idéia baseia-se numa co-organização entre os precursores orgânicos e inorgânicos, a um nível molecular, sobre as interfaces, estrutura e morfologia. Um exemplo é a cristalização de apatita sobre colágeno formando o osso, onde a nucleação e crescimento são controlados por interações interfaciais entre os componentes orgânicos e inorgânicos (92).

Tais nanocompósitos inspiram interesse em diversos setores: de biomateriais, de fármacos, aeroespacial, energético, automotivo, da construção civil, eletrônica e fotônica. As classes de materiais frequentemente utilizadas em materiais híbridos incluem metais, cerâmicas, vidros, elastômeros e polímeros (92).

A incorporação de ligantes orgânicos nas paredes da sílica mesoporosa pode conferir propriedades químicas, físicas e mecânicas únicas. Há dois motivos para esta incorporação, ambas referentes à preparação do catalisador: (93)

- Grupos orgânicos podem ser utilizados para controlar a velocidade de hidrólise e condensação dos reagentes. Estas espécies orgânicas geralmente não são retidas no material final e são removidas durante a calcinação. Materiais puramente inorgânicos são obtidos.
- As espécies orgânicas são retidas para modificação ou funcionalização do óxido inorgânico. O material final é um híbrido orgânico-inorgânico.

Dois técnicas são as mais utilizadas na incorporação de grupos orgânicos em sílicas mesoporosas: i) o "grafting" pós-síntese de espécies do tipo $XSi(OR)_3$ fornece novos tipos de compósitos híbridos inorgânicos-orgânicos, ou ii) estas espécies podem ser incorporadas diretamente durante a síntese, sendo uma das fontes de silício na preparação. Infelizmente, as rotas que levam a esses híbridos mesoestruturados possuem algumas desvantagens: há um limite de aproximadamente 25% m/m de grupos $[XSiO_3]$ que podem ser incorporados antes do colapso da estrutura; as espécies orgânicas não estão homogeneamente dispersas pela rede inorgânica, freqüentemente encontram-se aprisionadas na entrada do poro ou na superfície da partícula da sílica mesoporosa; os grupos orgânicos podem inclusive ocupar espaços no interior dos poros (92).

Grupos orgânicos dos mais diversos tipos são ancorados à superfície da MCM-41. Harmer e colaboradores (94) prepararam um compósito à base de sílica e de uma resina perfluorada, Nafion (**Figura 16(a)**), combinando as excelentes

propriedades em catálise ácida da resina com as propriedades porosas da sílica. Fujiwara e colaboradores (95) reportaram a síntese do híbrido MCM-41/Nafion e sua aplicação como catalisador seletivo na reação de dimerização de α -metilestireno. Outro exemplo utilizando-se reagentes perfluorsulfônicos para a preparação de híbridos foi relatado (96).

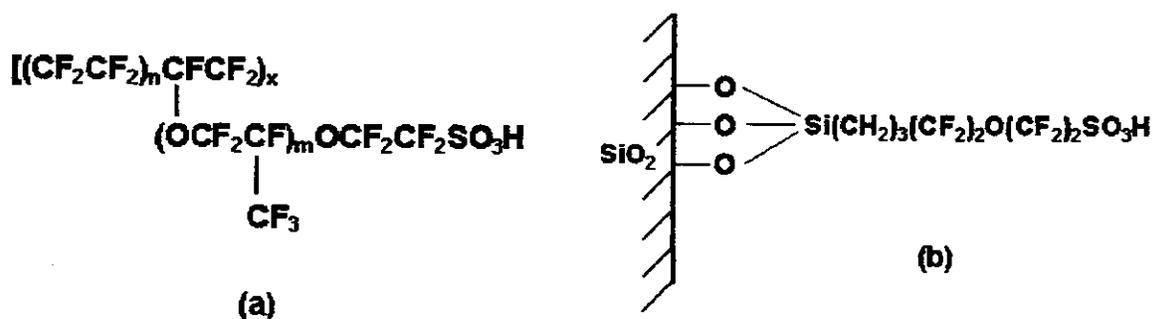


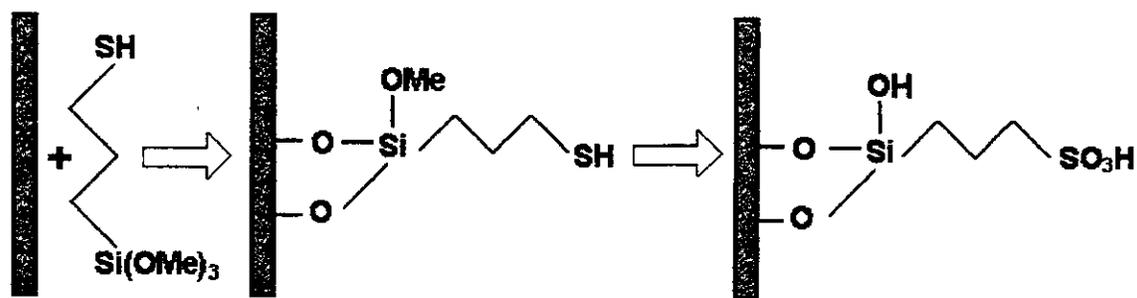
Figura 16: (a) Estrutura da resina Nafion (94) e (b) ácido perfluorsulfônico ancorado à superfície silícica. (96)

Stein e colaboradores (97-98) sintetizaram e caracterizaram a MCM-41 funcionalizada com grupos vinílicos obtida tanto por ancoramento pós-síntese como pela co-condensação direta do grupo orgânico durante a síntese. Os autores utilizaram uma reação de bromação para analisar a acessibilidade dos grupos vinílicos dos híbridos preparados pelas duas rotas. Verificaram que o híbrido preparado pelo ancoramento apresenta os grupos orgânicos mais heterogeneamente dispersos, com uma grande proporção dos grupos presentes na superfície externa ou no interior dos canais mas bem próximos da abertura dos poros. O material preparado pela co-condensação direta apresenta os grupos vinílicos mais uniformemente distribuídos. Ainda, o material vinil-MCM-41 obtido por ancoramento apresenta uma maior estabilidade hidrotérmica frente à MCM-41 não-modificada.

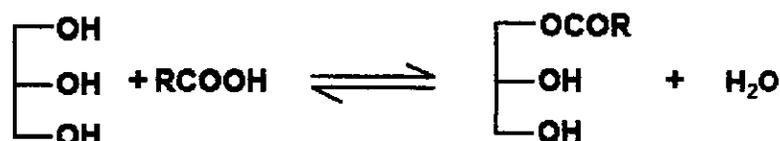
Outros exemplos de híbridos orgânico-inorgânicos envolvendo MCM-41 como matriz inorgânica incluem:

- A incorporação de moléculas de *para*-nitroanilina em B-MCM-41 por dois métodos: deposição da fase gasosa ou utilizando-se uma solução alcoólica saturada de pNA (99) resultando em diferentes arranjos cristalográficos dessas moléculas;
- Incorporação de grupos amino em Si-MCM-41 (100) através do tratamento com (3-aminopropil)trióxissilano, no desenvolvimento de um catalisador para síntese de monoglicérides a partir da abertura de anéis em epóxidos;
- Bifuncionalização de Si-MCM-41 através de combinações binárias de grupos fenil com grupos amino, tiol ou alil (101), pela co-condensação de tetraetóxissilano com feniltrietóxissilano e outros organoalcoxissilanos, produzindo materiais úteis em processos que requerem confinamento controlado no interior dos canais, e que a reatividade destes está associada com o balanço hidrofóbico/hidrofílico;
- Preparação de Si-MCM-41 modificada organicamente com uma estrutura de poros bimodal que consiste em macroporos ordenados separados por paredes de sílica modificadas por co-condensação com um composto azo (2,4-dinitrofenilamina). A arquitetura macroscópica é obtida através de arranjos cristalinos de esferas de poliestireno (102);
- Incorporação de espécies $(RO)_3Si-CH_2-CH_2-Si(OR)_3$ (com $R = CH_3$ ou C_2H_5) no interior dos canais de Si-MCM-41 (103).

Recentemente, MCM-41 funcionalizada com grupos ácidos sulfônicos e alquílicos (**Figura 17a**) foi utilizada em reações catalisadas por ácidos tais como a condensação de 2-metilfurano com acetona, esterificação de D-sorbitol com ácido láurico (104) e em reações de síntese de monoglicérides através da esterificação direta do glicerol com ácidos graxos (**Figura 17b**) (105). Estes híbridos inorgânico-orgânicos podem ser obtidos pela sililação da sílica pura ou por co-condensação do alcoxissilano com 3-mercaptopropiltrimetóxissilano. O material é posteriormente oxidado resultando em grupos ácidos propilsulfônicos ancorados na superfície da MCM-41 via átomos de silício (105-106).



(a)



(b)

Figura 17: (a) Esquema para a preparação de MCM-41 com grupos ácidos propilsulfônicos e (b) reação de síntese de monoglicerídeos. (104)

1.4 Deslaminação de Precursores Zeolíticos Lamelares

A procura por catalisadores com área superficial catalítica acessível à macromoléculas, retendo-se ainda alguma característica microporosa, avançou muito com a descoberta da síntese do primeiro membro da família de zeólitos deslaminados, denominado ITQ-2 (107-108). A idéia consiste na deslaminação do precursor do zeólito MCM-22 formado por lamelas ainda não condensadas. Com a condensação das lamelas obtém-se a estrutura do tipo-MWW formada por dois sistemas independentes de poros (109): um sistema formado por canais sinusoidais de 10 membros e um outro formado por supercavidades de 12 membros, ambos os sistemas sendo acessados por janelas de 10 membros (Figura 18).

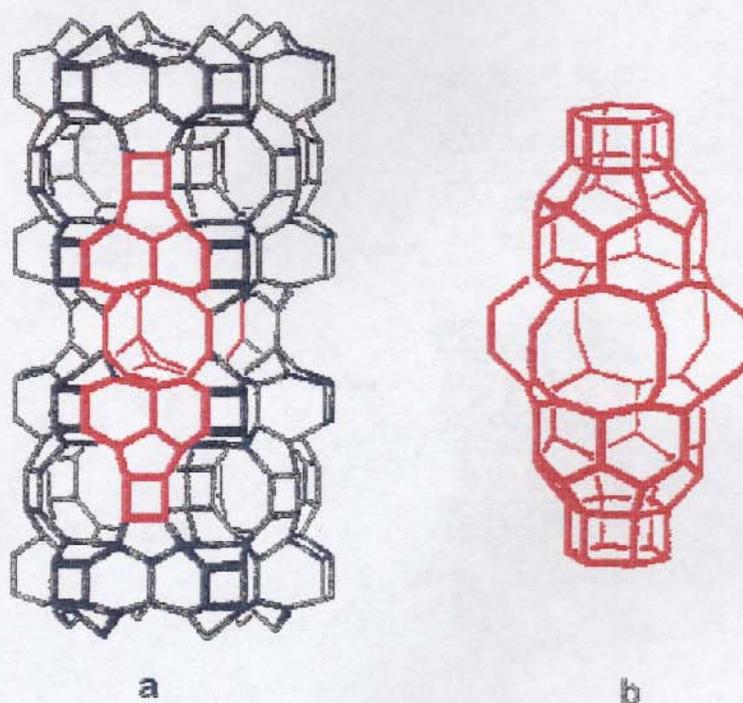


Figura 18: (a) Estrutura da MCM-22, canais sinusoidais e supercavidade e (b) a supercavidade.

Esta estrutura microporosa não só é inacessível a moléculas de dimensões maiores como também apresenta a desvantagem associada à formação de coque nas cavidades maiores, que são conectadas por janelas menores. A fim de superar estas limitações, pesquisadores da Mobil (110) expandiram o precursor resultando num novo material, denominado MCM-36 (**Figura 19**). Apesar do fato da MCM-36 exibir um aumento na sua área superficial externa, observou-se uma diminuição no número de sítios ácidos acessíveis e, além disso, o processo de pilarização não favoreceu a formação de galerias de tamanhos uniformes.

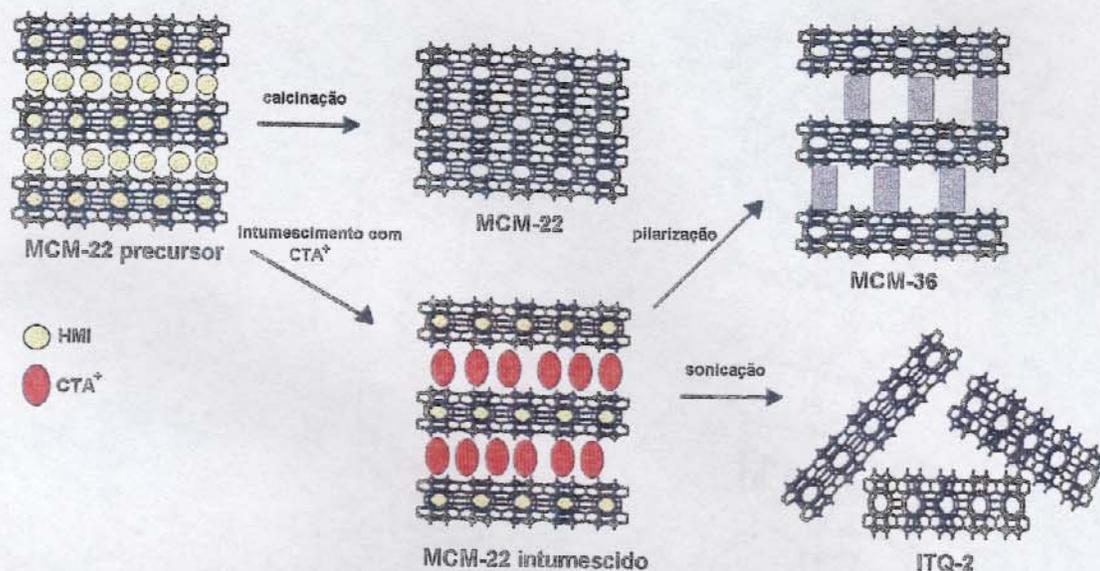


Figura 19: Esquema para a preparação de diferentes materiais a partir do precursor da MCM-22 (108).

Desta forma, o processo de deslaminção do MCM-22(P) gerando o ITQ-2 aumentaria, em princípio, a área superficial externa preservando as propriedades catalíticas do material.

Caracterizações mais detalhadas bem como estudos catalíticos, comparando inclusive a atividade do ITQ-2 com MCM-22, foram realizadas (111-112). O difratograma de raios-X para a amostra de ITQ-2 mostra uma diminuição na intensidade e um alargamento dos picos de difração quando comparado aos demais difratogramas, em concordância com a estrutura proposta de lamelas desordenadas. O espectro de FTIR para o ITQ-2 mostra uma pequena banda em 960 cm^{-1} referente a grupos silanol terminal ($=\text{SiOH}$), ausente nos espectros da MCM-22 e MCM-56. Verificou-se, por experimentos de adsorção de N_2 e Ar, que o material deslaminado apresenta uma área superficial externa muito maior dos que os outros dois materiais (Tabela 5). Além disso, concluiu-se que as supercavidades de 12 membros desapareceram no ITQ-2, restando apenas o sistema formado por poros de 10 membros. A atividade do ITQ-2 frente a uma reação em que apenas os sítios ácidos presentes na superfície externa podem ser

acessados (no caso, a reação de craqueamento de triisopropilbenzeno) foi a maior dentre os três materiais.

Tabela 5: Parâmetros texturais para as amostras de MCM-22, MCM-56 e ITQ-2 (111).

Amostra	S_{tot} (BET) / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	S_{ext} / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	S_{micro}^a / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
MCM-22	453	111	342
MCM-36	400	156	244
ITQ-2	840	790	50

^a S_{micro} foi calculado pela diferença entre S_{tot} e S_{ext} .

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é a obtenção de novos catalisadores que aliem as potencialidades de materiais micro- e mesoporosos, isto é, catalisadores com elevada acidez e canais e/ou sítios acessíveis a moléculas de dimensões maiores. Para atingir este objetivo, diversas estratégias foram testadas. A primeira baseou-se no aumento da cristalinidade local de um material do tipo MCM-41 através da recristalização parcial das paredes amorfas presentes na estrutura desse material mesoporoso. A estratégia de preparação destes catalisadores é baseado no posicionamento de cátions tetrapropilamônio (TPA^+), que é o direcionador da estrutura zeolítica MFI, na superfície intraporosa da MCM-41. Estas espécies de TPA^+ induzem uma recristalização parcial da parede do poro via nucleação heterogênea durante tratamento hidrotérmico (84). Portanto, esta recristalização deve resultar na nucleação de espécies do tipo ZSM-5, que aumentaria a acidez e, conseqüentemente, a atividade catalítica do material.

Outra estratégia testada consistiu em duas funcionalizações da MCM-41, contendo apenas sílica, através do ancoramento de espécies nas paredes da peneira mesoporosa. Na primeira, ancorou-se espécies do tipo $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3(\text{SH})$, cujas terminações $-\text{SH}$ foram oxidadas e acidificadas resultando em terminações contendo grupos sulfônicos $-\text{SO}_3\text{H}$ (105-106). A

segunda funcionalização consistiu no ancoramento de espécies $\text{Zr}(\text{OBut})_4$ seguida da sulfatação com ácido sulfúrico, resultando num catalisador $\text{MCM-41}/\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ (90).

Finalmente, realizou-se a deslaminação do zeólito MCM-22, sintetizado por tratamento hidrotérmico estático, através do intumescimento com CTABr, seguido de tratamento com ultra-som (108). A variação da acidez e/ou acessibilidade aos sítios ácidos deve-se ao aumento da distância interlamelar no precursor do zeólito MCM-22 provocado pela inclusão das moléculas de surfactante e posterior sonicação. Desta forma seria obtido um material com lamelas dispostas aleatoriamente.

3. EXPERIMENTAL

3.1 Híbrido MCM-41/ZSM-5

3.1.1 Síntese do Silicato de Tetrametilamônio (113)

Pesou-se 33,0 g de sílica pirolisada (Aerosil 200 Degussa) num becker de polipropileno. Adicionou-se lentamente 100,0 cm³ de água destilada e, em seguida, 178,6 cm³ de hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH, 99,99%, solução 25%). Aqueceu-se a suspensão a 363 K em banho de óleo de silicone por 5 h. Esfriou-se a solução à temperatura ambiente e depois manteve-se a mesma na ausência de luz durante uma noite. Após isto, a solução foi resfriada à ~ 279 K por 24 h na geladeira. O produto cristalizado foi filtrado em Büchner e lavado com acetona. O produto foi recristalizado em uma quantidade mínima de água destilada fervente. O produto final é branco, cristalino, no formato de pequenos cubos. Rendimento médio: 62,5%.

3.1.2 Síntese da MCM-41 (43)

O número de moles total de sílica necessário na síntese foi dividido entre duas fontes, metade advindo do silicato de tetrametilamônio ($[(\text{TMA}\text{SiO}_{2,5})_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$, $x = 15 - 50$) e a outra metade da sílica pirolisada (Aerosil 200 Degussa). O material foi preparado com razões molares $\text{Si}/\text{Al} = 30, 15$ e $7,5$; $\text{CTABr}/\text{Si} = 0,5$ ($\text{CTABr} =$ brometo de cetiltrimetilamônio, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$ Alfa-Aesar, 99+%) e diluição ($\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$) igual a 100. Como exemplo, segue o procedimento para a preparação da MCM-41 com razão molar $\text{Si}/\text{Al} = 30$, a partir de silicato de tetrametilamônio ($x = 14,8$). A composição final do gel é: $60\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,25(\text{CTA})_2\text{O} \cdot 0,25(\text{TMA})_2\text{O} \cdot 100\text{H}_2\text{O}$.

- 18,2 g de CTABr foram suspensos em $37,0 \text{ cm}^3$ em água desionizada e deixados envelhecer por 20-24 h à temperatura ambiente, sob agitação. Num outro recipiente dissolveram-se 9,2 g de silicato de tetrametilamônio em $66,6 \text{ cm}^3$ de água desionizada. Em seguida, adicionou-se 0,7 g de $\text{Al}(\text{O}-i\text{-prop})_3$ sólido (isopropóxido de alumínio, Alfa-Aesar, 98+%). Nesta solução adicionou-se a suspensão de surfactante seguida do volume de água desionizada restante para a razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$ igual a 100, ou seja, $74,8 \text{ cm}^3$. Após homogeneização do gel adicionaram-se 3,0 g de sílica pirolisada. O pH é igual a 12,5. A suspensão foi aquecida em banho de óleo a 347-349 K por 4 h, sob agitação magnética. O pH após esta etapa é de 11,7. Em seguida, foi transferida para uma autoclave e colocada em um forno a 423 K por 66 h. Após abertura da autoclave, a mistura reacional tem pH de 11,6. O material foi filtrado, lavado exaustivamente com água e seco à temperatura ambiente em dessecador. A parte orgânica foi inicialmente extraída em Soxhlet, com uma solução etanol:heptano 1:1 em $\text{HCl } 0,30 \text{ mol dm}^{-3}$, por 40 h, a 353 K ($65,0 \text{ cm}^3$ de solução por grama de material). Os resíduos de material orgânico foram eliminados por calcinação segundo o seguinte procedimento: da temperatura ambiente até 773 K a uma taxa de aquecimento de 1 K min^{-1} sob atmosfera de argônio, permanecendo nestas condições por 10 h, e depois por 20 h sob oxigênio seco.

3.1.3 Troca Iônica (84)

Realizou-se a troca iônica com o material calcinado adicionando-se quantidades de solução de TPAOH (hidróxido de tetrapropilamônio, $(C_3H_7)_4NOH$ Alfa-Aesar, solução 40% em água) de tal modo que $n_{TPA} = 1,5 \times n_{Al}$ (onde n_{Al} = número de moles de alumínio no gel de síntese) e quantidades de água desionizada na proporção de 60 cm^3 para cada grama de amostra trocada. Agitou-se a mistura por 20 h à temperatura ambiente. O material foi filtrado, lavado com água desionizada e seco em dessecador à temperatura ambiente.

3.1.4 Recristalização da Estrutura (84)

A amostra trocada foi dispersa em glicerol ($C_3H_8O_3$ Merck, pa 87%) adicionado na proporção 10:1 em massa com relação à massa de amostra trocada. Agitou-se a mistura por 2 h à temperatura ambiente, transferindo-a em seguida para uma autoclave. Procedeu-se ao tratamento hidrotérmico estático a 423 K, por 24 h. O material foi então filtrado, lavado com água desionizada e seco em dessecador à temperatura ambiente. Por fim, o material foi calcinado partindo-se da temperatura ambiente até 773K (taxa de aquecimento de 1 K min^{-1}) sob atmosfera de argônio e por 5 h sob atmosfera de oxigênio seco.

3.1.5 Efeito da proporção de glicerol na recristalização

Para uma amostra de MCM-41 com razão Si/Al = 30, realizaram-se recristalizações com diferentes proporções de glicerol por diluição com água desionizada: 100%; 80%; 60%, 40%, 20% e 0% (v:v). As amostras foram calcinadas conforme o procedimento descrito no item anterior.

3.1.6 Adição de TPAOH diretamente na síntese de MCM-41

Foram realizadas sínteses de MCM-41 com razão molar Si/Al = 30, 15 e 7,5; em que adicionou-se solução de TPAOH ($\text{TPA}^+/\text{Al} = 4$; 2,5 g para a amostra com razão 30) diretamente ao meio reacional, após a adição da fonte de alumínio. Seguiu-se o mesmo procedimento descrito anteriormente até a etapa de calcinação das amostras extraídas.

3.2 Síntese da MCM-41/ZrO₂/SO₄²⁻

O catalisador MCM-41/ZrO₂/SO₄²⁻ foi preparado com razões Si/Zr igual a 17 e 5, sendo a peneira molecular composta apenas por sílica.

3.2.1 Síntese MCM-41 contendo apenas sílica (43)

MCM-41 contendo apenas sílica, com razões molares CTABr/Si = 0,5 e H₂O/Si = 100, foi preparada segundo procedimento relatado na literatura (43). Solução de silicato de sódio (27% SiO₂; 14% NaOH; Aldrich) foi utilizada como fonte de sílica.

- conforme descrito no item 3.1.2, preparou-se uma suspensão de CTABr (18,2 g de CTABr suspensos em 37,0 cm³ de água desionizada). Em seguida, num recipiente separado, adicionaram-se 16,0 cm³ de solução de silicato de sódio diluídos em 66,6 cm³ de água. Adicionou-se a suspensão de CTABr a esta solução, seguida do volume de água restante para a razão H₂O/Si = 100, ou seja, 63,3 cm³. O pH da mistura, 12,02, foi corrigido com ácido acético glacial (Merck 100%) para um valor situado na faixa de 10,8-10,9. Após a correção o pH resultou em 10,9. Aqueceu-se a mistura em banho de óleo a 347-349 K por 4 h, sob agitação magnética. O pH resultante foi de 10,9. Em seguida, a mistura foi transferida para uma autoclave e colocada em um forno a 773 K por 66 h. Após abertura da autoclave, pH igual a 10,8. O material foi filtrado, lavado com água e seco à temperatura ambiente em dessecador. O tratamento ao qual a amostra foi

submetida (extração em meio ácido e calcinação) foi o mesmo descrito para as amostras de MCM-41 aluminossilicato (item 3.1.2).

3.2.2 Funcionalização da Si-MCM-41 (90)

A amostra de MCM-41 foi previamente desidratada, sob vácuo, a 673 K por 14 h. Sob atmosfera inerte, utilizando-se uma "glove bag", a uma massa de 0,5 g de MCM-41 adicionou-se quantidades de solução de tetrabutóxido de zircônio [Zr(OBut)₄, Aldrich, 80% m/m solução em 1-butanol] suficientes para a razão Si/Zr desejada, 17 ou 5. Adicionou-se 20,0 cm³ de n-hexano. Em uma placa de aquecimento com agitação magnética, a mistura foi agitada vigorosamente com leve aquecimento (313 K), por 90 min, até a evaporação completa do solvente.

As amostras foram deixadas em dessecador de CaCl₂ por uma noite, sendo secas em estufa a 398 K por mais uma noite e, finalmente, à temperatura ambiente em dessecador contendo sílica. As amostras foram acidificadas por imersão numa solução de ácido sulfúrico 1,5 mol dm⁻³ (H₂SO₄, Merck 96%), agitando-se por 30 min.

Após filtração, o material foi seco em estufa a 353 K por uma noite e calcinado segundo o procedimento: partindo-se da temperatura ambiente até 873 K, sob atmosfera de argônio e com uma taxa de aquecimento de 1 K min⁻¹, e mantido nesta temperatura por 3 h sob oxigênio seco.

3.3 Funcionalização da Si-MCM-41 com (3-mercaptopropil) trimetóxissilano (MPTS) (105)

A amostra de MCM-41 utilizada na funcionalização com MPTS é a mesma amostra utilizada na preparação do catalisador MCM-41/ZrO₂/SO₄²⁻. Portanto, o procedimento de síntese está descrito no item 3.2.1.

Uma amostra de MCM-41 foi desidratada a 393 K por 14 h, sob vácuo, e adicionada a uma solução de MPTS (1,5 cm³, Aldrich 95%) em 69 cm³ de tolueno (C₇H₈, Vetec pa, seco sobre zeólito A). Após 3 h de refluxo em banho de óleo a

400 K, sob atmosfera inerte, o material foi filtrado e extraído em soxhlet com uma solução $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ (1:1) durante 24 h.

O material com grupos mercaptopropil imobilizados foi oxidado com peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , Merck 30% v.v pa), 2,04 g H_2O_2 / g sólido, diluído em três partes de metanol (CH_3OH , Merck pa). Após 24 h de agitação, a suspensão foi filtrada e lavada com água e etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ pa). O material é, então, novamente suspenso em H_2SO_4 0,1 mol dm^{-3} por mais 4 h a temperatura ambiente (0,02 g sólido / cm^3 solução). Em seguida é filtrado, lavado exaustivamente com água e armazenado em dessecador.

3.4 Deslaminação de MCM-22

3.4.1 Síntese - MCM-22 (P) (114)

MCM-22 ($\text{Si}/\text{Al} = 30$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Si} = 35$, $\text{HMI}/\text{Si} = 0,6$) foi sintetizada segundo o procedimento descrito a seguir:

- a um volume de 80,0 cm^3 de uma solução de NaOH 0,34 mol dm^{-3} , adicionou-se 0,8 g de aluminato de sódio (NaAlO_2 , Riedel-de-Häen, pa, 54% Al_2O_3 , 41% Na_2O). Agitou-se a mistura por 15 min. Adicionaram-se 8,6 cm^3 do agente direcionador hexametilenoimina (HMI, Sigma-Aldrich, 99%) num período de 40 min, agitando-se por mais 20 min. Em seguida, adicionaram-se 7,6 g de sílica em 30 min, agitando-se o gel reacional por mais 30 min. O pH resultante foi de 13,2. Transferiu-se o gel para uma autoclave, submetendo-o a tratamento hidrotérmico estático em uma estufa a 423 K por 10 dias. Após abertura da autoclave o material foi filtrado, lavado com água (até um pH neutro da água de lavagem) e seco à temperatura ambiente num dessecador.

3.4.2 Deslaminação (108)

Suspenderam-se 11,7 g de CTABr (Alfa-Aesar, 99+%) em 38,0 cm³ de água, seguida da adição de 9,0 cm³ de TPAOH (Alfa-Aesar, solução 40% em água). Homogeneizou-se a mistura por 15 min; pH = 13,7. Adicionou-se a amostra de MCM-22 (3,0 g dispersos em 12,0 cm³ de água), homogeneizou-se por 15 min; pH = 13,6. Aqueceu-se a mistura sob refluxo a 353 K por 16 h; pH = 12,9 e, em seguida, dispersou-a em 300,0 cm³ de água submetendo-a ao ultra-som (50 W) por 1 h; pH = 11,6. A mistura foi dividida em duas porções: a primeira foi filtrada e lavada com água até pH = 6. A segunda porção foi acidificada com HCl 2 mol dm⁻³ (pH = 1,38), filtrada e lavada com água até pH = 5-6.

O material orgânico foi extraído em Soxhlet, com uma solução água:etanol 1:1 em HCl 0,15 mol dm⁻³, por 40 h, a 353 K (100,0 cm³ de solução por grama de material). Os resíduos de material orgânico foram eliminados por calcinação de acordo com seguinte o procedimento: partindo-se da temperatura ambiente até 773 K a uma taxa de aquecimento de 1 K min⁻¹ sob atmosfera de argônio, permanecendo nestas condições por 12 h. A temperatura é então elevada até 853 K a uma taxa de aquecimento de 1 K min⁻¹, ainda sob atmosfera de argônio. Sob atmosfera de oxigênio seco o material é mantido a 853 K por 6 h. A temperatura é elevada para 973 K, a uma taxa de 1 K min⁻¹, permanecendo nesta temperatura por 2 h.

3.5 Caracterização das Amostras

Medidas de difração de raios-X foram obtidas num difratômetro Shimadzu XRD 6000 (CuK α , com velocidade de 2° 2 θ min⁻¹, fendas de 0,5°, 0,5° e 0,3mm para divergência, espalhamento e recepção, respectivamente). Medidas de espectroscopia de infravermelho foram realizadas num espectrofotômetro Bomem MB Series (resolução de 4 cm⁻¹, 16 varreduras, pastilha de KBr 0,5%). Para termogravimetria (TG) e análise termogravimétrica derivada (DTG) utilizou-se um aparelho TA Instruments TGA 2950. As medidas foram realizadas sob argônio e ar

sintético ($100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) com uma taxa de aquecimento de 20 K min^{-1} , partindo-se da temperatura ambiente até 1273 K . As medidas de adsorção de N_2 foram realizadas num equipamento ASAP 2010 Micromeritics, a 77K , com a amostra sendo pré-tratada a 423 K por 24-30 horas. As medidas do teor de alumínio foram realizadas por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido (ICP-AES) num espectrofotômetro Perkin Elmer OPTIMA 3000 DV lido em $308,215 \text{ nm}$. As amostras foram calcinadas a 1073 K por 6 horas em ar sendo, em seguida, dissolvidas pela adição de 3 cm^3 de HF , 3 cm^3 de HNO_3 e 2 gotas de HClO_4 e aquecimento em um banho de areia em placa de aquecimento até quase secura. O procedimento foi repetido por mais 2 vezes e, após a secura, o resíduo foi diluído com ácido nítrico 1% em balão volumétrico de 100 cm^3 . Imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas num microscópio JEOL JMS T300, utilizando-se uma voltagem de 30kV , com as amostras sendo previamente metalizadas com ouro.

Estudos de adsorção e dessorção de piridina monitorados por infravermelho foram realizados num espectrofotômetro Nicolet 520 (resolução de 2 cm^{-1} , 16 varreduras, pastilha de 20 mg do sólido puro, sob condições de tratamento térmico descritas no texto).

4. RESULTADOS e DISCUSSÃO

4.1 Híbrido MCM-41/MFI

4.1.1 Difração de Raios-X

Materiais tipo MCM-41 apresentam um padrão de difração de raios-X que consiste na presença de um pico intenso na região de ângulos pequenos relacionado à reflexão do plano (100) e outros dois picos menos intensos em ângulos maiores, relacionados às reflexões dos planos (110) e (200), respectivamente.

Através da relação dos valores de 2θ entre os picos de difração é possível determinar se o material apresenta uma estrutura do tipo hexagonal, lamelar ou cúbica. Para a mesofase hexagonal, as razões entre a posição em 2θ do primeiro pico (100) com a posição do segundo (110) e com a posição do terceiro (200) são $\sqrt{3}$ e 2, respectivamente; a mesofase lamelar apresenta a razão entre os dois primeiros picos igual a 2.

Os difratogramas de raios-X das amostras de MCM-41 para as três primeiras etapas de preparação do catalisador (amostra recém-preparada, extraída e calcinada), nas três razões Si/Al, **Figura 20 (a), (b) e (c)**, mostram um padrão de difração característico para materiais com canais arranjados hexagonalmente. Para as três razões Si/Al estudadas, há uma tendência para a formação de uma mistura de fases conforme se aumenta o teor de alumínio no gel reacional. As amostras com razão Si/Al = 15 e 7,5, **Figura 20 (b) e (c)**, respectivamente, apresentam uma mistura de fases hexagonal e lamelar para a amostra recém-preparada, evidenciada pelo aparecimento adicional de dois picos pouco intensos em aproximadamente 3° e 6° 2θ . Após a extração, o material lamelar desaparece sendo possível observar, para as amostras com razão 15 e 7,5, um quarto pico de difração em ângulo maior referente à reflexão do plano (210). Além disso, o pico referente à reflexão (100), para todas as razões, desloca-se para um maior valor de 2θ quando a amostra é calcinada, indicando uma diminuição nesta distância interplanar que é explicada pela condensação da rede.

Após o processo de extração (Soxhlet) a estrutura da fase lamelar colapsa porque, como as cargas da rede de silicato estão estabilizadas pela interação com CTA⁺, a polimerização durante a síntese é inibida e a retirada do direcionador provoca o colapso estrutural. Apenas a fase hexagonal e o material amorfo (proveniente da fase lamelar) permanecem após a extração.

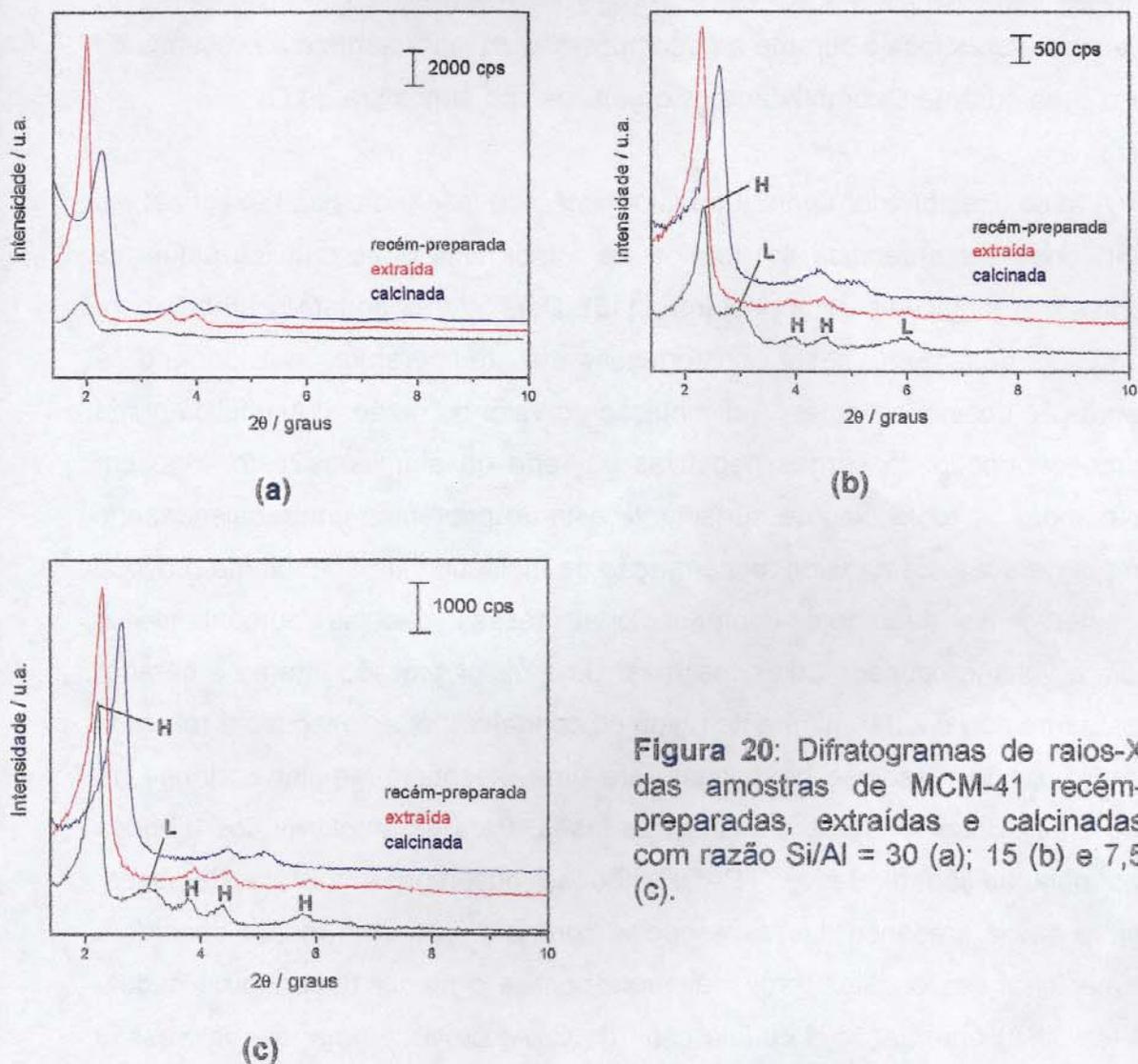


Figura 20: Difrátogramas de raios-X das amostras de MCM-41 recém-preparadas, extraídas e calcinadas com razão Si/Al = 30 (a); 15 (b) e 7,5 (c).

Através da análise do pico intenso em ângulo pequeno (plano (100)), é interessante notar um aumento na organização dos canais da amostra recém-preparada para a amostra extraída e, em seguida, uma diminuição da mesma para a amostra calcinada: o sinal desse plano fica mais estreito e mais intenso depois da extração e volta a se alargar e diminuir de intensidade na amostra calcinada. Isto reafirma a vantagem de utilizar-se o processo de extração Soxhlet para retirada do material orgânico ocluído no interior dos canais. O processo de calcinação pode provocar desde o empobrecimento do arranjo hexagonal dos canais pelo colapso parcial dos mesoporos (como observado pelos experimentos

de difração de raios-X), até a desaluminação do material. Isto ocorre devido às altas temperaturas locais durante a decomposição do surfactante e à presença de vapor d'água durante a combustão dos orgânicos sob atmosfera de O_2 .

A força direcionadora para a transformação de fase (no caso, hexagonal em lamelar) pode ser entendida em termos da conformação das cadeias alquílicas presentes nas moléculas de surfactante (115). Dois fatores podem contribuir para uma maior desordem desta conformação: a temperatura reacional e a concentração dessas espécies. A diminuição do valor da razão Si/Al implica numa maior concentração de cargas negativas na rede do aluminossilicato, logo um maior número de moléculas de surfactante estarão presentes contrabalanceando as cargas geradas. Esta maior concentração de moléculas de surfactante provoca um aumento na desordem conformacional dessas cadeias aumentando-se também o volume ocupado pelas mesmas. Uma maior pressão interna é gerada; se a estrutura não é suficientemente rígida ou condensada, esta tensão é relaxada pelo rearranjo da mesofase hexagonal para uma mesofase lamelar ao longo da direção (100), observando-se a mistura de fases. Para as amostras dos híbridos obtidos pela adição direta de TPAOH não se observou a mistura de fases, indicando que a presença dessas espécies contribui para uma menor desordem conformacional das cadeias, provavelmente porque o menor tamanho da cadeia propil (do TPA) em relação à cadeia cetil (do CTA) provoca uma menor pressão interna no arranjo hidrofóbico.

Outra hipótese para explicar a formação de mistura de fases baseia-se na disposição das moléculas de surfactante em função da sua concentração no meio reacional. Uma molécula de surfactante pode ser representada por um cone (**Figura 21 (a)**), de tal modo que a cabeça hidrofílica situa-se na área delimitada pela base do cone e o comprimento da cadeia alquílica corresponde à altura do cone. Quando a concentração de surfactante é baixa ($CTA^+/Si < 1,0$) as moléculas de surfactante conseguem arranjar-se lado a lado, respeitando o espaço cônico de cada molécula, resultando numa simetria esférica, como mostrado na **Figura 21 (b)**. Para concentrações maiores ($1,2 < CTA^+/Si < 2,0$), devido à problemas

espaciais, as moléculas agregam-se paralelamente resultando em uma simetria lamelar (Figura 21 (c)). Diminuindo-se a razão Si/Al gera-se uma maior quantidade de cargas negativas que, por sua vez, são contrabalanceadas por uma maior concentração de surfactante, induzindo a formação da mesofase lamelar.

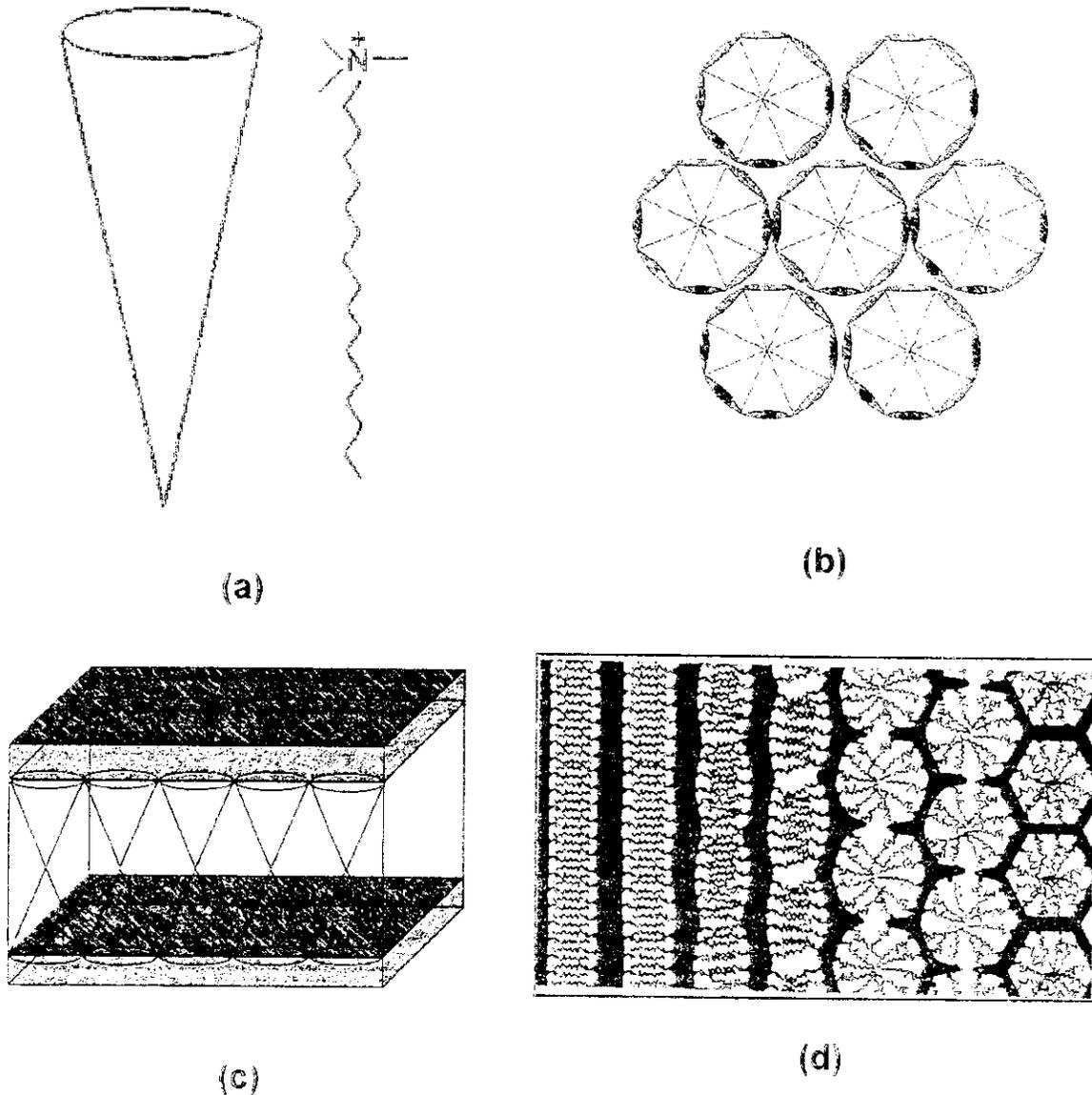
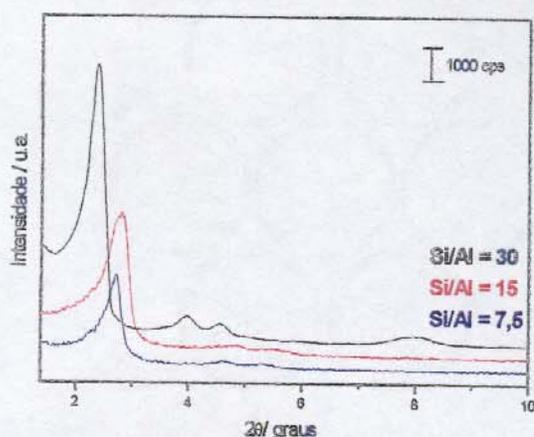
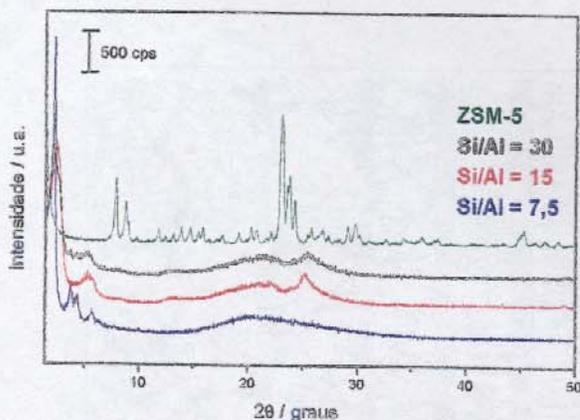


Figura 21: Representação de uma molécula de surfactante (CTABr) (a); disposição das moléculas de surfactante no interior dos poros (b) e na região interlamelar (c); esquema para a transição de mesofases hexagonal-lamelar (d).

Os difratogramas para os híbridos obtidos por troca iônica, Figura 22 (a), revelam que apenas a amostra com razão 30 apresentou-se com alto grau de organização estrutural. As amostras com razão 15 e 7,5 apresentam um arranjo hexagonal pobre dos seus canais monodimensionais, não observando-se claramente os picos referentes às reflexões (110) e (200).



(a)



(b)

Figura 22: Difratogramas de raios-X das amostras dos sólidos obtidos (a) por troca iônica e (b) por adição direta de TPAOH nas razões Si/Al = 30, 15 e 7,5.

Para as amostras obtidas por adição direta de TPAOH, apenas a amostra com razão 30 apresentou um alto grau de organização estrutural. A amostra recém-preparada com razão 15 já se apresentou de baixa qualidade ocorrendo colapso estrutural após a etapa de extração. A amostra com razão 7,5, apesar de

apresentar um quarto pico de difração para a amostra recém-preparada, indicando uma excelente ordenamento dos seus canais, após a calcinação não apresentou um grau de organização estrutural como o da amostra com razão 30. Vale ressaltar que em nenhuma das três razões observou-se a formação de mistura de fases.

Os difratogramas de raios-X dos híbridos obtidos pela adição direta de TPAOH (**Figura 22 (b)**) mostram o aparecimento de picos na região de $25^\circ 2\theta$. O difratograma do zeólito ZSM-5, também mostrado, revela a presença de picos intensos na mesma região, indicando que estes sólidos já apresentam um certo grau de formação de ZSM-5.

4.1.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de FTIR para um material do tipo silicato mostram um conjunto de bandas características. Além da presença deste conjunto, que será discutido adiante, é possível analisar a diminuição e posterior desaparecimento das bandas presentes na região de 2800 a 3000 cm^{-1} , atribuídas às vibrações C-H dos grupos CH_2 das cadeias alquílicas das moléculas de surfactante nos processos de extração e calcinação. A **Figura 23** mostra a eliminação de parte do material orgânico após a extração em meio ácido e a retirada por completo dos resíduos após a calcinação.

Na região do espectro em que se observam os modos de vibração relativos à rede inorgânica, de 400 a 1300 cm^{-1} , as bandas atribuídas a estiramentos Si-O (1200 cm^{-1}), a estiramentos assimétricos Si-O-Si e Si-O-Al (1000 - 1100 cm^{-1}) e ao encadeamento / vibração das unidades tetraédricas TO_4 do material (400 - 860 cm^{-1}) são observadas (116-117).

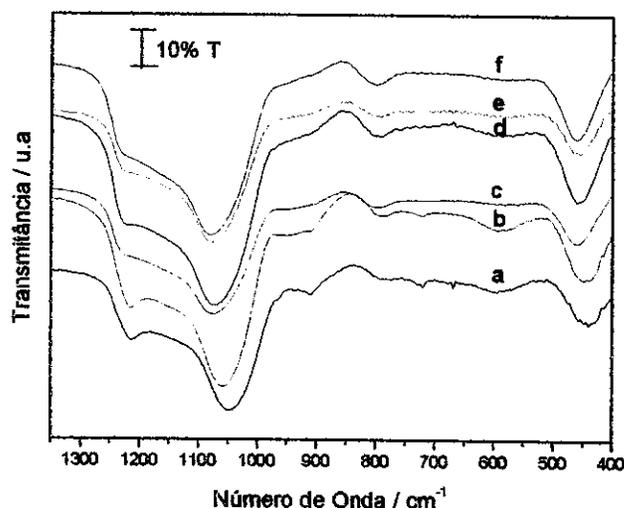
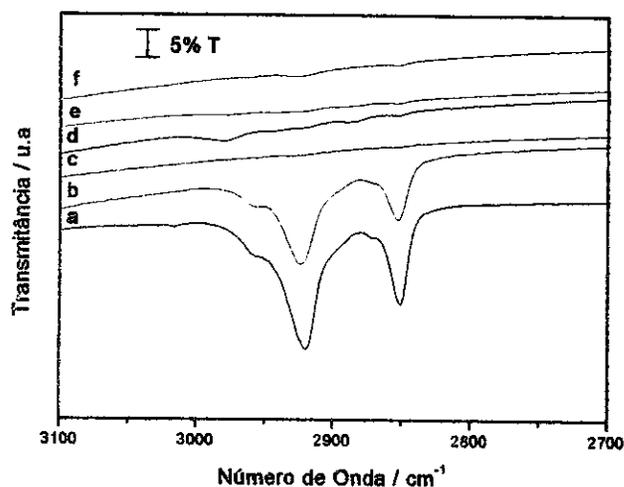


Figura 23: Espectros de FTIR, razão Si/Al = 15. MCM-41 (a) recém-preparada; (b) após extração Soxhlet; (c) após calcinação; (d) após troca iônica com TPAOH; (e) após recristalização em glicerol e (f) após calcinação.

A banda na região de 550-560 cm^{-1} é um referencial para avaliar se houve ou não a recristalização parcial das paredes da MCM-41, pois esta banda é atribuída à vibração dos anéis duplos de 5 membros (DR5; DR = "double ring") típicos da estrutura MFI. Desta forma, esta banda torna-se um bom indicativo do progresso da reação. Como uma banda próxima a esta também está presente no espectro da MCM-41, calculou-se a razão entre as absorvâncias desta banda com uma outra banda de referência, no caso a banda na região de 450 cm^{-1} . Os dados estão ilustrados na Tabela 6.

Tabela 6: Razão entre as absorvâncias da banda em 550 cm^{-1} e em 450 cm^{-1} observadas nos espectros de FTIR.

Amostra	A_{550} / A_{450}
MCM-41 Si/Al = 30	0,15
Híbrido (troca iônica) Si/Al = 30	0,21
Híbrido (adição direta) Si/Al = 30	0,09
MCM-41 Si/Al = 15	0,13
Híbrido (troca iônica) Si/Al = 15	0,11
Híbrido (adição direta) Si/Al = 15	0,12
MCM-41 Si/Al = 7,5	0,20
Híbrido (troca iônica) Si/Al = 7,5	0,15
Híbrido (adição direta) Si/Al = 7,5	0,06

Apenas a amostra do híbrido preparado por troca iônica com razão 30 apresentou um aumento na intensidade relativa da banda em 550 cm^{-1} indicando uma possível maior contribuição dos DR5 para esta banda. Pela difração de raios-X (Figura 22(a)) o híbrido com razão Si/Al igual a 30 não está muito modificado com relação ao difratograma da MCM-41 calcinada (Figura 20(a)). Se a Tabela 6 estiver mais correta, então o sinal vizinho a $8^\circ 2\theta$ no difratograma de raios-X da Figura 22(a) já é ZSM-5, recristalizado por troca iônica.

4.1.3 Análise do teor de alumínio por Espectroscopia de Emissão Atômica de Plasma Iônico Acoplado

Os dados de análise química para o alumínio (Tabela 7) mostram que as quantidades de alumínio incorporado na MCM-41 recém-preparada foram praticamente as mesmas independentemente das concentrações do gel. Nas três amostras a calcinação e formação do híbrido por troca iônica têm ambas o mesmo efeito sobre a composição do sólido. Na realidade, somente a adição de TPA⁺ no próprio gel de síntese faz com que os valores da razão Si/Al no sólido fiquem muito próximos às do gel.

Tabela 7: Teor de alumínio para as amostras, obtido por ICP-AES.

Amostra ^(a)	Al / %	s / %	Si / Al _{gel}	Si / Al _{sól}
1	4,15	0,25	30	10
2	3,71	0,20	30	12
3	3,54	0,03	30	12
4	2,26	0,55	30	20
5	2,39	0,06	30	18
6	4,79	0,26	15	9
7	3,91	0,23	15	11
8	3,36	0,29	15	13
9	2,86	0,07	15	15
10	3,01	0,33	15	14
11	4,56	0,21	7,5	9
12	3,90	0,07	7,5	11
13	3,44	0,05	7,5	12
14	5,75	0,47	7,5	7
15	4,14	0,49	7,5	10

(a)

s = desvio

RP = recém-preparada, CAL = calcinada

Amostra 1 = MCM-41 RP r = 30

Amostra 2 = MCM-41 CAL r = 30

Amostra 3 = híbrido r = 30

Amostra 4 = adição direta RP r = 30

Amostra 5 = adição direta CAL r = 30

Amostra 6 = MCM-41 RP r = 15

Amostra 7 = MCM-41 CAL r = 15

Amostra 8 = híbrido r = 15

Amostra 9 = adição direta RP r = 15

Amostra 10 = adição direta CAL r = 15

Amostra 11 = MCM-41 RP r = 7,5

Amostra 12 = MCM-41 CAL r = 7,5

Amostra 13 = híbrido r = 7,5

Amostra 14 = adição direta RP r = 7,5

Amostra 15 = adição direta CAL r = 7,5

4.1.4 Termogravimetria (TG) Derivada (DTG)

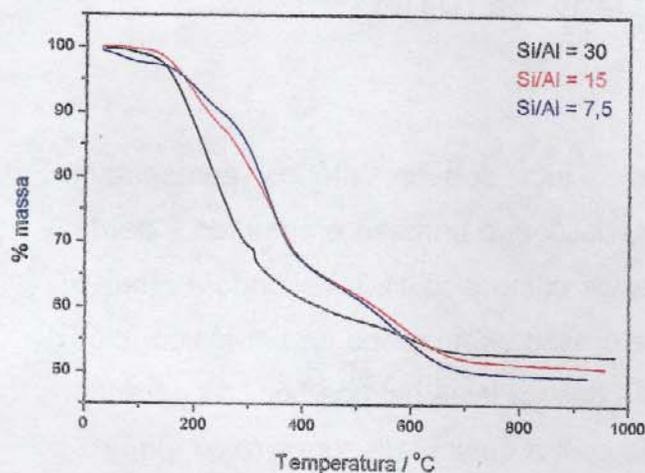
- Ar Sintético

Materiais tipo MCM-41, quando aquecidos sob ar sintético, apresentam quatro estágios de perda de massa característicos: o primeiro é atribuído à perda de água adsorvida fisicamente (designaremos como pico 1), o segundo é relativo à eliminação das moléculas de surfactante presentes na forma de par-iônico (pico 2), o terceiro diz respeito ao craqueamento das cadeias hidrocarbônicas gerando olefinas (pico 3) e o último está relacionado com a queima de coque (pico 4) (118-119). A Tabela 8 mostra estes estágios de perda de massa com as temperaturas nos quais os mesmos ocorrem e com a razão Si/Al no gel de síntese e a Figura 24 as curvas termogravimétricas e suas derivadas.

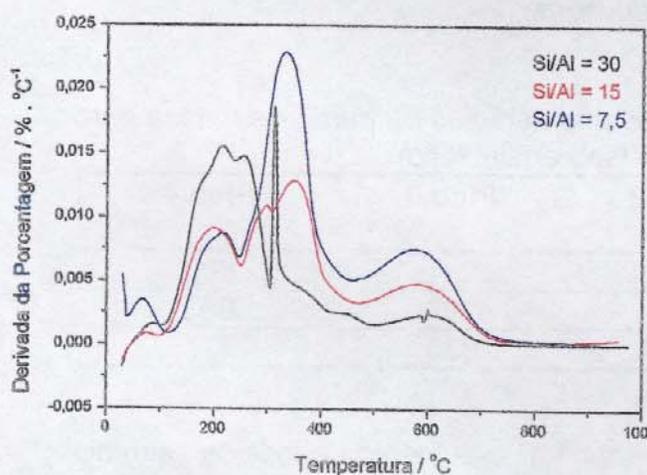
Tabela 8: Temperaturas (em °C) referentes aos estágios de perda de massa para as amostras de MCM-41 recém-preparadas (sob ar sintético).

Razão Si/Al gel / sólido	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4
30 / 10	87	215	251	603
15 / 9	77	200	297	583
7,5 / 9	66	217	333	577

Como mostrado anteriormente (seção 4.1.1) o aumento do teor de alumínio no sólido causa o aparecimento de uma fase lamelar existente portanto, nas amostras com razão molar Si/Al 15 e 7,5. Como a fase lamelar impõe um menor grau de restrições espaciais, a eliminação de material volátil nesse sólido é mais fácil do que no material com canais. Assim a água fisiossorvida (pico 1) é liberada em uma temperatura menor, o mesmo ocorrendo com o coque (pico 4). Os picos 2 e 3, eliminação das moléculas de surfactante e craqueamento das cadeias carbônicas, vão depender da interação do surfactante com o sólido, assim o material menos ácido causará o craqueamento em temperaturas mais baixas.



(a)



(b)

Figura 24: Curvas termogravimétricas (a) e suas derivadas (b), sob ar sintético, para as amostras de MCM-41 recém-preparadas.

A Tabela 9 mostra as quantidades de água (pico 1), de material orgânico (picos 2+3+4) e de coque (pico 4), o resíduo do craqueamento das cadeias hidrocarbônicas, nas amostras recém-preparadas. Observa-se que como o teor de alumínio não é muito diferente nas amostras, a quantidade de material orgânico ocluído não se altera significativamente. Por outro lado, a quantidade de coque aumenta conforme aumenta-se o teor de alumínio nominal da síntese. Isto indica uma quebra menos eficiente das cadeias hidrocarbônicas resultando em maior quantidade de olefinas em concordância com o aumento da temperatura para o pico 3.

Esta maior concentração de cargas negativas não implica necessariamente numa maior interação entre os pares Al-O-Si / CTA⁺. Na verdade, pela **Tabela 8**, observamos que a perda referente à decomposição do surfactante (pico 2, que diz respeito à interação em questão) não guarda nenhuma relação com o teor de alumínio nas amostras. Uma maior concentração de cargas negativas poderia gerar uma deslocalização das mesmas, uma relaxação do dipolo, diminuindo a atuação da rede sobre a decomposição do material orgânico.

Além disso, como já mencionado, as amostras com razão Si/Al igual a 15 e 7,5 apresentam, além da fase hexagonal, uma fase lamelar contaminante que influi na distribuição das espécies de CTA⁺ pelo sólido de modo a facilitar a saída de material volátil. Daí a maior porcentagem de coque (pico 4) para as amostras com razão Si/Al igual a 15 e 7,5.

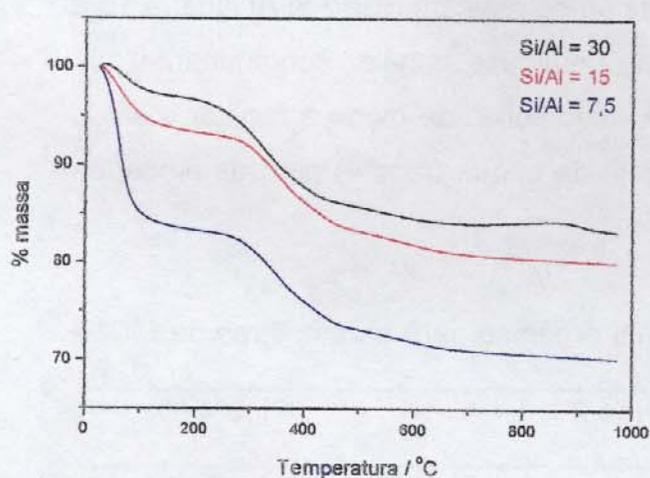
Tabela 9: Porcentagens de água e material orgânico para as amostras de MCM-41 recém-preparadas (sob ar sintético).

Razão Si/Al gel / sólido	Pico 1 / %	Pico 2 + 3 + 4 / %	Pico 4 / %
30 / 10	1,0	46	5
15 / 9	0,4	48	13
7,5 / 9	2,5	48	14

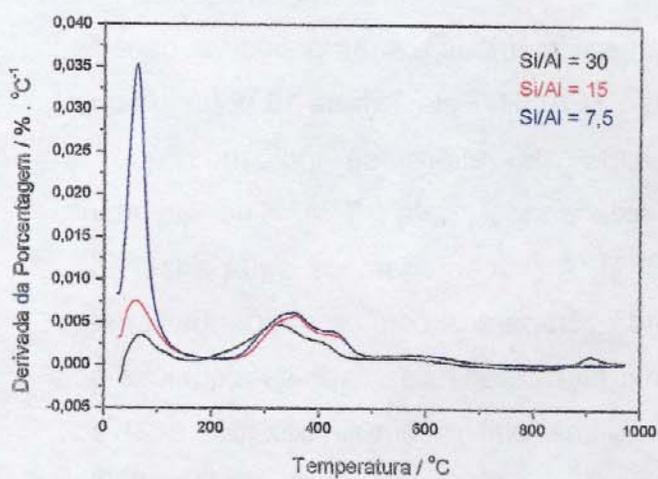
A **Figura 25** mostra as curvas termogravimétricas e suas derivadas para as amostras de MCM-41 após troca iônica com TPAOH. Pela **Tabela 10** notamos que a quantidade de material orgânico ocluído não alterou-se indicando que a concentração dos sítios de troca alcançados pelo TPA⁺ não variam significativamente em função da razão Si/Al. A porcentagem de água adsorvida pelo material é sensivelmente maior quando comparada com os dados da **Tabela 9**, isto devido a dois fatores: 1) à maior hidrofobicidade das cadeias alquílicas no CTABr quando comparada ao TPAOH, no material recém-sintetizado, e 2) ao maior espaço disponível no interior dos canais após a calcinação e retirada de CTABr.

Tabela 10: Porcentagens de água e material orgânico para as amostras após troca iônica com TPAOH (sob ar sintético).

Razão Si/Al gel / sólido	Pico 1 / %	Pico 2 + 3 + 4 / %	Pico 4 / %
30 / 12	3	13	10
15 / 13	7	13	3
7,5 / 12	17	13	3



(a)

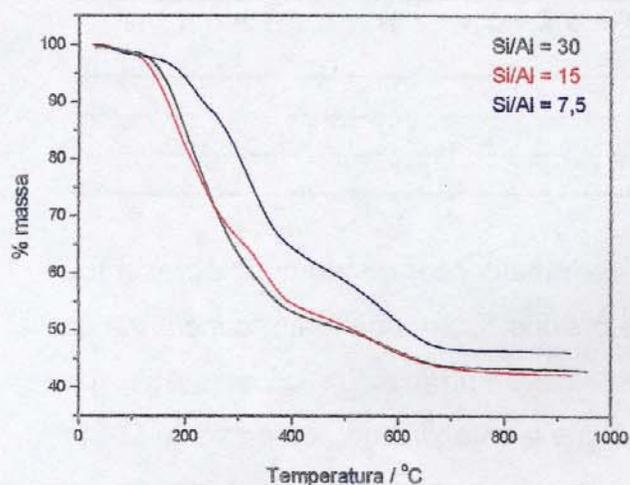


(b)

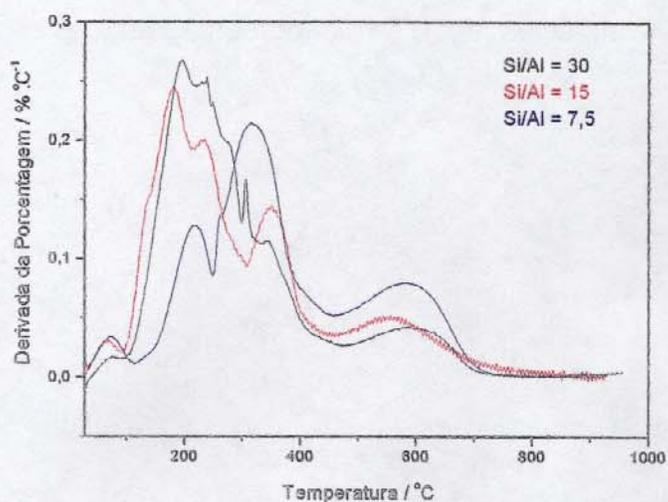
Figura 25: Curvas termogravimétricas (a) e suas derivadas (b), sob ar sintético, para as amostras de MCM-41 após troca iônica com hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH).

A maior porcentagem de água ocluída para a amostra com menor razão Si/Al pode ser explicada pelo maior espaço disponível no interior do sólido (canais x lamelas e canais), uma vez que, pelos dados de análise química de alumínio, as razões Si/Al nos sólidos são 12, 13 e 12, praticamente as mesmas.

As curvas termogravimétricas para as amostras recém-preparadas obtidas pela adição direta de TPAOH estão na **Figura 26**.



(a)



(b)

Figura 26: Curvas termogravimétricas (a) e suas derivadas (b), sob ar sintético, para as amostras dos híbridos obtidos pela adição direta de TPAOH ao meio reacional.

A observação da **Figura 26** e da **Tabela 11** mostra uma maior quantidade de material orgânico ocluída quando comparadas às amostras de MCM-41 recém-preparadas (**Tabela 9**), indicando que o TPAOH adicionado foi incorporado ao produto.

Tabela 11: Porcentagens de água e material orgânico para as amostras de MCM-41 preparadas pela adição direta de TPAOH (sob ar sintético).

Razão Si/Al gel / sólido	Pico 1 / %	Pico 2 + 3 + 4 / %	Pico 4 / %
30 / 20	1	55	7
15 / 15	1	56	10
7,5 / 7	2	52	14

A **Tabela 11** mostra que o material com maior teor de alumínio apresentou a menor porcentagem de material orgânico ocluído. Com uma maior concentração de cargas negativas geradas seria de se esperar uma maior concentração de espécies CTA^+ contrabalanceando estas cargas e estabilizando os pares Al-O-Si / CTA^+ . No entanto as espécies de TPA^+ presentes no meio, por serem menores e conseguirem se acomodar mais facilmente no interior dos canais, irão contrabalancear preferencialmente as cargas (**Figura 27**). Como as espécies de TPA^+ apresentam menor massa que as espécies de CTA^+ a porcentagem de material orgânico ocluído será menor.

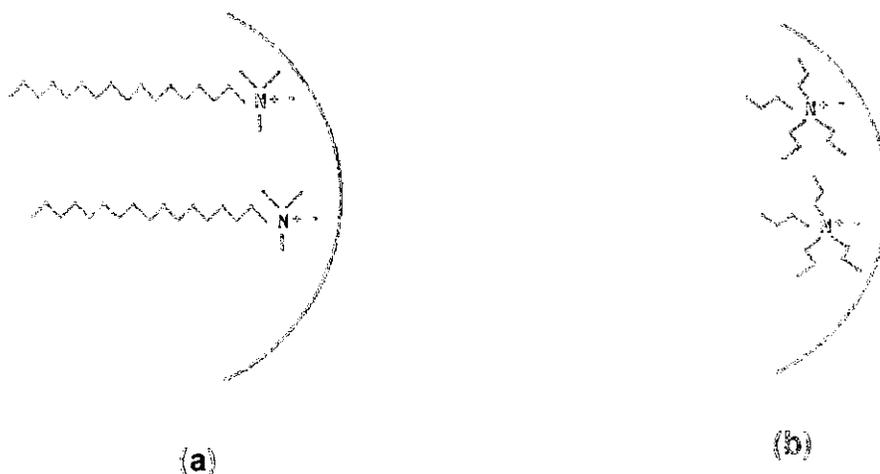


Figura 27: Estabilização das cargas negativas geradas pela incorporação de alumínio estrutural; CTA^+ (a) e TPA^+ (b) como contra-íons.

Novamente, aumentando-se o teor de alumínio no gel reacional observamos uma maior quantidade de coque em virtude da quebra menos eficiente das cadeias.

- Argônio

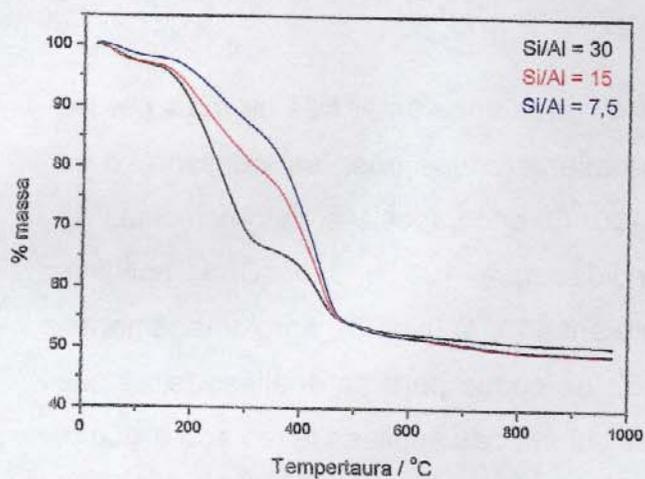
Sob atmosfera de argônio, a MCM-41 pode apresentar três ou mais perdas características (118-119). Neste trabalho observaram-se três: termodessorção de água fisicamente adsorvida (pico 1) até 120 °C, decomposição das moléculas de surfactante (pico 2) na faixa compreendida entre 120 e 320 °C e, por fim, decomposição dos resíduos de surfactante em 550 °C (pico 3), aproximadamente. O pico indexado à queima / decomposição de coque para as análises feitas sob atmosfera de ar sintético está ausente nas curvas das análises feitas sob argônio, o que é esperado.

Para as amostras de MCM-41 recém-preparadas (Figura 28 e Tabela 12) e para aquelas obtidas pela adição direta de TPAOH (Figura 29 e Tabela 13) observa-se ainda uma pequena perda em temperaturas acima de 550 °C, relativa à desidroxilação (liberação de água pela condensação de grupos silanol).

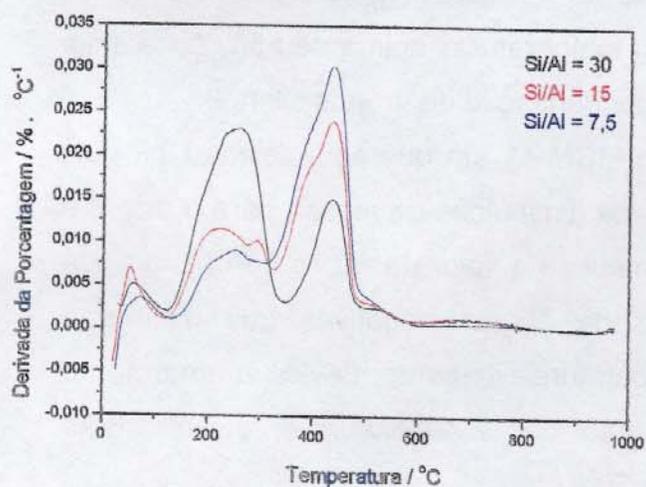
Quantitativamente, as amostras de MCM-41 em que se adicionou TPAOH diretamente ao meio reacional mostram uma diminuição da massa para o pico 2 e um aumento para o pico 3, conforme diminui-se o valor da razão Si/Al. Isto pode ser explicado pela maior concentração de cargas negativas que diminui a porcentagem da primeira perda, em temperaturas menores, devido a uma menor influência da rede sobre a decomposição dos direcionadores e uma faixa crescente de carga contrabalaneada por TPA⁺.

Tabela 12: Porcentagens de água e material orgânico para as amostras de MCM-41 recém-preparadas (sob argônio).

Razão Si/Al gel / sólido	Pico 1 / %	Pico 2 / %	Pico 3 / %
30 / 10	3	30	14
15 / 9	3	18	28
7,5 / 9	2	11	35

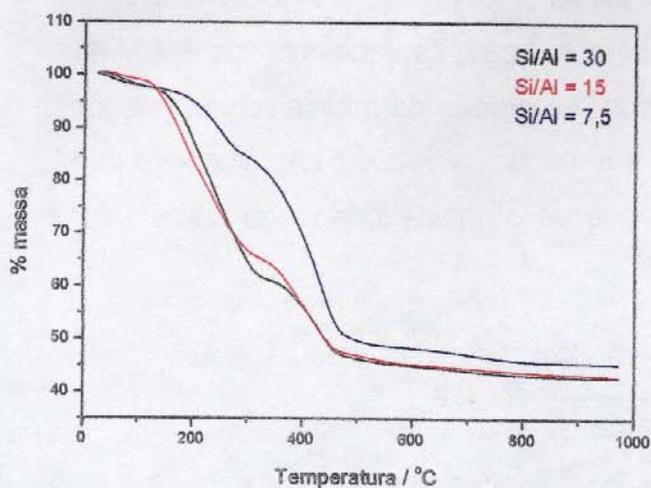


(a)

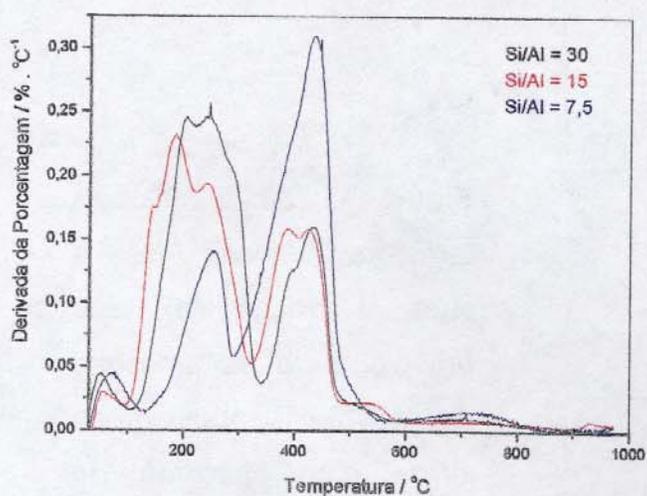


(b)

Figura 28: Curvas termogravimétricas (a) e suas derivadas (b), sob argônio, para as amostras de MCM-41 recém-preparadas.



(a)



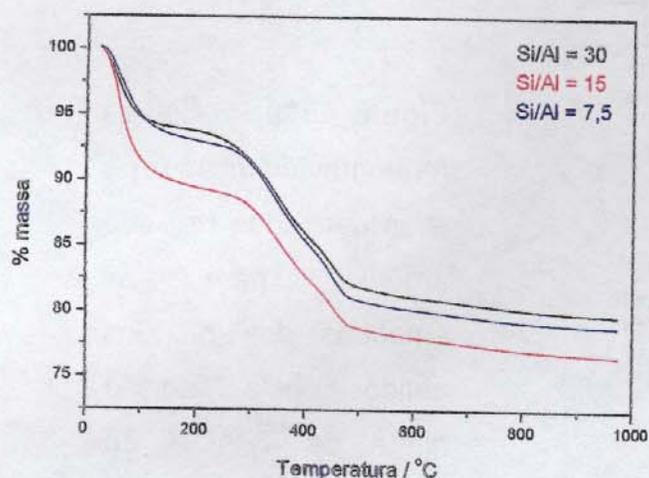
(b)

Figura 29: Curvas termogravimétricas (a) e suas derivadas (b), sob argônio, para as amostras dos híbridos obtidos pela adição direta de TPAOH ao meio reacional.

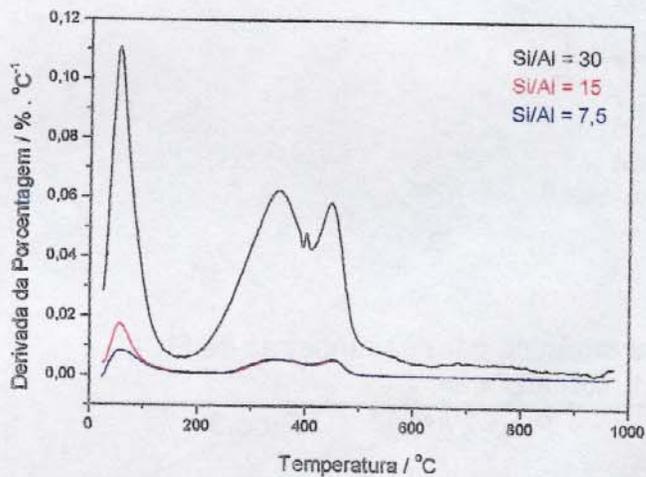
Tabela 13: Porcentagens de água e material orgânico para as amostras de MCM-41 preparadas pela adição direta de TPAOH (sob argônio).

Razão Si/Al gel / sólido	Pico 1 / %	Pico 2 / %	Pico 3 / %
30 / 20	2	36	16
15 / 15	1	33	21
7,5 / 7	3	12	36

Para as amostras após troca iônica com TPAOH (Figura 30 e Tabela 14) a quantidade de água ocluída aumenta, com relação às amostras de MCM-41 recém-preparadas, por motivos já discutidos. As perdas de massa referentes aos picos 2 e 3 não variam significativamente em função da razão Si/Al indicando que a incorporação de orgânicos durante o processo de troca independe deste valor como explicado anteriormente.



(a)



(b)

Figura 30: Curvas termogravimétricas (a) e suas derivadas (b), sob argônio, para as amostras de MCM-41 após troca iônica com hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH).

Tabela 14: Porcentagens de água e material orgânico para as amostras de MCM-41 após troca iônica com TPAOH (sob argônio).

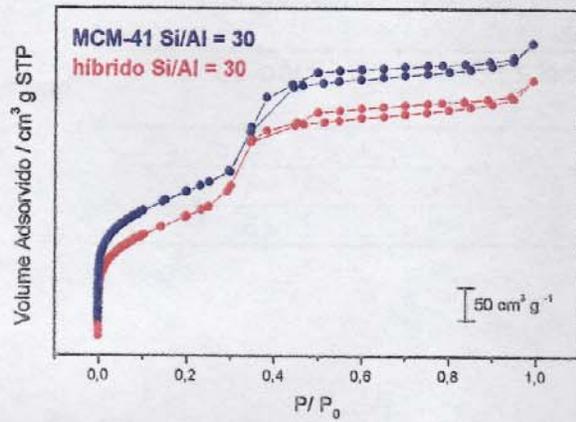
Razão Si/Al gel / sólido	Pico 1 / %	Pico 2 / %	Pico 3 / %
30 / 12	6	8	4
15 / 13	11	7	4
7,5 / 12	7	8	5

4.1.5 Adsorção Física de N₂

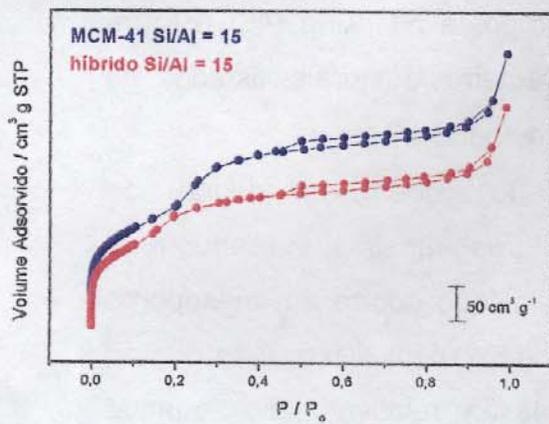
Todas as amostras de MCM-41 (nas três razões Si/Al) bem como os híbridos obtidos por troca iônica apresentam isotermas do tipo IV, característica de materiais mesoporosos segundo a classificação proposta por King (46) (Figura 31). O método empregado na obtenção dos parâmetros texturais, listados na Tabela 15, foi o *alfa-s* (α_s), descrito na Introdução deste trabalho.

As isotermas das amostras com razão 30 exibem um degrau de condensação capilar mais pronunciado do que as outras amostras, indicando uma maior extensão no processo de condensação capilar que ocorre em mesoporos primários (aqueles provenientes do arranjo hexagonal). Além disso, este degrau para a amostra razão 30 inicia-se a uma pressão relativa maior quando comparada às demais razões, o que mostra um maior diâmetro de poros.

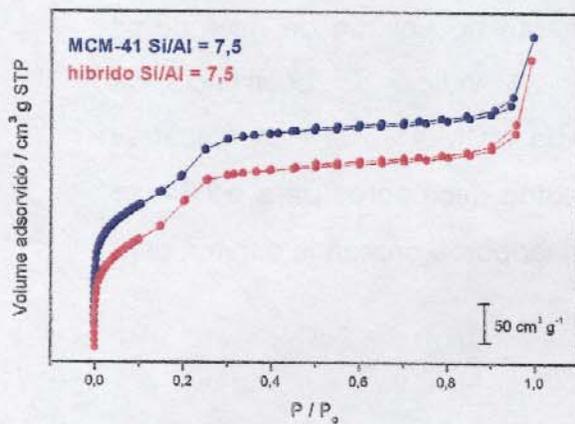
Pelos dados na Tabela 15, para as amostras de MCM-41 e os híbridos obtidos por troca iônica podemos notar um aumento no volume de microporos para as amostras com razão 30, constituindo um indício da ocorrência da formação de núcleos MFI nas paredes amorfas da MCM-41. Para as amostras com razão 15 o método empregado (α_s) não detectou microporos para o híbrido, no entanto é possível observar que o volume de mesoporos primários diminui para esta amostra.



(a)



(b)



(c)

Figura 31: Isothermas de adsorção de N_2 a 77K: razão Si/Al = 30 (a), 15 (b) e 7,5 (c).

Como observado pelos difratogramas de raios-X, que revelaram pouca organização estrutural, as amostras com razão 15 e 7,5 apresentam os menores valores de área superficial específica (S_t), de área superficial de mesoporos primários (S_p) e de volume de mesoporos primários (V_p).

A amostra com razão 7,5 mostrou uma diminuição no volume de microporos. O método α_s aplica-se bem à amostras que apresentem uma isoterma tipo IV muito bem definida, o que não é o caso das isotermas para as amostras com razão 15 e 7,5, o que poderia explicar a não detecção de microporosidade para o híbrido razão 15 e a diminuição do V_{mi} para as amostras com razão 7,5, em concordância com o que foi observado por espectroscopia na região do infravermelho.

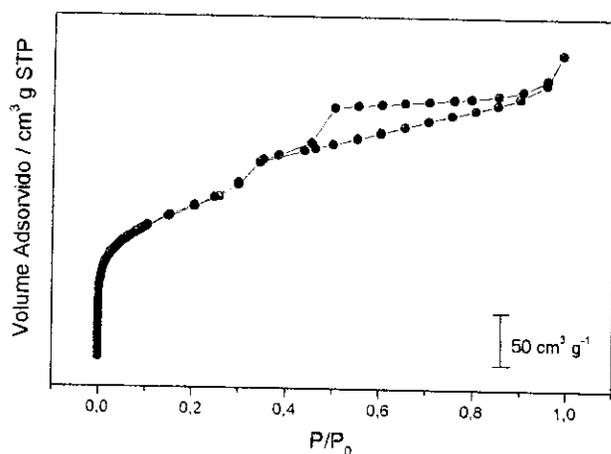
Tabela 15: Parâmetros texturais para as amostras de MCM-41, híbridos por troca iônica e por adição direta de TPAOH.^(a)

Amostra	S_t	S_p	V_p	V_{mi}	W_d	t
MCM-41 $r = 30$	702	618	0,513	0,005	2,14	2,34
Híbrido $r = 30$ TI ^(b)	639	595	0,453	0,013	2,27	2,05
Híbrido $r = 30$ AD ^(c)	457	334	0,224	0,029	2,67	1,74
MCM-41 $r = 15$	562	411	0,292	0,012	2,63	1,37
Híbrido $r = 15$ TI	496	301	0,173	-	2,06	1,67
Híbrido $r = 15$ AD	355	121	0,071	0,014	2,20	1,45
MCM-41 $r = 7,5$	608	428	0,265	0,021	2,50	1,43
Híbrido $r = 7,5$ TI	606	505	0,307	0,005	2,55	1,27
Híbrido $r = 7,5$ AD	427	265	0,141	0,021	2,07	1,97

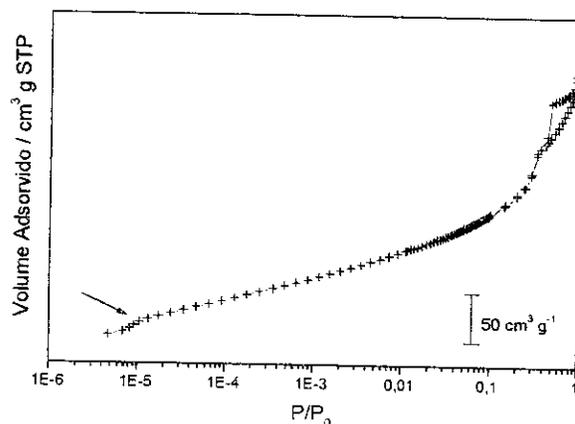
^(a) S_t = área superficial específica ($m^2.g^{-1}$), S_p = área superficial de mesoporos primários ($m^2.g^{-1}$), V_p = volume de mesoporos primários ($cm^3.g^{-1}$), V_{mi} = volume de microporos ($cm^3.g^{-1}$), w_d = diâmetro de poro (nm), t = espessura da parede do poro (nm); ^(b) TI = troca iônica; ^(c) AD = adição direta.

As isotermas dos híbridos obtidos por adição direta de TPAOH mostram um perfil ligeiramente diferente das isotermas até aqui analisadas. Para a amostra com razão 30 (**Figura 32 (a)**), dois degraus são observados, o primeiro num valor de P/P_0 igual a 0,30 e o segundo na dessorção em 0,45, indicando dois sistemas diferentes de poros e/ou canais nos quais ocorrem a condensação capilar. Esta mesma isoterma é mostrada em escala logarítmica na **Figura 32 (b)**, sendo possível identificar duas inflexões. A primeira, assinalada com uma seta no

gráfico, ocorre em pressões relativas baixíssimas, da ordem de 1×10^{-5} , e pode ser atribuída à formação/condensação de monocamadas em embriões zeolíticos MFI, evidenciando a formação dessas espécies. A segunda, em pressões relativas maiores, se deve à condensação capilar típica em mesoporos primários. Estas observações concordam com os dados da Tabela 15 em que, dentre todas as amostras, aquela com razão Si/Al = 30 obtida por adição direta de TPAOH é a que apresenta o maior volume de microporos. Para as amostras obtidas por adição direta, aquela com razão 15 apresenta os menores valores de V_p , S_p e S_t , mostrando que o colapso sofrido pela estrutura mesoporosa prejudicou significativamente as propriedades texturais do material.



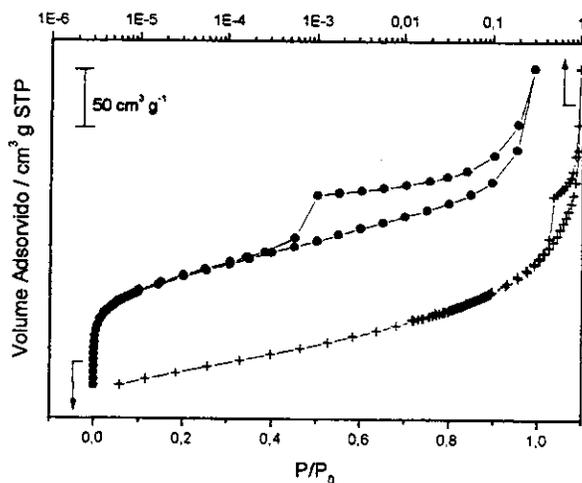
(a)



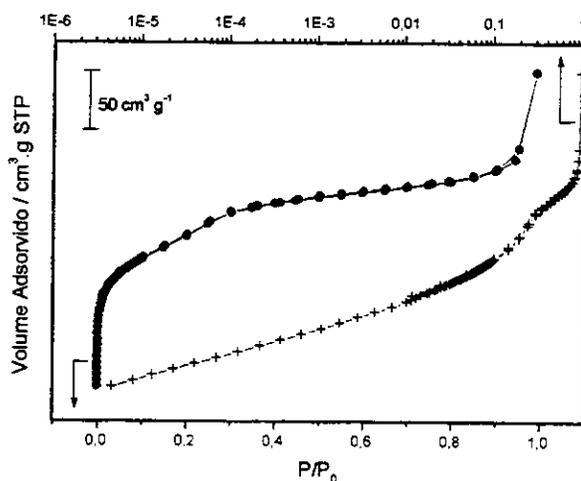
(b)

Figura 32: Isotherma de adsorção de N_2 para a amostra do híbrido obtido por adição direta; Si/Al = 30 (a), escala logarítmica (b).

Para as amostras com razão 15 e 7,5 as isotermas logarítmicas (Figura 33) não apresentaram a inflexão observada para a amostra com razão 30. A isoterma da amostra com razão 7,5 assemelha-se bastante à uma isoterma do tipo I, característica de materiais microporosos, e às isotermas de aluminofosfatos mesoporosos.



(a)



(b)

Figura 33: Isotherma de adsorção de N_2 para as amostras do híbrido obtido por adição direta; Si/Al = 15 (a) e 7,5 (b).

4.1.6 Adsorção de Piridina monitorada por Espectroscopia de Absorção no Infravermelho

A técnica de monitoramento de adsorção e dessorção de piridina (ou outra molécula sonda) por FTIR é extensivamente utilizada por permitir a distinção entre os sítios ácidos de Brønsted e Lewis. Sendo assim, é possível estudar a estabilidade, acessibilidade e quantidade de ambos os sítios que determinam a atividade catalítica de um material.

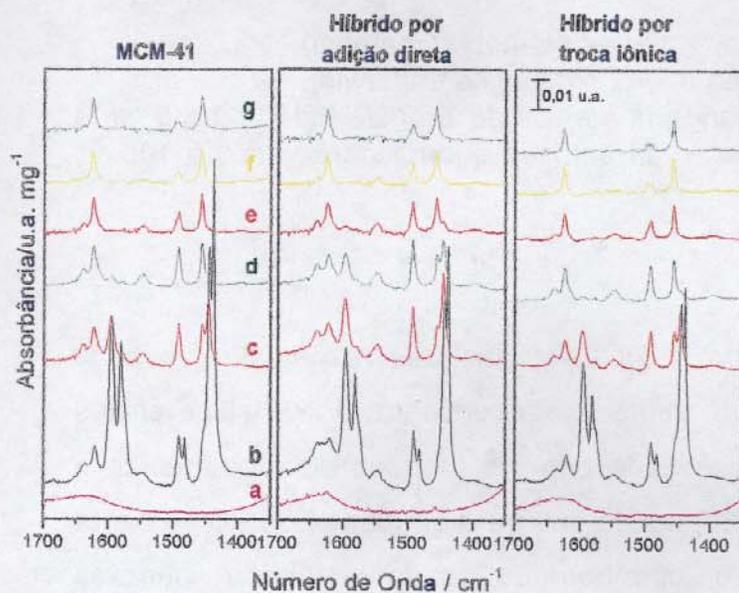
A caracterização dos sítios presentes em sólidos ácidos, incluindo a MCM-41, utilizando-se esta técnica é relatada em diversos estudos encontrados na literatura especializada (30-33). Os gráficos que ilustram a **Figura 34** mostram as bandas características para os sítios de Brønsted, Lewis, para a piridina ligada por ponte de hidrogênio e fisicamente adsorvida na superfície do material.

Os sítios de Brønsted, por se constituírem numa hidroxila ligada em ponte, formam com a piridina o íon piridínio (**Figura 8(a)**) que apresenta vibrações em 1548 e 1634 cm^{-1} . Os sítios de Lewis fortes apresentam vibrações em 1455 e 1620 cm^{-1} . A banda em 1490 cm^{-1} é atribuída a sítios de Brønsted e Lewis. Bandas referentes à piridina ligada por pontes de hidrogênio aparecem em 1444 e 1595 cm^{-1} e para esta molécula sonda fisicamente adsorvida, são observadas bandas em 1437 e 1580 cm^{-1} (33).

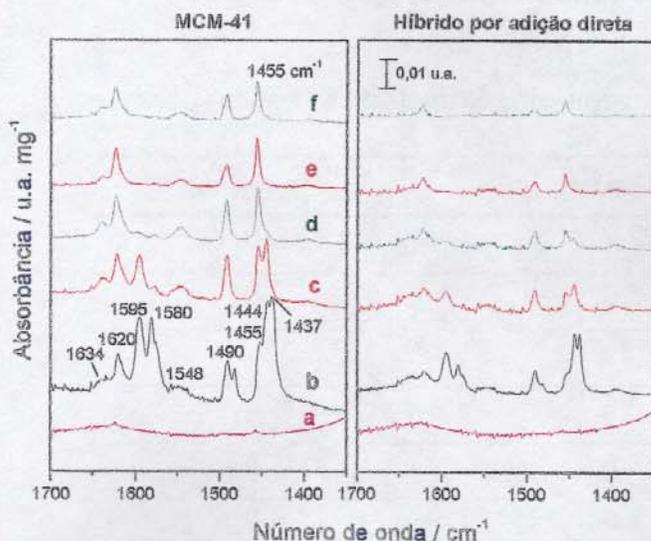
As bandas relativas à piridina fisicamente adsorvida desapareceram após a evacuação à temperatura ambiente. As bandas em 1444 e 1595 cm^{-1} desapareceram ou tornaram-se desprezíveis após vácuo a 100 $^{\circ}\text{C}$, exceto para a amostra obtida por adição direta, razão Si/Al = 30. Essas bandas são as únicas encontradas em materiais puramente silícicos, porque a piridina forma pontes de hidrogênio com grupos silanol.

As bandas referentes aos sítios de Brønsted resistiram até 200 $^{\circ}\text{C}$ enquanto que as bandas correspondentes aos sítios de Lewis resistiram até a temperatura limite na qual trabalhou-se, 250 $^{\circ}\text{C}$.

Realizou-se um estudo quantitativo dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis utilizando-se o método descrito por Emeis (120) através da relação:



(A)



(B)

Figura 34: Espectros de infravermelho após adsorção e dessorção de piridina para as amostras de MCM-41 e seus híbridos: **(A) razão Si/Al = 30**, (a) amostra desidratada a 400 °C por 14 horas sob vácuo, (b) após adsorção de piridina a 100 °C por 16 horas, (c) após vácuo por 1 hora a temperatura ambiente, (d) após vácuo por 1 hora a 100 °C, (e) após vácuo por 1 hora a 200 °C, (f) após vácuo por 2 horas a 250 °C e (g) após vácuo a 250 °C por 24 horas. **(B) razão Si/Al = 7,5**, (a) amostra desidratada a 400 °C por 14 horas sob vácuo, (b) após adsorção de piridina a 100 °C por 16 horas, (c) após vácuo por 1 hora a temperatura ambiente, (d) após vácuo por 1 hora a 100 °C, (e) após vácuo por 1 hora a 200 °C e (f) após vácuo a 250 °C por 24 horas.

$$C = \frac{F \times \text{Área} \times (R)^2}{m}$$

onde:

C = concentração dos sítios ácidos em questão (mmol / g material).

F = fator (1,88 para sítios de Brönsted e 1,42 para sítios de Lewis).

Área = absorvância integrada da banda dos sítios de Brönsted (1515-1565 cm⁻¹) ou Lewis (1435-1470 cm⁻¹) no espectro da amostra submetida à vácuo a 100 °C por 1 hora.

R = raio da pastilha (cm).

m = massa da pastilha (mg).

Pelos resultados obtidos para a MCM-41 nas três razões Si/Al e seus híbridos (Tabela 16) observamos um aumento na concentração de sítios ácidos de Brönsted e Lewis do material calcinado para os híbridos por troca iônica e adição direta na razão Si/Al igual a 30, sendo que para o híbrido por adição direta este aumento foi mais significativo, corroborando os dados obtidos para os parâmetros texturais que mostram este híbrido exibindo o maior volume de microporos. O híbrido por troca iônica razão Si/Al igual a 15 apresentou aumento apenas para os sítios de Brönsted enquanto que o híbrido por adição direta razão 7,5 exibiu uma redução na concentração de seus sítios ácidos.

Tabela 16: Concentrações dos sítios ácidos de Brönsted e Lewis para as amostras de MCM-41 e seus híbridos.

Amostra	C _{Brönsted} *	C _{Lewis} *
MCM-41, r = 30	2,7	6,0
Híbrido TI, r = 30	6,0	7,6
Híbrido AD, r = 30	10,7	12,1
MCM-41, r = 15	0,5	3,4
Híbrido TI, r = 15	1,0	1,5
MCM-41, r = 7,5	3,0	5,0
Híbrido AD, r = 7,5	0,8	2,2

*µmol sítio ácido / g amostra

As amostras dos híbridos por adição direta razão Si/Al igual a 15 e por troca iônica razão Si/Al igual a 7,5 não foram submetidas à análise por não apresentarem uma organização estrutural satisfatória.

Observa-se que as amostras com menor teor de alumínio apresentam os maiores valores de concentração de sítios ácidos. Este fato indica que estamos numa faixa de saturação na incorporação de alumínio estrutural e que, a partir de um certo valor, o aumento da concentração desta espécie no gel reacional pode prejudicar as propriedades do material obtido.

4.2 Recristalização em diversos teores de Glicerol

A **Figura 35** mostra os difratogramas de raios-X e os espectros de infravermelho para uma amostra de MCM-41, razão Si/Al = 30, recristalizada em diversos teores de glicerol.

Observa-se que a diminuição do teor de glicerol no solvente de recristalização provoca um aumento no desordenamento dos poros, já que se observa uma redução da intensidade dos picos referentes às reflexões (110) e (200). Essa desorganização estrutural deve-se ao aumento da proporção de água no solvente de recristalização, o que diminui sua viscosidade e causa uma recristalização mais intensa do sólido, ainda que não totalmente à ZSM-5, já que não observou-se picos em valores de 2θ acima de 10° (difratogramas não mostrados). Os espectros de infravermelho das amostras não mostraram diferenças significativas com relação aos espectros já apresentados para as amostras recristalizadas na presença de somente glicerol.

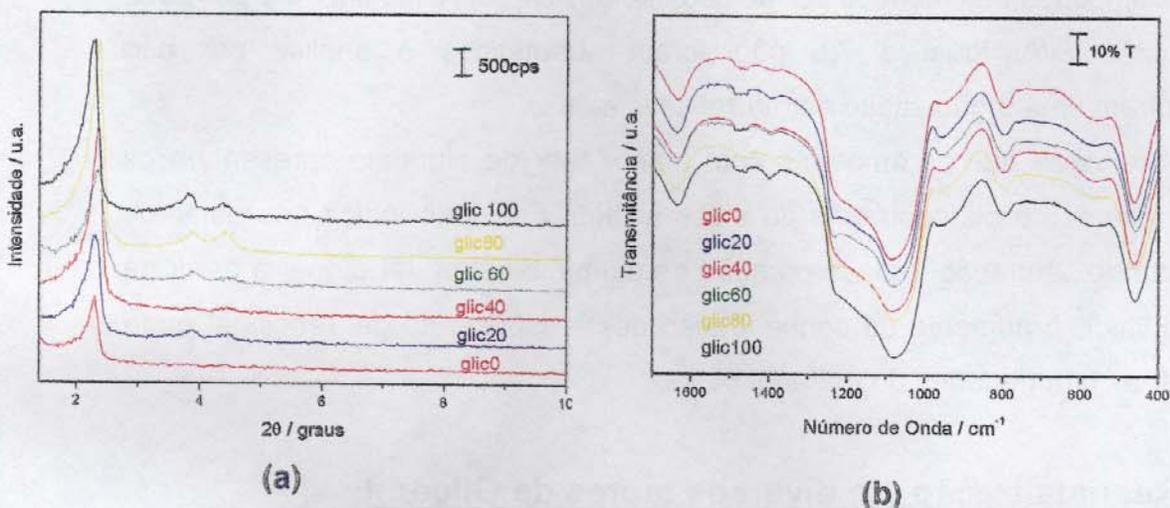


Figura 35: Difractogramas de raios-X (a) e espectros de infravermelho (b) para uma amostra de MCM-41 recristalizada em diferentes teores de glicerol. Legenda: glicX, onde X = porcentagem de glicerol v:v.

Deste modo, a utilização de água como solvente para o processo de recristalização em questão não é recomendado em virtude da desorganização estrutural que causa o processo conduzido neste solvente. A metaestabilidade do produto é diminuída direcionando o processo para a formação de um produto termodinamicamente mais estável do que o híbrido MCM-41/MFI.

4.3 Deslaminação de MCM-22

4.3.1 Difração de Raios-X e Espectroscopia de Absorção no Infravermelho

O processo de deslaminação do precursor da MCM-22 pode ser caracterizado em termos da alteração da ordem à longa e à curta distância. O intumescimento com CTABr causa a separação espacial das lamelas mas mantém a correlação entre elas. A sonicação vai eliminar a correlação de tal maneira a produzir um material em que a ordem à longa distância, isto é, a organização das lamelas uma em relação à outra, seja eliminada enquanto que a ordem à curta distância, isto é, as ligações químicas entre os átomos de Si, Al e O, se conserve.

No difratograma de raios-X das amostras, **Figura 36 (a)**, duas observações são importantes. A primeira é o aparecimento de um pico intenso, em ângulo pequeno, para as amostras entumescidas (amostras 3 e 5), indicando um aumento no espaço interlamelar com o posicionamento de íons CTA^+ nesta região. A segunda é o deslocamento e alargamento do pico em *ca.* $26^\circ 2\theta$ durante o processo de deslaminação e calcinação (quadro inserido). Isso indica alteração na lamela. A semelhança entre os espectros de FTIR das amostras de MCM-22 calcinadas e deslaminadas, **Figura 36 (b)**, traz a evidência de que a ordem à curta distância foi preservada. Observam-se ainda as bandas atribuídas a vibrações Si-O-Si / Si-O-Al ($1100\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$) e a vibrações dos tetraedros TO_4 , T= Si ou Al ($400\text{-}860\text{ cm}^{-1}$).

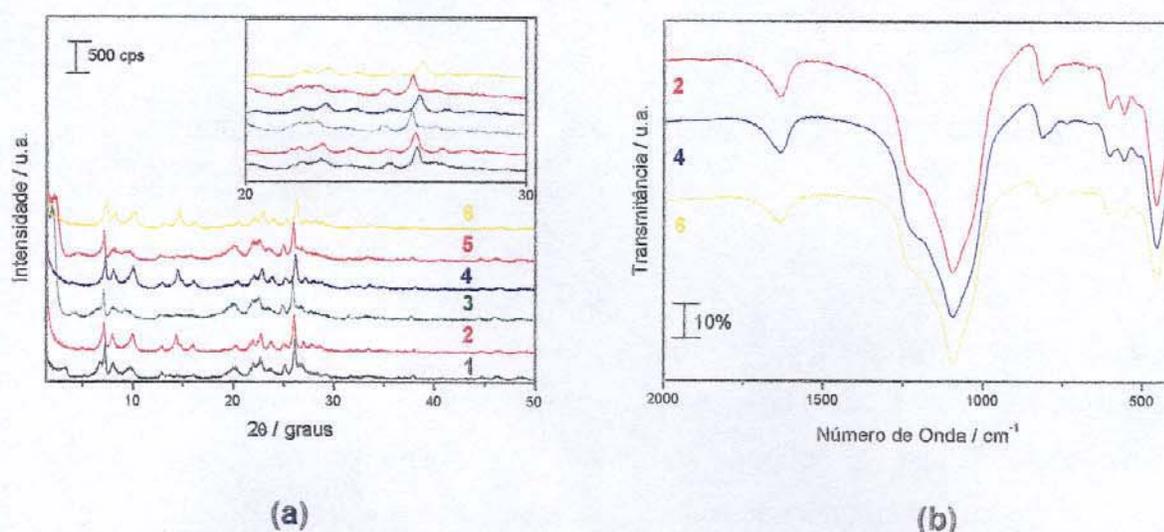


Figura 36: Difratogramas de raios-X (a) e espectros de infravermelho (b) para uma amostra de MCM-22 deslaminada. **Legenda:** (1) MCM-22 recém-preparada; (2) amostra (1) calcinada; (3) amostra (1) após deslaminação alcalina; (4) amostra (3) calcinada; (5) amostra (1) após deslaminação ácida; (6) amostra (5) calcinada.

4.3.2 Adsorção Física de N_2

Todas as amostras apresentaram isotermas do tipo I (46) (**Figura 37**), característica de materiais microporosos, em que um ramo vertical é observado em baixos valores de P/P_0 relativo à condensação nos microporos. Após seu

preenchimento, a taxa de adsorção com o aumento de P/P_0 torna-se relativamente constante.

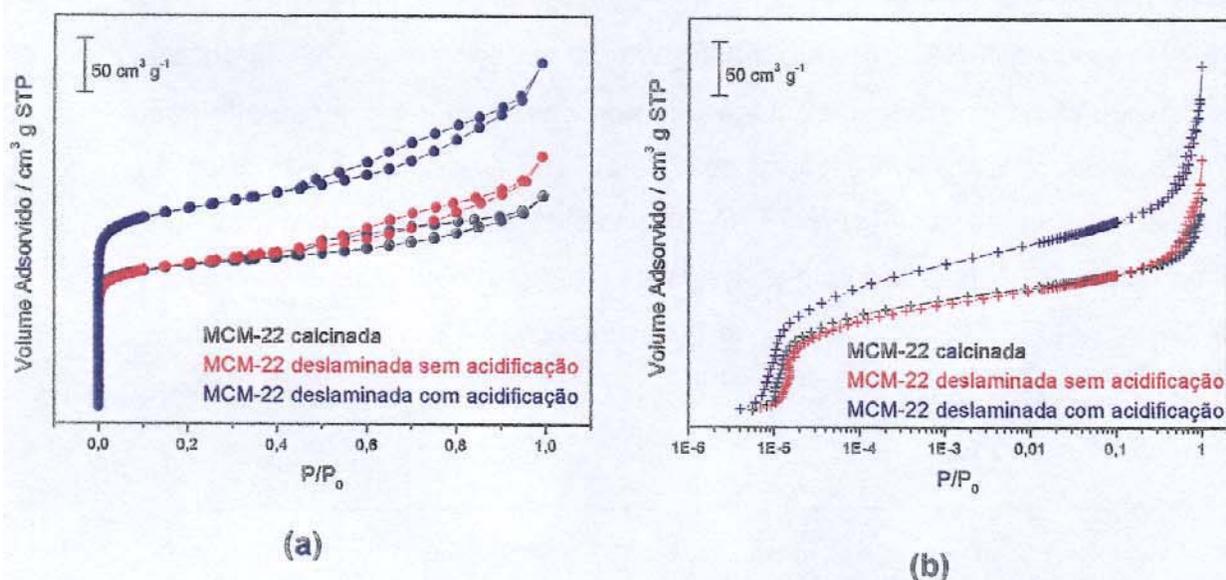


Figura 37: (a) Isothermas de adsorção de N_2 a 77K referentes às amostras de MCM-22 e MCM-22 deslaminadas e (b) as mesmas isothermas plotadas em escala logarítmica.

É importante ressaltar que a intercalação de CTA^+ é um processo efetuado a pH igual a 13,5 e a sonicação em pH igual a 12. Esses são meios altamente alcalinos que proporcionam a dissolução de parte dos cristais. A inversão do pH após a sonicação, durante o tratamento ácido, possivelmente provoca a reprecipitação da sílica ou aluminossilicato dissolvidos, porém sem nenhum direcionamento e, portanto, amorfos.

Nessas condições, os poros formados são altamente heterogêneos, com uma distribuição larga de diâmetro. Nas isothermas de adsorção, isso é revelado por um volume adsorvido maior e, portanto, maior área específica total e de microporos. Nota-se, entretanto, que a área total da amostra deslaminada com acidificação é 40% maior do que a área da amostra de MCM-22 que a originou, enquanto que a área de microporos é apenas 19% maior, indicando que outros poros foram criados, que contribuem para a área específica total mas não para a área de microporos.

A existência de tal distribuição de diâmetros de poros irregularmente construídos fica ainda mais evidente pela maior inclinação do platô relativo à condensação em multicamadas, especialmente acima de $P/P_0 \sim 0,65$.

Estas observações demonstram que o tratamento ácido aplicado após a deslaminação é em todo prejudicial para o material preparado.

Tabela 17: Parâmetros texturais para as amostras de MCM-22 e de MCM-22 deslaminadas.

Amostra ^(a)	S_t / m^2	S_{mi} / m^2	$V_{mi} / cm^3 \cdot g^{-1}$
1	496,8	309,9	0,11
2	485,4	253,3	0,09
3	694,7	368,8	0,13

^(a) 1 = MCM-22 calcinada; 2 = MCM-22 deslaminada alcalina; 3 = MCM-22 deslaminada ácida.

4.3.3 Adsorção de Piridina monitorada por FTIR

Os experimentos de adsorção e dessorção de piridina monitorados por FTIR para as amostras de MCM-22 e MCM-22 deslaminada resultaram em espectros contendo um conjunto de bandas muito semelhantes com os espectros de MCM-41 e os híbridos MCM-41/MFI (Figura 38). As atribuições são as mesmas.

As concentrações de sítios ácidos de Brønsted e Lewis (Tabela 18), calculados segundo Emeis (120), mostram um aumento na concentração de ambos os sítios da amostra de MCM-22 para as amostras deslaminadas sendo que, para o material deslaminado por via alcalina este aumento é mais expressivo. Estes resultados refletem o aumento na quantidade de material amorfo obtido para a amostra submetida ao tratamento ácido, pela precipitação de sílica amorfa. Para o processo de deslaminação da MCM-22 dois fatores contribuem para esta regulação da concentração de sítios ácidos: a própria deslaminação do precursor, que facilita o acesso da piridina aos sítios ácidos e, conseqüentemente, a detecção dos mesmos, e o tratamento ácido após a deslaminação que aumenta a

quantidade de material amorfo e diminui a concentração de sítios ácidos por grama de material.

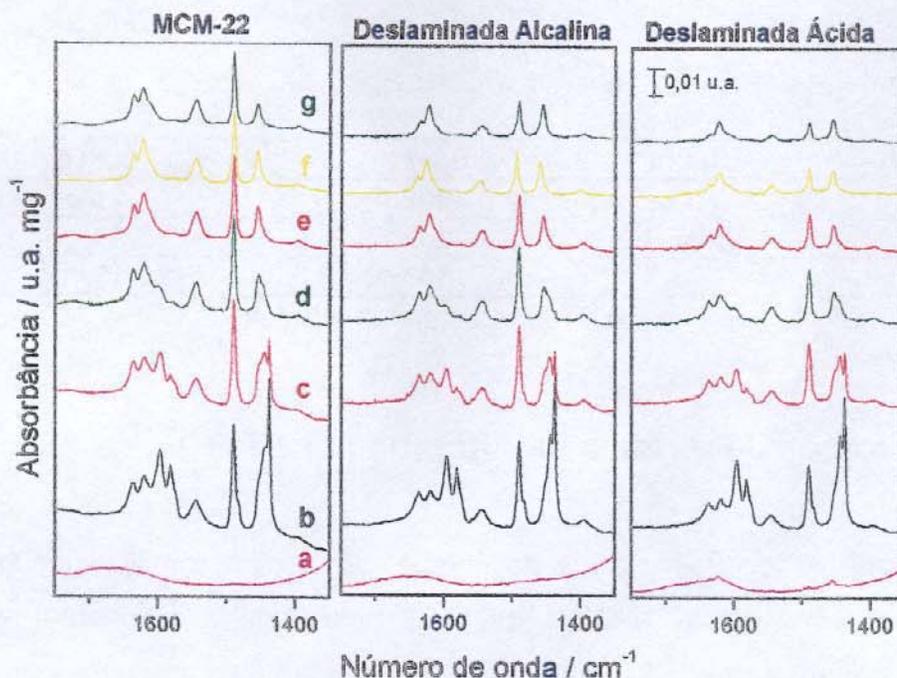


Figura 38: Espectros de infravermelho após adsorção e dessorção de piridina para as amostras de MCM-22 e MCM-22 deslaminadas; (a) amostra desidratada a 400 °C por 14 horas sob vácuo, (b) após adsorção de piridina a 100 °C por 16 horas, (c) após vácuo por 1 hora a temperatura ambiente, (d) após vácuo por 1 hora a 100 °C, (e) após vácuo por 1 hora a 200 °C, (f) após vácuo por 2 horas a 250 °C e (g) após vácuo a 250 °C por 24 horas.

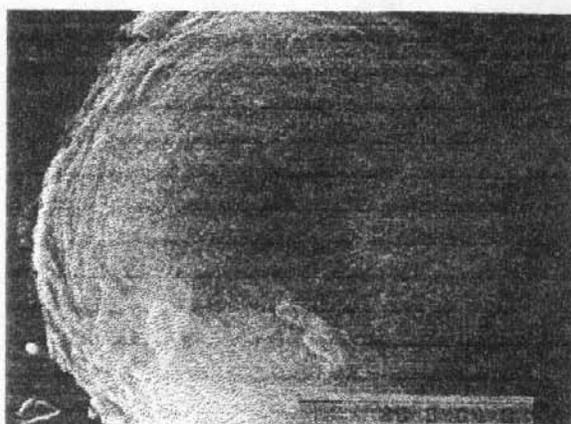
Tabela 18: Concentrações dos sítios ácidos de Brönsted e Lewis para as amostras de MCM-22 e de MCM-22 deslaminadas.

Amostra	$C_{\text{Brönsted}}^*$	C_{Lewis}^*
MCM-22	1,5433	0,0187
MCM-22 deslaminada (via ácida)	2,3185	0,0220
MCM-22 deslaminada (via alcalina)	2,8418	0,0289

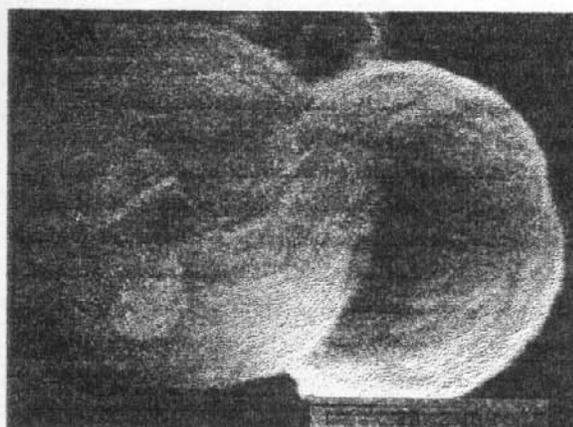
* mmol sítio ácido / g amostra

4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A técnica de MEV permite a análise da morfologia das partículas dos materiais preparados. A **Figura 39** mostra micrografias referentes às amostras de MCM -22 calcinada (1 e 2), da amostra deslaminada sem (3 e 4) e com (5 e 6) tratamento ácido após a sonicação. Comparando-se a amostra do zeólito com as amostras deslaminadas verifica-se nitidamente a alteração na morfologia das mesmas. Para o zeólito, as amostras apresentam uma morfologia esférica sendo possível observar placas dispostas em camadas sobrepostas. Após intumescimento com CTABr e sonicação, as placas mostram-se desorganizadas, heterogeneamente distribuídas.



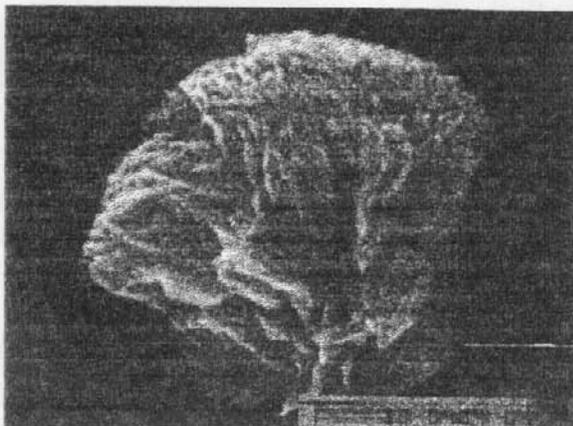
1



2



3



4

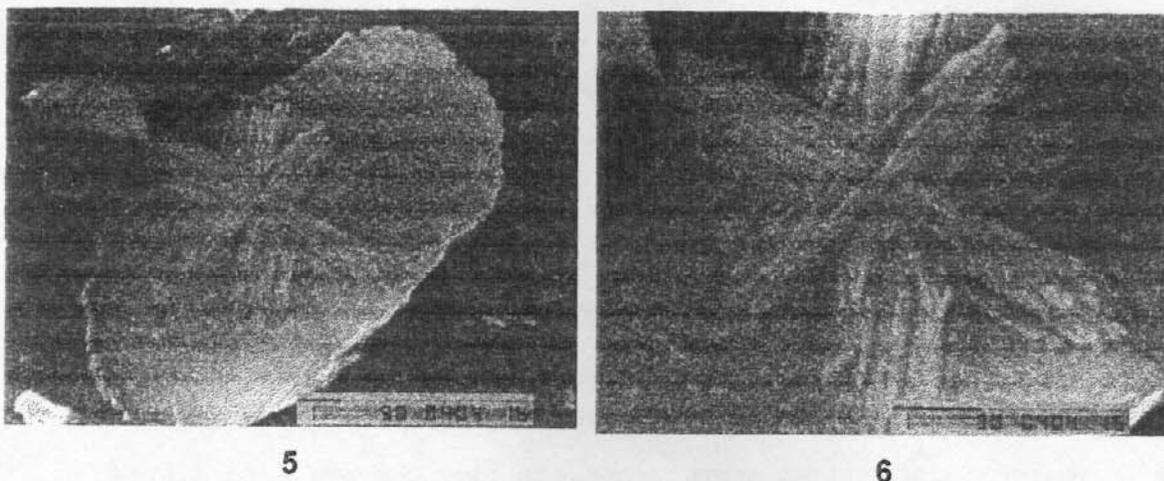


Figura 39: Imagens de MEV para as amostras de MCM-22, (1 e 2) e das amostras de MCM-22 deslaminaada alcalina (3, 4) e ácida (5 e 6). A barra nas legendas corresponde a 1 μm .

4.4 Funcionalização da Si-MCM-41 com 3-mercaptopropil trimetóxisilano (MPTS)

Os difratogramas de raios-X (**Figura 40 (a)**) mostram o padrão característico para a MCM-41 e a ocorrência de um empobrecimento do arranjo hexagonal ao longo das etapas de funcionalização pela observação de uma diminuição da intensidade dos picos referentes às reflexões (110) e (200). Esta alteração deve-se ao ancoramento de espécies MPTS que interagem entre si desestabilizando a rede inorgânica. Os espectros de infravermelho (**Figura 40 (b)**) mostram bandas características para um material do tipo silicato.

Experimentos de adsorção de piridina monitorada por infravermelho para as amostras de Si-MCM-41 e para esta amostra funcionalizada (**Figura 41 (a) e (b)**, respectivamente) mostram que, para a primeira, apenas bandas atribuídas à piridina ligadas por pontes de hidrogênio (**H**) (1445 e 1596 cm^{-1}) e à piridina fisiossorvida (**F**) (1483 e 1580 cm^{-1}) são observadas. Para a amostra funcionalizada estão presentes as bandas referentes aos sítios de Brønsted (**B**) (1548 e 1636 cm^{-1}), aos sítios de Lewis (**L**) (1620 cm^{-1}), a banda atribuída aos sítios de Brønsted e Lewis (**B + L**) (1490 cm^{-1}), as bandas já mencionadas para a amostra de Si-MCM-41 e uma banda em aproximadamente 1370 cm^{-1} .

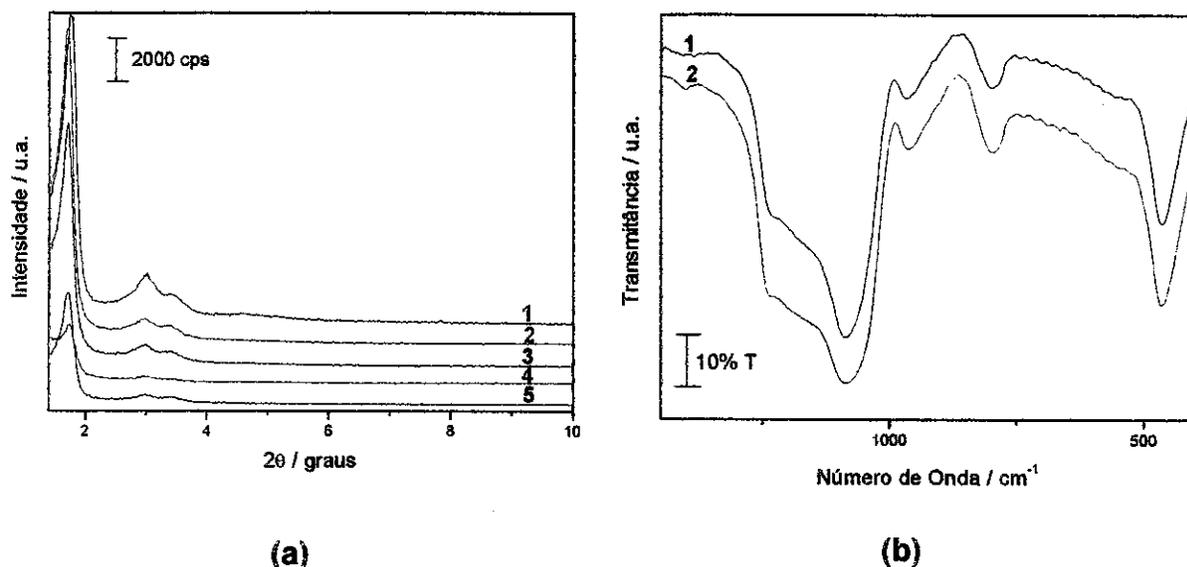


Figura 40: Difratogramas de raios-X referentes às etapas para a funcionalização da MCM-41 com grupos mercaptopropil trimetóxisilano (a); 1=MCM-41 calcinada, 2 = após impregnação com MPTS, 3 = após extração Soxlet, 4 = após oxidação com H_2O_2 e 5 = após acidificação com H_2SO_4 ; e espectros de infravermelho (b) para as amostras de MCM-41 calcinada (1) e MCM-41 funcionalizada após tratamento com H_2SO_4 (2).

Em sólidos superácidos, o aparecimento de uma banda em 1378 cm^{-1} é usualmente atribuído à frequência de estiramento assimétrico da ligação $\text{S}=\text{O}$ característico das espécies de SO_4^{2-} (121). Para a MCM-41/MPTS esta banda é deslocada para 1370 cm^{-1} devido à interação dos ânions sulfato com a rede inorgânica (Figura 41 (b), curvas 4 à 7) (121-123). A comparação dos espectros na Figura 41 (a) e (b) permite confirmar a presença dos grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ pelo aparecimento dos sítios ácidos de Brönsted a 1548 cm^{-1} somente nas amostras funcionalizadas.

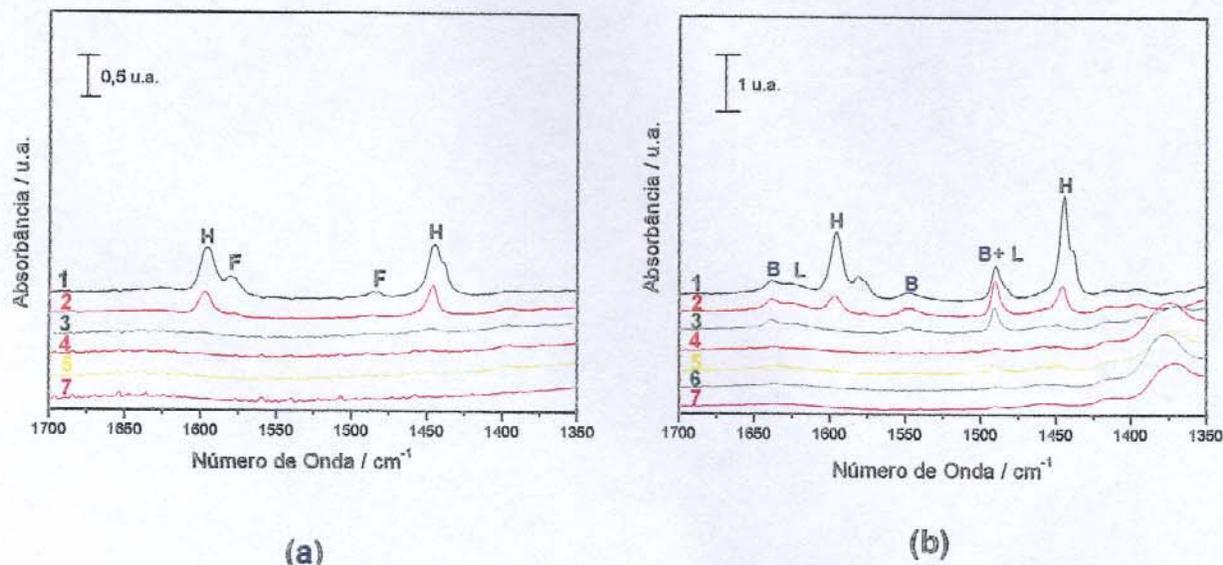


Figura 41: Espectros de infravermelho após adsorção e dessorção de piridina para as amostras de MCM-41 antes (a) e após (b) funcionalização com MPTS. **Legenda:** (1) após adsorção de piridina a 100 °C por 16 horas, (2) após vácuo por 1 hora a temperatura ambiente, (3) após vácuo por 1 hora a 100 °C, (4) após vácuo por 1 hora a 200 °C, (5) após vácuo por 2 horas a 250 °C e (6) após vácuo a 250 °C por 24 horas, (7) amostra desidratada a 400 °C por 14 horas sob vácuo.

4.5 MCM-41/ZrO₂/SO₄²⁻

Os difratogramas de raios-X do material preparado nas razões Si/Zr igual a 17 e 5 (Figura 42 (a) e (b), respectivamente) mostram claramente a presença de três picos em ângulo pequeno indicando que a estrutura hexagonal manteve-se intacta. Na região de ângulo grande (aumentado no difratograma para melhor visualização) observam-se picos em 30, 35, 50 e 60° 2θ. Estes picos indicam a presença da fase tetragonal do ZrO₂ preferencialmente à fase monoclinica. A introdução de espécies de SO₄²⁻ estabilizam a fase tetragonal metaestável, a qual é conhecida como sendo a fase cristalina ideal para uma alta atividade catalítica (121-123).

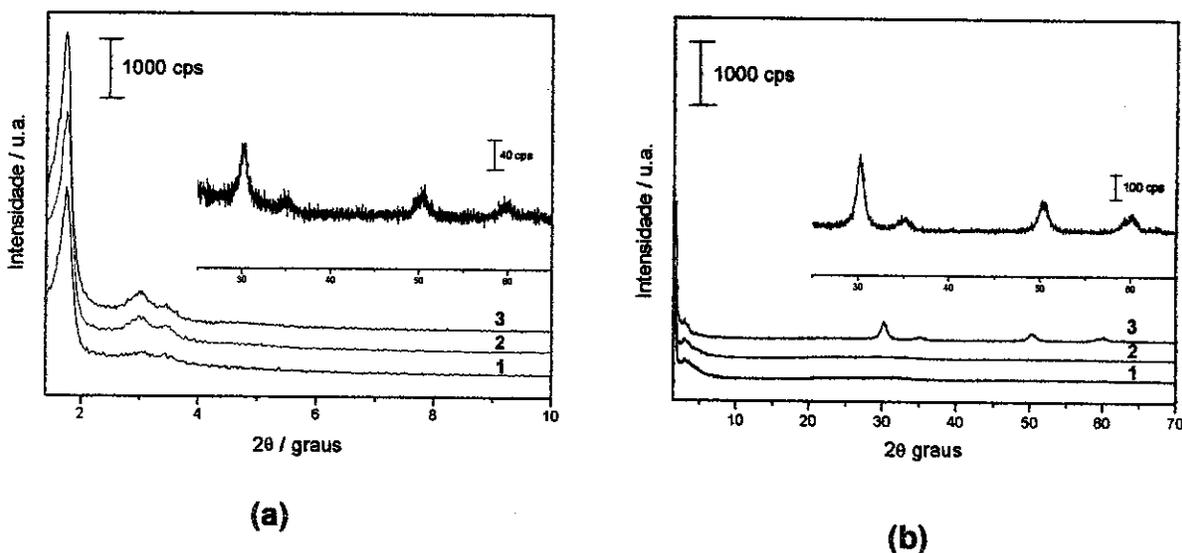


Figura 42: Difratogramas de raios-X para as amostras de MCM-41/ZrO₂/SO₄²⁻: após funcionalização com Zr(OBut)₄ (1), amostra (1) após sulfatação (2) e amostra (2) calcinada (3); para razões Si/Zr = 17 (a) e 5 (b).

Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (Figura 43) não detectou a banda em 1370 cm⁻¹ atribuída à frequência de vibração do estiramento assimétrico S=O provavelmente devido ao fato de ter-se utilizado pastilha de KBr e não do material puro para obter-se os espectros.

Experimentos de adsorção de piridina monitorada por infravermelho não foram realizados devido à competição existente entre as moléculas de piridina e as espécies de SO₄²⁻ pelos sítios ácidos da MCM-41 (124). Desta forma, os resultados obtidos estariam subestimados se levarmos em conta que uma fração dos sítios potencialmente disponíveis às moléculas de piridina estariam ocupados por ânions sulfato.

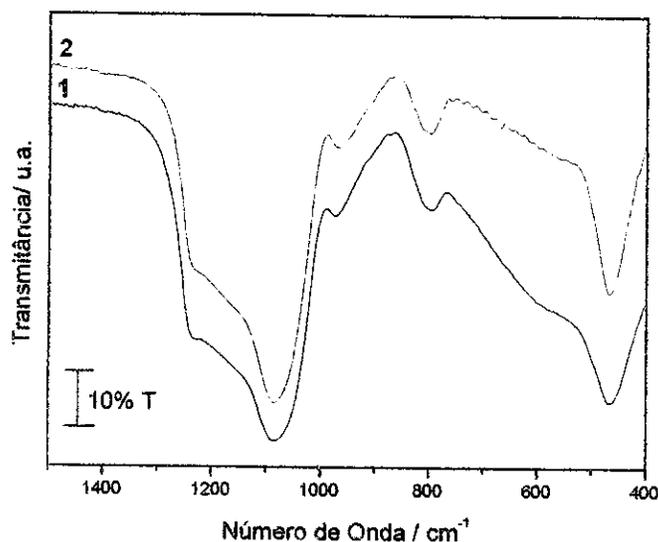


Figura 43: Espectros de Infravermelho para as amostras de MCM-41/ZrO₂/SO₄²⁻. (1) Si/Zr = 5 e (2) Si/Zr = 17.

5. CONCLUSÕES

5.1 Híbrido MCM-41/MFI

Analisando todas as técnicas de caracterização empregadas e os resultados fornecidos por cada uma delas, é possível concluir que obtivemos êxito com relação ao aumento da acidez da peneira molecular mesoporosa MCM-41 através da recristalização parcial de suas paredes amorfas em núcleos embrionários do tipo MFI originando materiais híbridos do tipo MCM-41/MFI.

Os experimentos de difração de raios-X mostraram que, para os materiais calcinados nas três razões Si/Al estudadas (30, 15 e 7,5), apenas para a razão Si/Al = 30 não se observou mistura de fases hexagonal/lamelar. Ainda, o híbrido com razão 30 preparado por troca iônica com TPAOH mostrou-se mais bem organizado estruturalmente do que os outros híbridos pela maior definição das reflexões dos picos (110) e (200) e pelo aparecimento de um quarto pico referente à reflexão do plano (210). Os híbridos obtidos por adição direta apresentaram

picos na região de $25^{\circ} 2\theta$ indicando a formação de estágios iniciais de espécies MFI já que o difratograma da ZSM-5 apresenta picos nesta região.

Os cálculos da razão entre a absorvância da banda referente ao anel duplo de 5 membros (característico das espécies MFI) com uma banda de referência presentes nos espectros de infravermelho revelaram que apenas a amostra com razão Si/Al igual a 30 mostrou um aumento desta razão apontando para uma maior contribuição dos anéis duplos, indicando uma possível recristalização.

Amostras preparadas com diferentes teores de alumínio mostraram valores diferentes para o teor desta espécie medida por espectroscopia de emissão atômica. Observou-se uma diminuição no teor de alumínio das amostras recém preparadas e calcinadas e destas para os híbridos, devido ao processo de desaluminação devido basicamente a dois fatores: a) o processo de extração Soxhlet que pode retirar alguns íons alumínio da estrutura e b) a etapa de troca iônica, alcalina, presente na preparação do híbrido, que pode retirar as espécies de alumínio extra-rede (125). Os valores das razões Si/Al no sólido mostraram-se bem inferiores aos valores para esta razão no gel de síntese; o meio reacional altamente alcalino contribui para que uma fração significativa da sílica permaneça dissolvida. Esta diferença é menos acentuada para as amostras dos híbridos obtidos por adição direta, uma vez que estas amostras sofrem apenas um processo de tratamento hidrotérmico em meio alcalino, enquanto as amostras dos híbridos por troca iônica são submetidas à dois tratamentos hidrotérmicos e à uma troca iônica, todos em meio alcalino.

Os experimentos de termogravimetria e suas derivadas, sob atmosfera de ar sintético, para as amostras de MCM-41 recém-preparadas, mostraram que a porcentagem de coque formado aumenta com o aumento do teor de alumínio nominal de síntese. Isto pode ocorrer devido a dois fatores: 1) uma maior concentração de alumínio no gel de síntese levou à formação de uma fase contaminante de material lamelar que, no aquecimento, se amorfiza podendo gerar bloqueio à saída dos voláteis, causando a formação de coque; 2) uma produção de olefinas que, por problemas difusionais, não conseguem desobstruir os poros levando à uma maior formação de coque. As amostras após troca iônica

com TPAOH apresentaram praticamente o mesmo teor de material orgânico ocluído indicando que os sítios de troca não são profundamente alterados quando variamos a razão Si/Al.

As amostras obtidas pela adição direta de TPAOH ao meio reacional mostraram um aumento da porcentagem de material orgânico ocluído quando comparadas às amostras de MCM-41 recém-preparadas, indicativo da incorporação de TPAOH ao gel de síntese. Sob atmosfera de argônio, as amostras de MCM-41 recém-preparadas e os híbridos obtidos por adição direta mostraram um aumento para a perda referente à eliminação dos resíduos e uma diminuição para a perda atribuída à decomposição das moléculas de surfactante, conforme diminuiu-se a razão Si/Al no material. Este comportamento deve-se novamente ao surgimento de cargas negativas na rede inorgânica aumentando-se o teor de alumínio. Além disso, estas amostras apresentaram uma pequena perda acima de 550°C devido à desidroxilação, perda de água pela condensação dos grupos silanol.

A análise dos parâmetros texturais dos materiais mostrou que as amostras dos híbridos com razão Si/Al igual a 30 são as mais promissoras. Inicialmente pelo aumento do volume de microporos para a amostra do híbrido obtido por troca iônica com relação à amostra de MCM-41 calcinada. Segundo, pelo maior volume de microporos exibido pela amostra do híbrido obtido por adição direta dentre todas as amostras. Outro fator envolvendo este último híbrido é a análise da sua isoterma em escala logarítmica, na qual é possível observar duas inflexões: uma devido à condensação de monocamadas sobre embriões MFI e a outra devido à condensação capilar em mesoporos primários.

Os experimentos de adsorção e dessorção de piridina monitorada por espectroscopia de infravermelho mostraram as bandas características de sólidos ácidos, ou seja, sítios ácidos de Brønsted e Lewis. A quantificação destes sítios mostrou um aumento para os híbridos com razão Si/Al igual a 30 com relação à amostra de MCM-41 calcinada, sendo este aumento mais acentuado para o híbrido obtido por adição direta. O híbrido obtido por troca iônica, com razão Si/Al

igual a 15, mostrou um aumento na concentração de sítios ácidos de Brønsted com relação à MCM-41 calcinada que o originou.

Os estudos envolvendo glicerol, diluído em diferentes concentrações como solvente para a recristalização da parede amorfa da MCM-41 em espécies MFI, mostraram que a diminuição do teor de glicerol aumenta o desordenamento dos poros nos materiais devido à alteração de fatores como viscosidade do meio e velocidade de recristalização.

5.2 Deslaminação de MCM-22

O aumento da acessibilidade aos sítios ácidos do material microporoso MCM-22 através da deslaminação do seu precursor, bem como as conseqüências da escolha entre um processo de deslaminação alcalino ou ácido nas propriedades deste zeólito, puderam ser evidenciadas pelas diversas caracterizações físico-químicas efetuadas no material.

A difração de raios-X mostrou o aparecimento de um pico em baixo ângulo para as amostras entumescidas, indicando um maior espaçamento interlamelar do precursor. Além disso, alargamentos de picos em valores mais altos de 2θ indicaram um empobrecimento da ordem estrutural à longa distância. Por outro lado, os espectros de infravermelho permitiram a conclusão de que a ordem à curta distância, ou seja, as ligações na rede tridimensional inorgânica foram preservadas.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostraram claramente alterações na morfologia das partículas antes e após o processo de deslaminação.

Os estudos de adsorção/dessorção de nitrogênio e a quantificação dos sítios ácidos por adsorção de piridina monitorada por infravermelho contribuíram para o esclarecimento de que o processo de deslaminação por tratamento ácido da amostra é menos vantajoso do que o processo por tratamento alcalino, seja pela formação de outros poros que contribuem para a área específica total mas

não para a área de microporos, seja pela menor concentração de sítios ácidos, principalmente de Brønsted.

5.3 Funcionalização da Si-MCM-41 com 3-mercaptopropil trimetóxisilano (MPTS)

A funcionalização da MCM-41 com MPTS pôde ser comprovada pelos estudos de adsorção de piridina monitorada por infravermelho, reafirmando a potencialidade desta técnica. A banda em 1370 cm^{-1} atribuída ao estiramento S=O em grupos SO_4^{2-} , em conjunto com o aparecimento da banda atribuída aos sítios de Brønsted (num material originalmente de pura sílica) são um indicativo da formação de grupos terminais $-\text{SO}_3\text{H}$. Já os estudos por difração de raios-X mostraram alterações na organização dos canais devido possivelmente à interação entre grupos MPTS adjacentes provenientes do ancoramento.

5.4 MCM-41/ZrO₂/SO₄²⁻

As amostras funcionalizadas com $\text{Zr}(\text{OBut})_4$ e em seguida acidificadas com H_2SO_4 mostraram a presença da fase tetragonal metaestável e cataliticamente ativa em detrimento da fase monoclinica, mais estável. Esta estabilização da fase tetragonal foi evidenciada pelo aparecimento de um padrão de difração característico para esta fase no difratograma de raios-X. A técnica de monitoramento da interação de uma molécula sonda com sítios ácidos não foi utilizada aqui devido à competição pelos sítios ácidos presentes no material entre a piridina (sonda) e os grupos sulfato.

6. BIBLIOGRAFIA

- 1) A. F. Cronstedt, *Akad. Handl. Stockolm* **1756**, 18, 120 *apud* D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*, John Wiley & Sons, New York **1974**.
- 2) A. Damour, *Ann. Mines* **1840**, 17, 191 *apud* D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*, John Wiley & Sons, New York **1974**.
- 3) G. W. Morey e E. Ingerson, *Econ. Geol.* **1937**, 32, 607 *apud* D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*, John Wiley & Sons, New York **1974**.
- 4) H. Eichhorn, *Poggendorf Ann. Phys.Chem.* **1858**, 105, 126 *apud* D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*, John Wiley & Sons, New York **1974**.
- 5) H. de St. Claire-Deville, *Compt. Rend.* **1862**, 54, 324 *apud* D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*, John Wiley & Sons, New York **1974**.
- 6) G. Friedel, *Bull. Soc. Franc. Mineral. Cristallogr.* **1896**, 19, 94 *apud* D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*, John Wiley & Sons, New York **1974**.
- 7) F. Grandjean, *Compt. Rend.* **1909**, 149, 866 *apud* D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*, John Wiley & Sons, New York **1974**.
- 8) O. Weigel, E. Steinhoff, *Z. Kristallogr.* **1925**, 61, 125 *apud* D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*, John Wiley & Sons, New York **1974**.
- 9) J. W. McBain, *The Sorption of Gases and Vapors by Solids*, Ruthedge and Sons, Londres **1932** *apud* D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*, John Wiley & Sons, New York **1974**.

- 10) R. M. Barrer, *J. Soc. Chem. Ind.* **1945**, *64*, 130 *apud* D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*, John Wiley & Sons, New York **1974**.
- 11) R. M. Barrer, *J. Chem. Soc.* **1948**, 2158.
- 12) T. Maesen e B. Marcus, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2001**, *137*, 1.
- 13) IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Pt. 1, Colloid and Surface Chemistry. *Pure Appl. Chem.* **1972**, *31*, 578.
- 14) G. P. Gianneto, *Zeolitas. Características, Propriedades e Aplicaciones Industriales*, Ediciones Innovacion Tecnológica, Caracas **1990**, 3.
- 15) A Corma, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2373.
- 16) D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*, John Wiley & Sons, New York **1974**, *4*, 11.
- 17) www.iza-online.org, data da consulta 08/10/2002.
- 18) E. A. D. White, *Quart. Rev. Chem. Soc.* **1961**, *15*, 1.
- 19) R. M. Barrer e J. F. Cole, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1516.
- 20) R. M. Barrer, *Transactions of the 7th International Ceramic Congress*, Londres **1960**, 379 *apud* D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*, John Wiley & Sons, New York **1974**.
- 21) D. Dominé e J. Quobex, in *Molecular Sieves*, Society of Chemical Industry **1968**, 78 *apud* D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*, John Wiley & Sons, New York **1974**.
- 22) R. Aiello, C. Collela, D. G. Casey e L. B. Sand, in *Proceedings of the 5th International Zeolite Conference*, L. V. C. Rees, ed., Heyden, Londres **1980**, 49 *apud* D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*, John Wiley & Sons, New York **1974**.
- 23) D. T. Hayburst e L. B. Sand, in *Molecular Sieves II*, R. Katzer, ed., ACS Symposium Series, **1977**, *40*, 219 *apud* D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*, John Wiley & Sons, New York **1974**.
- 24) K. J. Chao, T. C. Tasi, M. S. Chen e T. Wang, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **1981**, *77*, 465.

- 25) B. Stingham, *Econ. Geol.* **1952**, *47*, 661 *apud* D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*, John Wiley & Sons, New York **1974**.
- 26) S. Biz e M. L. Occelli, *Catal. Rev.- Sci. Eng.* **1998**, *40(3)*, 329.
- 27) J. C. Jansen, M. Stöcker, H. G. Karge e J. Weitkamp, *Advanced Zeolite Science and Applications, Chapter 8*, vol. **85** **1994**, 251.
- 28) J. W. Ward, *J. Catal.* **1967**, *9*, 225.
- 29) A. Jentys, N. H. Pham e H. Vinek, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, *92*, 3287.
- 30) J. Weglarski, J. Datka, H. He e J. Klinowski, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, *92*, 5161.
- 31) M. Hunger, U. Schenk, M. Breuninger, R. Glaser e J. Weitkamp, *Micropor. Mesopor. Mater.* **1999**, *27*, 261.
- 32) E. P. Parry, *J. Catal.* **1963**, *2*, 371.
- 33) B. Chakraborty e B. Viswanathan, *Catal. Today* **1999**, *49*, 253.
- 34) J. N. Kondo, E. Yoda, H. Ishikawa, F. Wakabayashi e K. Domen, *J. Catal.* **2000**, *191*, 275.
- 35) S. T. Wilson et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1146.
- 36) M. E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garces e C. Crowder, *Nature* **1988**, *331*, 698.
- 37) M. Estermann, L. B. McCusker, C. Baerlocher, A. Merrouche e H. Kessler, *Nature* **1991**, *352*, 320.
- 38) R. R. Xu, Z. Gao e Y. Xu, *Progress in Zeolite Science, a China Perspective*, World Scientific, Singapore, **1995** *apud* S. Biz e M. L. Occelli, *Catal. Rev.- Sci. Eng.* **1998**, *40(3)*, 329.
- 39) K. J. Balkus, A. G. Gabrielov, S. I. Jones e I. Y. Chan, *Synthesis of Porous Materials: Zeolites, Clays e Nanostructures*, eds. M. Occelli e H. Kessler **1997**, *77* *apud* S. Biz e M. L. Occelli, *Catal. Rev.- Sci. Eng.* **1998**, *40(3)*, 329.

- 40) J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins e J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834.
- 41) R. M. Dessau, J. L. Schlenker e J. B. Higgins, *Zeolites* **1990**, *10*, 522.
- 42) C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli e J.S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710.
- 43) H.O. Pastore, M. Munsignatti, D. Bittencourt e M.M. Rippel, *Micropor. Mesopor. Mater.* **1999**, *32*, 211.
- 44) C.Y. Chen, H-X. Li e M. E. Davis, *Microporous Mater.* **1993**, *2*, 17.
- 45) B. Marler, U. Oberhagemann, S. Vortmann e H. Gies, *Microporous Mater.* **1996**, *6*, 375.
- 46) S. J. Gregg e K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity* 2^a ed., Academic Press, New York, **1982**.
- 47) P. J. Branton, P. G. Hall e K. S. W. Sing, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1257.
- 48) A. Sayari, P. Liu, M. Kruk e M. Jaroniec, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2499.
- 49) A. Sayari, M. Kruk e M. Jaroniec, *Langmuir* **1997**, *13*, 6267.
- 50) A. Sayari, M. Kruk e M. Jaroniec, *Langmuir* **1999**, *15*, 5683.
- 51) A. Sayari, M. Kruk e M. Jaroniec, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 492.
- 52) J. M. Kim, R. Ryoo, M. Kruk e M. Jaroniec, *Langmuir* **1999**, *15*, 5279.
- 53) S. Storck, H. Bretinger e W. F. Maier, *Appl. Catal.* **1998**, *174*, 137.
- 54) C. Nguyen e D. D. Do, *Langmuir* **1999**, *15*, 3608.
- 55) K. S. W. Sing, *Surface Area Determination, Proc. Int. Symp.* **1969** (eds. D.H. Everett e R.H. Ottewill), Butterworths, London, 25.
- 56) A. Monier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke e B. F. Chmelka, *Science* **1993**, *261*, 1299.
- 57) C-Y. Chen, S. L. Burkett, H-X. Li e M. E. Davis, *Microporous Mater.* **1993**, *2*, 27.

- 58) Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schüth e G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1176.
- 59) J. Weglarski, J. Datka, H. He e J. Klinowski, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, *92*, 5161.
- 60) R. Mokaya e W. Jones, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 983.
- 61) X. Chen, L. Huang, G. Ding e Q. Li, *Catal. Lett.* **1997**, *44*, 123.
- 62) A. Corma, V. Fornés, M. T. Navarro e J. Pérez-Pariente, *J. Catal.* **1994**, *148*, 569.
- 63) Z. Luan, C. F. Cheng, H. He e J. Klinowski, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 10590.
- 64) D. D. Whitehurst, U.S. Patent No. 5143879 **1992**.
- 65) G. Perego, G. Bellusi, C. Como, M. Taramasso, F. Buonomo e A. Esposito, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1986**, *28*, 129.
- 66) D. Wei, H. Wang, X. Feng, Wei-T. Chueh, P. Ravikovitch, M. Lyubovsky, C. Li, T. Takeguchi e G. L. Haller, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 2113.
- 67) A. Corma, M. T. Navarro e J. Pérez-Pariente, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 147.
- 68) M. L. Occelli, S. Biz e A. Auroux, *Appl. Catal.* **1999**, *183*, 231.
- 69) A. Sayari, K. M. Reddy e I. Moudrakovski, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1995**, *98*, 19.
- 70) W. Zhang e T. Pinnavaia, *Catal. Lett.* **1996**, *38*, 261.
- 71) P. Meriaudeau, S. B. AbdulHamid e C. Naccache, *J. Catal.* **1993**, *139*, 679.
- 72) H. Kosslick, G. Lischke, G. Walther, W. Storek, A. Martin e R. Fricke, *Microporous Mater.* **1997**, *9*, 13.
- 73) H. Kosslick, H. Landmesser e R. Fricke, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1997**, *93*, 1849.
- 74) H. Kosslick, G. Lischke, H. Landmesser, B. Parlitz, W. Storek, e R. Fricke, *J. Catal.* **1998**, *176*, 102.

- 75) M. Stockenhuber, M. J. Hudson e R. W. Joyner, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 3370
- 76) U. Oberhagemann, I. Topalovic, B. Marler e H. Gies, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1995**, *98*, 17.
- 77) Z. Zhang, J. Suo, X. Zhang e S. Li, *Appl. Catal.* **1999**, *179*, 11.
- 78) A. Jentys, N. H. Pham, H. Vinek, M. Englisch e J. A. Lercher, *Catal. Today* **1998**, *39*, 311.
- 79) W. Schießer, H. Vinek e A. Jentys, *Catal. Lett.* **1998**, *56*, 189.
- 80) W. A. Carvalho, M. Wallau e U. Schuchardt, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **1999**, *144*, 91.
- 81) R. Bal, K. Chaudhari e S. Sivasanker, *Catal. Lett.* **2000**, *70*, 75.
- 82) G. Gerstberger e R. Anwender, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2001**, *44-45*, 303.
- 83) D-S. Lee e T-K. Liu, *React. Kinet. Catal. Lett.* **2001**, *72(2)*, 209.
- 84) K. R. Kloetstra, H. van Bekkum e J. C. Jansen, *Chem. Commun.* **1997**, 2281.
- 85) M. J. Verhoef, P. J. Kooyman, J. C. van der Waal, M. S. Rigutto, J. A. Peters e H. van Bekkum, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 683.
- 86) L. Huang e Q. Li, *Proceedings of the 12th International Zeolite Conference*, ed. Material Research Society **1998**, 707.
- 87) A. Karlsson, M. Stöcker e R. Schmidt, *Proceedings of the 12th International Zeolite Conference*, Material Research Society **1998**, 713.
- 88) W-H. Zhang, J-L. Shi, L-Z. Wang e D-S. Yan, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1408.
- 89) S. Zheng, L. Gao, Q-h. Zhang e J-k. Guo, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 723.
- 90) Q-H: Xia, K. Hidajat e S. Kawi, *Chem. Comm.* **2000**, 2229.
- 91) C. Sanchez e F. Ribot, *New. J. Chem.* **1994**, *18*, 1007.
- 92) T. Asefa, C. Y-Ishii, M. J. MacLachlan e G. A. Ozin, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1751.
- 93) U. Schubert, *New. J. Chem.* **1994**, *18*, 1049.

- 94) M. A. Harmer, W. E. Farneth e Q. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7708.
- 95) M. Fujiwara, K. Kuraoka, T. Yazawa, Q. Xu, M. Tanaka e Y. Souma, *Chem. Commun.* **2000**, 1523.
- 96) M. A. Harmer, Q. Sun, M. J. Michalczyk e Z. Yang, *Chem. Commun.* **1997**, 1803.
- 97) M. H. Lim, C. F. Blanford e A. Stein, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4090.
- 98) M. H. Lim e A. Stein, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3285.
- 99) I. Kinsky e H. Gies, *Zeolites* **1997**, *19*, 375.
- 100) A. Cauvel, G. Renard e D. Brunel, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 749.
- 101) S. R. Hall, C. E. Fowler, B. Lebeau e S. Mann, *Chem. Commun.* **1999**, 201.
- 102) B. Lebeau, C. E. Fowler, S. Mann, C. Farcet, B. Charleux e C. Sanchez, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 2105.
- 103) A. Sayari, S. Hamoudi, Y. Yang, I. L. Moudrakovski e J. R. Ripmeester, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3857.
- 104) W. M. V. Rhijn, D. E. D. Vos, B. F. Sels, W. D. Bossaert e P. A. Jacobs, *Chem. Commun.* **1998**, 317.
- 105) W. D. Bossaert, D. E. D. Vos, W. M. V. Rhijn, J. Bullen, P. J. Grobet e P. A. Jacobs, *J. Catal.* **1999**, *182*, 156.
- 106) I. Díaz, C. M-Alvarez, F. Mohino, J. P. Pariente e E. Sastre, *J. Catal.* **2000**, *193*, 283.
- 107) A. Corma, V. Fomes, S. B. Pergher, Th. L. M. Maesen e J. G. Buglass, *Nature* **1998**, *396*, 353.
- 108) A. Corma, V. Fomes, J. Martínez-Triguero e S. B. Pergher, *J. Catal.* **1999**, *186*, 57.
- 109) M. E. Leonowicz, J. A. Lawton e M. K. Rubin, *Science* **1994**, *264*, 1910.
- 110) C. T. Kresge, W. J. Roth, K. G. Simmons e J. C. Vartuli, Patente mundial 92/11934 **1992**.
- 111) A. Corma, U. Diaz, V. Fomes, J. M. Guil, J. Martínez-Triguero e E. J. Creighton, *J. Catal.* **2000**, *191*, 218.

- 112) A. Corma, V. Fornes, J. M. Guil, S. B. Pergher, Th. L. M. Maesen e J. G. Buglass, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2000**, *38*, 301.
- 113) R. J. Plaisted e N. H. Ray, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 475.
- 114) A. L. S. Marques, J. L. F. Monteiro, H. O. Pastore, *Micropor. Mesopor. Mater.* **1999**, *32*, 131.
- 115) A. F. Gross, E. J. Ruiz e S. H. Tolbert, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 5448.
- 116) E.M. Flanigen, H. Khatami, H.A. Szymanski, *Molecular Sieve Zeolites I, Advances in Chemistry Series*, **1971**, *101*, Robert F. Gould, ed.
- 117) S.M. Holmes, V.L.Zholobenko, A. Thursfield, R.J. Plaisted, C.S. Cundy e J. Dwyer, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, *94(14)*, 2026.
- 118) R. Mokyá, W. Jones, *Chem. Commun.* **1996**, 981.
- 119) M. Kruk, A. Sayari e M. Jaroniec, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2000**, *129*, 567.
- 120) C. A. Emeis, *J. Catal.* **1993**, *141*, 347.
- 121) G. D. Yadav e J. J. Nair, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **1999**, *33*, 1.
- 122) T. Jin, T. Yamaguchi e K. Tanabe, *J. Phys. Chem.*, **1986**, *90*, 4797.
- 123) M. Hino e K. Arata, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 1148; M. Hino e K. Arata, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1980**, 851.
- 124) C. Morterra, G. Cerrato, F. Pinna e G. Meligrana, *Topics Catal.* **2001**, *15(1)*, 53.
- 125) A. J. S. Mascarenhas, H. M. C. Andrade e H. O. Pastore, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2001**, *135*, 322.