

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

DISSERTAÇÃO

**SÍNTESE SECA DE ZEÓLITA BETA A PARTIR DE PRECURSORES
MESOPOROSOS TIPO SBA-15 COM DIFERENTES MÉTODOS DE
CARBONIZAÇÃO**

GUILHERME RAYMUNDO SÁ

2017



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

**SÍNTESE SECA DE ZEÓLITA BETA A PARTIR DE PRECURSORES
MESOPOROSOS TIPO SBA-15 COM DIFERENTES MÉTODOS DE
CARBONIZAÇÃO**

GUILHERME RAYMUNDO SÁ

Sob orientação

Prof. Dr. Lindoval Domiciano Fernandes

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química** no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração em Tecnologia Química.

Seropédica, RJ
Julho de 2017

S111s Sá, Guilherme Raymundo, 1989-
SÍNTESE SECA DE ZEÓLITA BETA A PARTIR DE
PRECURSORES MESOPOROSOS TIPO SBA-15 COM DIFERENTES
MÉTODOS DE CARBONIZAÇÃO / Guilherme Raymundo Sá. -
2017.
86 f.

Orientador: Lindoval Domiciano Fernandes.
Dissertação (Mestrado). -- Universidade Federal Rural
do Rio de Janeiro, Pós Graduação em Engenharia Química,
2017.

1. Engenharia Química. 2. Zeólita Beta Mesoporosa.
3. Síntese de gel seco. 4. SBA-15. I. Domiciano
Fernandes, Lindoval, 1965-, orient. II Universidade
Federal Rural do Rio de Janeiro. Pós Graduação em
Engenharia Química III. Título.

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

GUILHERME RAYMUNDO SÁ

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química**, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração em Tecnologia Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 28/08 /2017.

Lindoal Domiciano Fernandes, D. Sc., DEQ/UFRRJ
(Orientador)

Alexandre Barros Gaspar, D. Sc., Instituto Nacional de Tecnologia

Bruno Lobato Augusto, D. Sc., DEQ/UFRRJ

DEDICATÓRIA

A Deus, que se mostrou criador, que foi criativo. Seu fôlego de vida em mim me foi sustento e me deu coragem para questionar realidades e propor sempre um novo mundo de possibilidades.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Valmir e Matilde, e toda minha família pelo incentivo e força que sempre me deram.

Ao Prof. D. Sc. Lindoval Domiciano Fernandes por todo apoio, incentivo, compreensão, dedicação, disponibilidade e pela orientação que foi essencial para conclusão deste trabalho.

Aos inúmeros amigos que compartilharam esta jornada comigo.

Aos companheiros do Laboratórios de Catálise, principalmente Núbia, Danielle e João, sem os quais não conseguiria concluir esse trabalho.

Aos Profs. Hélio Junior e Ormindo Gamallo pelos comentários construtivos ao longo deste trabalho.

Aos membros da Banca Examinadora pelas contribuições e disponibilidade.

A todos que ajudaram para a realização dos testes: o Laboratório de Química Orgânica pelas análises de RMN e FTIR e a Izabel, Izadora e a UFF pelas análises de MEV.

RESUMO

SA, Guilherme Raymundo. **Síntese Seca de Zeólita Beta a Partir de Precursores Mesoporosos tipo SBA-15 com diferentes métodos de carbonização** Dissertação (Mestrado de Engenharia Química, Tecnologia Química). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2017.

Zeólitas são aluminossilicatos microporosos e assumiram a posição de catalisadores mais importantes na indústria química. Entretanto, esses materiais microporosos possuem a limitação da difusão de moléculas com diâmetro cinético maior. Os materiais híbridos com arranjo hierárquico de poros na escala micro-mesoporosa atraíram grande atenção e interesses nas últimas décadas pois apresentam atividade ácida similar às zeólitas microporosas e diâmetro de poros ordenados dos materiais mesoporosos. A zeólita Beta pode ser usada em diversas aplicações, incluindo o refino, a petroquímica e o processamento de biomassa. A geração de mesoporos na zeólita beta possibilita maior rendimento melhorando a transferência de massa no processo de FCC. Neste trabalho foram sintetizadas amostras do material mesoporoso SBA-15 e utilizadas como fonte de sílica para a síntese da zeólita beta mesoporosa em meio seco utilizando a técnica de *Dry Gel Conversion* (DGC). As amostras de SBA-15 foram submetidas a três métodos de carbonização, utilizando como fonte de carbono sacarose, o direcionador de estrutura e ambos, com o objetivo de preencher seus poros com material carbonáceo e evitar o colapso de sua estrutura. A aluminização das amostras foi estudada em dois momentos, antes e durante a síntese do gel seco. Foram estudados três tempos de cristalização. Para caracterização das amostras foram utilizadas as técnicas de difração de raios-X (DRX), adsorção/dessorção de N₂, ressonância magnética nuclear (RMN), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de absorção no infra vermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os resultados indicaram que houve a formação de zeólita beta apresentando mesoporosidade para o método de carbonização que utilizou apenas o direcionador de estrutura como fonte de carbono. Estas amostras apresentaram estrutura cristalina BEA confirmado pelas análises de DRX e FTIR e formação de isotermas com características do tipo I e IV, com área BET superior a 500m²/g, um volume de microporos próximos de 0,20 cm³/g e com um volume de mesoporos superior a 0,15 cm³/g. Os demais métodos de carbonização formaram uma fase amorfa, materiais de baixa cristalinidade e com formação dos polimorfos B e C em detrimento ao polimorfo A. Os melhores resultados foram obtidos com o tempo de cristalização de 48 horas. As amostras apresentando a formação de mesoporosidade não apresentaram os mesoporos presentes na SBA-15, indicando colapso da estrutura durante o processo de síntese seca.

Palavras-Chave: zeólita beta mesoporosa, síntese seca, SBA-15, carbonização.

ABSTRACT

SÁ, Guilherme Raymundo. Dried Gel Conversion of Beta Zeolite from SBA-15 Mesoporous Precursors with Different Carbonization Methods. Dissertation (Master of Chemical Engineering, Chemical Technology). Institute of Technology, Department of Chemical Engineering, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2017.

Zeolites are microporous aluminosilicates and have assumed the position of most important catalysts in the chemical industry. However, these microporous materials have the limitation of the diffusion of molecules with larger kinetic diameter. Hybrid materials with hierarchical arrangement of pores in the micro-mesoporous scale have attracted great attention and interest in the last decades because they present acidic activity similar to the microporous zeolites and ordered pore diameter of the mesoporous materials. Beta zeolite can be used in a number of applications, including refining, petrochemical and biomass. The generation of mesopores in the beta zeolite enables higher yields by improving mass transfer in the FCC process. In this work, samples of the mesoporous material SBA-15 were synthesized and used as a source of silica for the synthesis of the mesoporous beta zeolite using the Dry Gel Conversion (DGC) technique. Samples of SBA-15 were submitted to three carbonization methods, using as carbon source sucrose, the organic template and both, in order to fill their pores with carbonaceous material and to prevent the collapse of its structure. The aluminization samples were studied at two times, before and during the dry gel synthesis. Three crystallization times were studied. X-ray diffraction (XRD), N₂ adsorption / desorption, nuclear magnetic resonance (NMR), scanning electron microscopy (SEM) and infrared absorption spectroscopy with Fourier transform (FTIR) were used to characterize the samples. The results indicated that there was formation of zeolite beta presenting mesoporosity for the carbonization method that used only the template as carbon source. These samples showed BEA crystalline structure confirmed by XRD and FTIR analysis and formation of isotherms with type I and IV characteristics, with BET area greater than 500 m² / g, a volume of micropores close to 0.20 cm³ / g and with a volume of mesopores greater than 0.15 cm³ / g. The other carbonization methods formed an amorphous phase, materials with low crystallinity and formation of polymorphs B and C over polymorph A. The samples presented the formation of mesoporosity did not present the mesopores present in the SBA-15, indicating collapse of the structure during the process of dry gel conversion.

Key words: Mesoporous beta zeolite, Dry Gel Conversion, SBA-15, carbonization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Tipos de seletividade existentes em zeólitas. Fonte: (SMART; MOORE, 1992).....	5
Figura 2- Moléculas lineares sendo adsorvidas pela peneira molecular e sofrendo impedimento estético nos poros. (SILVA, 2008).....	5
Figura 3- a) Unidades estruturais básicas das zeólitas. b) Estrutura simplificada de superfície zeolítica. Adaptado de ZAIDI et al. (2005).....	7
Figura 4- Estruturas selecionadas de quatro tipos de zeólitas (de cima para baixo: zeo X, Y; zeo ZSM-12, zeo ZSM-5 e zeo ZSM-22) e seus sistemas de microporos e dimensões. Fonte: adaptado de (WEITKAMP, 2000).....	8
Figura 5 Estruturas zeolíticas registradas pela Associação Internacional de zeólitas. Disponível em < http://www.iza-structure.org/databases >, 2016.	8
Figura 6 - (a) Estrutura da zeólita na sua forma básica; (b) dos sítios ácidos de Brønsted; (c) dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis. (CARVALHO, 2012).....	10
Figura 7- Perspectivas dos polimorfos A, B e C da zeólita beta.(PERGHER et al.,2005).	11
Figura 8- Interseção de canais de rede tipo BEA vista normal ao [001]. IZA, 2016.	11
Figura 9 - Estrutura BEA, correspondente à zeólita beta. Adaptado de Linhares (2011) e Sun et al. (2007). ...	12
Figura 10- Perspectivas da estrutura da zeólita beta sob diferentes planos. (a) (010), (b) (100) e (c) (001) (BARCIA et al., 2006).....	12
Figura 11 - Anéis de 12 átomos da zeólita beta (BEA) a) Plano (100). b) Plano (001). IZA (2016).....	13
Figura 12 - Modelo de acomodação do TEA ⁺ na célula unitária da zeólita beta. (MATSUKATA et al.,2002). 13	
Figura 13- Estrutura hexagonal dos poros da SBA-15 (MASCARENHAS et al., 2001).....	15
Figura 14- Síntese de componentes mesoporosos na presença de template (direcionador de estrutura). A) Líquido-cristal template B) Mecanismo de cooperação líquido-cristal (adaptado de SAMIEY et al., 2014).	15
Figura 15 - Esquema representativo da estrutura de SBA-15 antes e após a calcinação (Adaptado de MEYNEN et al., 2009).....	16
Figura 16 - Esquema das autoclaves usadas no método DGC (Adaptado de CHEN et al., 2009).....	18
Figura 17 - Cristalização seletiva de material mesoporoso em zeólita (OGURA et al., 2005).	19
Figura 18 - Diagrama de síntese direta de materiais de carbono a partir da carbonização do template orgânico. Adaptado de (KIM et al., 2004).....	21
Figura 19- Síntese de compósito microposo/ mesoporoso pelo método VPT. (A) Sem preenchimento com carbono (B) Com preenchimento com carbono (OGURA et al., 2007).....	21
Figura 20- Esquema de preparação do gel de síntese de zeólita beta.....	23
Figura 21 - Esquema de Síntese da zeólita beta SAC.	24
Figura 22 - Autoclave e taça de teflon utilizados na síntese seca.....	24
Figura 23 - Esquema de Síntese da SBA-15.	25
Figura 24 - Modelo de autoclave utilizado na Síntese da SBA-15. (SILVA, 2008).....	25
Figura 25- Esquema de Síntese da zeólita beta SAC. a) com SBA-15 como precursor. b) com Al-SBA-15 como precursor.	28
Figura 26 - Rampa de aquecimento utilizada durante processo de calcinação.	30
Figura 27 - Estrutura de sítios ácidos formados com a troca iônica. Adaptado de (MELO, 2010).	30
Figura 28 - DRX padrão da: (a) SBA-15 e (b) Al-SBA-15.(LIANG et al, 2007).....	32

Figura 29 - DRX da zeólita beta nas formas: (a) não calcinada; (b) após primeira calcinação; (c) após segunda calcinação.(CABRAL, 2008; FERNADEZ, 1992).	32
Figura 30 - Isotermas de adsorção (SANTOS, 2016).	35
Figura 31 – Tipos mais frequentes de histereses em isotermas de adsorção e a relação com os formatos do poro: P_0 é a pressão de saturação e P é a pressão de equilíbrio (RODELLA, 2001).	35
Figura 32 - Resultado de DRX típico para a amostra de SBA-15.	37
Figura 33 - Resultados de DRX para as amostras Beta sintetizada por rota hidrotérmica e por SAC.	38
Figura 34 - Resultados de DRX para as amostras B-Si.....	39
Figura 35 - Comparação dos padrões DRX em pó da zeólita beta normal, com TEOH e as simulações dos polimorfos puros A, B e C (Adaptado de TONG et al., 2015).	40
Figura 36 - Resultados de DRX para as amostras B-Al-Si.....	41
Figura 37 - Padrão de DRX de zeólita beta majoritariamente enriquecida com polimorfo B. (CORMA et al., 2008).....	42
Figura 38 - Espectros de MAS RMN de ^{29}Si para amostras sintetizadas a B-Al-Si-C3.....	43
Figura 39 - Espectros de MAS RMN de ^{29}Si para amostras sintetizadas a B-Al-Si-C2.....	43
Figura 40 - Espectros de FTIR para amostras B-Si de 48h com diferentes métodos de carbonização.	45
Figura 41 - Espectros de FTIR para amostras B-Al-Si com os métodos de carbonização C1 e C3 com diferentes tempos de cristalização.	46
Figura 42 - Espectros de FTIR das amostras B-Al-Si com o método de carbonização C2 com diferentes tempos de cristalização.....	46
Figura 43 - Isotermas de adsorção de N_2 das amostras BETA e BETA SAC.	47
Figura 44 - Isotermas de adsorção de N_2 das amostras SBA-15.	48
Figura 45 - Isotermas de adsorção de N_2 das amostras B-Si-48.	49
Figura 46 - Isotermas de adsorção de N_2 das amostras B-Si-C2.	50
Figura 47 - Isotermas de adsorção de N_2 das amostras B-Al-Si-72.	50
Figura 48 - Isotermas de adsorção de N_2 das amostras B-Al-Si-C2.....	51
Figura 49 - Isotermas de adsorção de N_2 das amostras B-Al-Si-C3.....	51
Figura 50 - Imagem de MEV da amostra B-Al-Si-C2-48com ampliação de 2000 vezes.	53
Figura 51 - Imagem de MEV da amostra B-Al-Si-C2-72 com ampliação de 1000 vezes.	53
Figura 52 -Imagem de MEV da amostra B-Al-Si-C3-72 com ampliação de 1500 vezes.	54
Figura 53 - Imagem de MEV da amostra B-Si-C1-72 com ampliação de 1000 vezes.	54
Figura 54 - Imagem de MEV da amostra B-Si-C2-48 com ampliação de 2000 vezes.	55
Figura 55 - Imagem de MEV da amostra B-Si-C2-72 com ampliação de 1260 vezes.....	55
Figura 56 - Planilha de cálculos para síntese das amostras SBA-15.....	67
Figura 57 - Planilha de cálculos para síntese da amostra BETA.....	67
Figura 58 - Planilha de cálculos para síntese das amostras B-Si e Aluminização e síntese das amostras B-Al-Si.	67
Figura 59 - gráfico de distribuição de tamanho de poros da amostra SBA-15 C.....	68
Figura 60 - gráfico de distribuição de tamanho de poros da amostra BETA.....	68
Figura 61 - gráfico de distribuição de tamanho de poros da amostra BETA SAC 15.....	69

Figura 62- gráfico de distribuição de tamanho de poros da amostra BETA SAC 24.....	69
Figura 63- gráfico de distribuição de tamanho de poros da amostra BETA SAC 48.....	70
Figura 64- gráfico de distribuição de tamanho de poros da amostra B-Si-C2-48.....	70
Figura 65- gráfico de distribuição de tamanho de poros da amostra B-Si-C2-72.....	71
Figura 66- gráfico de distribuição de tamanho de poros da amostra B-Al-Si-C2-24.....	71
Figura 67- gráfico de distribuição de tamanho de poros da amostra B-Al-Si-C2-48.....	72
Figura 68- gráfico de distribuição de tamanho de poros da amostra B-Al-Si-C2-72.....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação de zeólitas em relação aos seus microporos.....	9
Tabela 2- Informações dos reagentes utilizados na síntese das amostras.....	22
Tabela 3- Composição molar dos géis de síntese de SBA-15.....	24
Tabela 4 - Etapas da Carbonização C1 por grama de SBA-15.....	26
Tabela 5- Etapas da Carbonização C2 por grama de SBA-15.....	27
Tabela 6 - Etapas da Carbonização C3 por grama de SBA-15.....	27
Tabela 7- Amostras sintetizadas por SAC a partir da SBA-15.....	29
Tabela 8 - Valores de área dos picos de RMN de ^{29}Si e razão molar Si/Al de rede calculada a partir destes.....	44
Tabela 9- Propriedades texturais das amostras BETA e BETA SAC.....	48
Tabela 10- Propriedades texturais das amostras SBA-15.....	49
Tabela 11 - Propriedades texturais das amostras B-Si e B-Al-Si.....	52

LISTA DE ABREVIACÕES

BET - Método de Brunauer-Emmet-Teller;

BJH - Modelo de Barrett, Joyner e Halenda;

DRX - Difração de raios-X;

DGC - *Dry Gel Conversion*;

FCC - Craqueamento catalítico em leito fluidizado;

FTIR - Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR);

IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada;

IZA - Associação Internacional de Zeólitas (*International Zeolite Association*);

MEV - Microscopia eletrônica de varredura;

RMN - Ressonância magnética nuclear;

SAC - Método de conversão assistida por vapor (*steam-assisted conversion*);

SDA - Agente direcionador de estrutura;

TEAOH - Hidróxido de Tetraetilamônio;

TEOS – Tetra-etil-orto-silicato;

USC - Unidade secundária de construção;

VPT- método de transporte de fase de vapor (*vapor phase transport*);

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Materiais Porosos	4
3.2 Zeólita	6
3.3 Zeólita Beta	10
3.4 Materiais Mesoporosos	14
3.5 SBA-15	14
3.6 Materiais Micro-Mesoporosos	16
3.7 Conversão de gel seco	17
3.8 Carbonização	20
4 MATERIAIS E MÉTODOS	22
4.1 Síntese da Zeólita Beta	22
4.1.1 Síntese hidrotérmica.....	22
4.1.2 Síntese Seca	23
4.2 Síntese da SBA-15	24
4.3 Carbonização	26
4.4 Aluminização	27
4.5 Síntese Seca da Zeólita Beta	28
4.6 Calcinação	29
4.7 Troca Iônica	30
4.8 Caracterização	31
4.8.1 Difração de raios X (DRX)	31
4.8.2 Adsorção de nitrogênio	33
4.8.3 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR)	36
4.8.4 Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	36
4.8.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	36
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
5.1 Difratomia de Raios X (DRX)	37
5.1.1 Amostras SBA-15	37
5.1.2 Amostras de Zeólita BETA.....	37
5.2 Ressonância Magnética Nuclear de ²⁹Si	42
5.3 Espectroscopia de Absorção no Infra Vermelho	44
5.4 Adsorção de Nitrogênio	47
5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	52
6 CONCLUSÕES	56

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	57
8 REFERÊNCIAS.....	58
APÊNDICE A	67
APÊNDICE B	68

1 INTRODUÇÃO

A ciência de materiais é a atividade moderna que oferece a matéria prima para a interminável necessidade por novos materiais para o desenvolvimento da sociedade, exigida pelo progresso em todos os campos da indústria e tecnologia (FECHETE *et al.*, 2012).

Nas últimas décadas, a obtenção de novos materiais com aplicações cada vez mais diversas, tem demandado o uso de catalisadores mais eficientes e versáteis na indústria. Nessas aplicações, os catalisadores sólidos são particularmente vantajosos, por facilitarem a separação do catalisador do produto, permitindo a sua regeneração e reutilização. Além disso, esses materiais diminuem a corrosão nos reatores, evitam o descarte de lodos ácidos no meio ambiente e diminuem o risco de manipulação de grandes quantidades de ácidos líquidos (GOLOMBOK, 2001).

A química de superfície possui grande aplicação industrial. Onde a atividade é dependente da estrutura da rede (topologia e forma dos poros), assim como da densidade e força de sítios ácidos (BRAGA; MORGON, 2007). Algumas características peculiares são responsáveis pela eficiência na catálise (LUNA; SCHUCHARDT, 2001), como:

- a) Alta área superficial e capacidade de adsorção;
- b) Propriedades de adsorção que variam desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas;
- c) Uma estrutura que permite a criação de sítios ativos, como os sítios ácidos, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação planejada;
- d) Tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas das matérias primas usadas na indústria;
- e) Uma complexa rede de canais que confere diferentes tipos de seletividade de forma.

As Zeólitas são aluminossilicatos microporosos que estão na posição de catalisadores mais importantes na indústria química (PAYRA; DUTTA, 2003). Devido à sua estrutura cristalina e à alta estabilidade térmica e hidrotérmica as zeólitas vem apresentando um forte potencial para aplicação em processos de adsorção, troca iônica e em processos de catálise ácida, bifuncional e de oxidação. Contudo, esses materiais microporosos (com diâmetro de poros tipicamente menores que 0,75 nm) limitam a difusão de moléculas com diâmetro cinético maior, as quais não conseguem atingir os sítios ativos no interior da estrutura porosa. (GONÇALVES, 2006).

O craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) utilizando a zeólita beta pode ter grande valor, visto que é uma zeólita que possui diversas vantagens em relação à zeólita Y que atualmente é a mais utilizada, como por exemplo: favorece menos as reações de transferência de H₂ (menos coque e menos aromáticos) (CORMA *et al.*, 1987 e 1988), além de ser uma zeólita mais favorável a geração de mesoporos através do tratamento alcalino. A geração de mesoporos na zeólita Y realizada através de tratamentos pós-síntese, em geral, resulta em uma amorfização substancial do material (GROEN *et al.*, 2004; MARTÍNEZ *et al.*, 2013). Desta forma, o uso da zeólita beta com mesoporos se apresenta como uma alternativa em substituição à zeólita Y ou mesmo em conjunto com esta, no catalisador de FCC, com o objetivo principal de aumentar a conversão dos compostos pesados e com menor valor

agregado (compostos de fundo) devido a sua alta acessibilidade gerando maior rendimento em produtos líquidos como gasolina que possui um maior valor agregado. (SANTOS, 2016).

O craqueamento catalítico de hidrocarbonetos de alto peso molecular utilizando zeólitas ocorrerá somente nos sítios ativos externos devido à restrição do tamanho de poros e assim ocorrendo com baixo rendimento. Vários esforços foram realizados na última década no sentido de adicionar a dimensão de mesoporos aos materiais zeolíticos microporosos. A “hierarquia” do sistema poroso (criação de mesoporos) é amplamente usado quando no mínimo um nível de porosidade é adicionado ao sistema de microporos, intrínseco das zeólitas. Essa porosidade adicional, na região dos mesoporos, na prática se encontra na faixa de 2-50 nm (HOLM *et al.*, 2011).

As zeólitas mesoporosas tem tido seu comportamento amplamente comparado aos dos materiais mesoporosos do tipo MCM-41 e SBA-15. O grande problema destes materiais mesoporosos vem do fato de serem menos estáveis em altas temperaturas e alta pressão de vapores e apresentarem acidez limitada, em comparação com as zeólitas (CEJKA *et al.*, 2012).

Apesar dos trabalhos dirigidos à obtenção de sólidos micro-mesoestruturados terem crescido, não têm sido apresentadas evidências contundentes sobre mesoestruturas que apresentem paredes cristalinas. Os materiais reportados frequentemente são os que apresentam as fases microporosa e mesoporosa segregadas ou fazendo parte de um compósito, que resultam de uma combinação macroscópica de dois ou mais materiais constituintes distintos e possuem uma reconhecível interface entre eles. Os constituintes são combinados em um nível macroscópico e não são solúveis um no outro, oferecendo frequentemente vantagens sobre os materiais convencionais (GONÇALVES, 2006).

Em 1999 Matsukata *et al.* investigaram um novo método de síntese de zeólitas chamada conversão com gel seco. A vantagem deste método para a síntese de zeólitas mesoporosas é que a nucleação das zeólitas pode ocorrer sobre a superfície de materiais mesoporosos usando estes aluminossilicatos como fonte de sílica para a formação das zeólitas. Usando o método de transporte da fase de vapor, uma zeólita mesoporosa pode ser facilmente obtida sem a necessidade da mistura física dos componentes (OGURA *et al.*, 2005).

Grande atenção e interesse dos pesquisadores foram atraídos nas últimas décadas para os materiais híbridos com arranjo hierárquico de poros na escala micro-mesoporosa. Uma vez que apresentam atividade ácida similares às zeólitas microporosas e diâmetro de poros ordenados dos materiais mesoporosos. Alguns exemplos relevantes destes materiais híbridos recentemente relatados na literatura consistem em sólidos formados a partir do arranjo mesoporoso da família M41S com zeólitas microporosas do tipo FAU, MFI, BEA. As potenciais propriedades e aplicações destes materiais ainda são pouco conhecidas. (CALDEIRA, 2013).

Neste trabalho será estudado a geração de materiais micro-mesoporos do tipo zeólita beta (BEA) hierarquizada por síntese de conversão com gel seco partindo do material mesoporoso SBA-15. Este trabalho é uma continuação da linha de pesquisa desenvolvida no Laboratório de Catálise da UFRRJ. SOUZA (2008) estudou a síntese da zeólita beta através da conversão com gel seco e VALENTE (2015) estudou a formação de mesoporos na zeólita mordenita através da conversão com gel seco e da SBA-15.

2 OBJETIVOS

Este presente trabalho tem como objetivo geral estudar a síntese de zeólita beta mesoporosa em meio seco.

Para atingir o objetivo geral, o trabalho foi estruturado nos objetivos específicos a seguir:

- Sintetizar zeólita beta com mesoporosidade:
 - Síntese dos precursores Si-SBA-15 e Al-SBA-15;
 - Preenchimento dos poros da SBA-15 com carbono por diferentes métodos;
 - Síntese da zeólita beta em meio seco (DGC – *Dry Gel Conversion*).
- Caracterizar os produtos finais através de difração de raios-X (DRX), isotermas de adsorção de N₂, espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR), ressonância magnética nuclear (RMN) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Materiais Porosos

A importância da obtenção de materiais com uma estrutura porosa precisa foi demonstrada por Sayari (1996). A aplicabilidade de zeólitas e peneiras moleculares, entre outros materiais é determinada pela forma, conectividade e distribuição do tamanho de seus poros. Estes materiais incluem argilas pilarizadas, carbono ativado, polímeros porosos, outros sólidos orgânicos e tubos ocos de polipeptídeos.

O interesse particular nos sólidos porosos não se deve apenas pela sua importância nas aplicações industriais (adsorventes, catalisadores e suportes catalíticos), mas também pela sua potencialidade tecnológica de aplicação em materiais avançados, tais como fotossensores de transferência de elétrons, semicondutores, fibras de carbono, clusters e materiais com propriedades ópticas não lineares (CIESLA e SCHÜTH, 1999).

De acordo com a definição da IUPAC (CIESLA; SCHÜTH, 1999), os materiais porosos são divididos em três classes:

- Microporosos (< 2nm)
- Mesoporosos (2-50 nm)
- Macroporosos (>50 nm)

A adsorção seletiva de moléculas e íons iguais ou menores em tamanho dos poros é proporcionada pela natureza microporosa. O efeito do peneiramento molecular consiste nesta discriminação de moléculas baseadas nas dimensões moleculares. Esta propriedade resulta somente da estrutura cristalina rígida do material com poros de dimensões homogêneas e periodicamente distribuídos. Os materiais sólidos porosos com estreita distribuição de dimensões de poros são atualmente conhecidos como peneiras moleculares (MASCARENHAS *et al.*, 2001) que promovem seletividades de reagente, produtos e estado de transição como esquematizado na Figura 1. Esse fenômeno pode ser utilizado para direcionar uma reação catalítica para um produto desejado, evitando reações paralelas para formação de subprodutos indesejados (ANJOS, 2011).

Peneiras moleculares microporosas são sólidos cujas estruturas contêm poros, canais e cavidades com dimensões moleculares e que possuem capacidade de difusão seletiva de moléculas em seu espaço intracristalino. Esta propriedade se deve à existência de canais e cavidades de dimensões bem definidas, em suas estruturas cristalinas (SILVA, 2008). As peneiras moleculares microporosas compreendem uma classe especial de compostos inorgânicos com propriedades únicas, intimamente relacionadas com suas estruturas de rede. O termo “Peneiras Moleculares” foi introduzido por McBain em 1932, para definir sólidos microporosos que exibam a propriedade de separar seletivamente componentes de uma mistura química pela diferença entre a forma e o tamanho de suas moléculas (adsorção seletiva). São sólidos com microporos que oscilam entre 3 e 20 Å de diâmetro, os quais contribuem com quase totalidade da área específica total (SEGOVIA, 1993). A capacidade de selecionar componente está diretamente relacionada com a estrutura cristalina ordenada que confere uniformidade às dimensões de seus microporos. Por esta razão, são capazes de selecionar ou “peneirar” as moléculas que podem ter acesso ao espaço intracristalino como mostra a Figura 2 (SILVA, 2008).

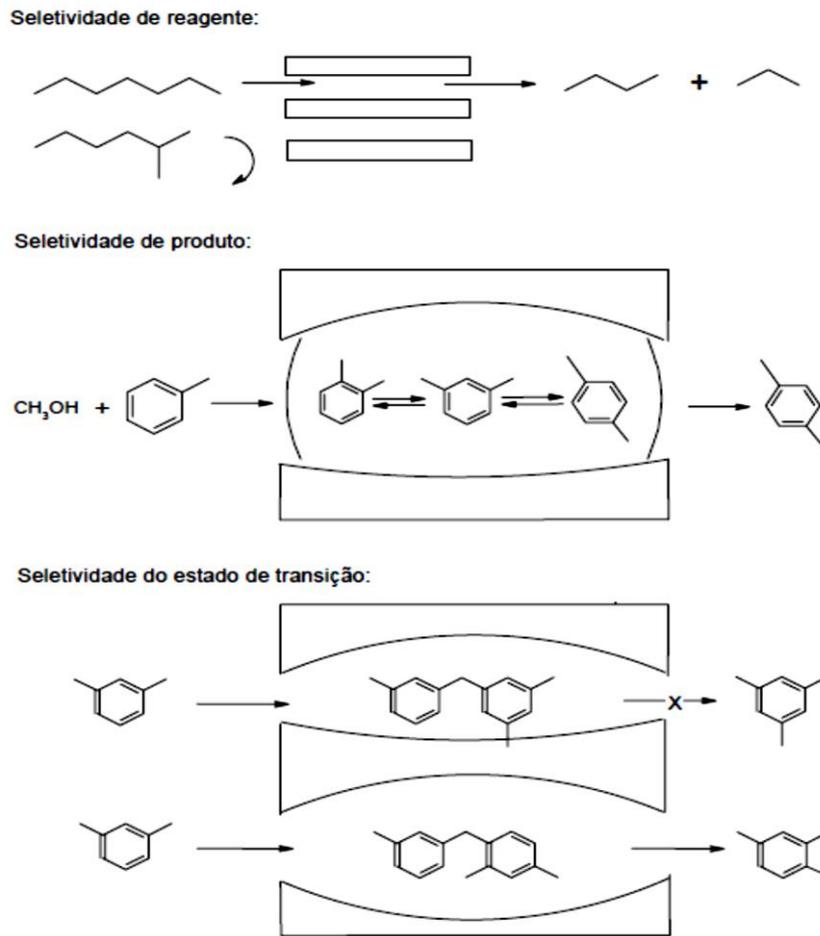


Figura 1-Tipos de seletividade existentes em zeólitas. Fonte: (SMART; MOORE, 1992).

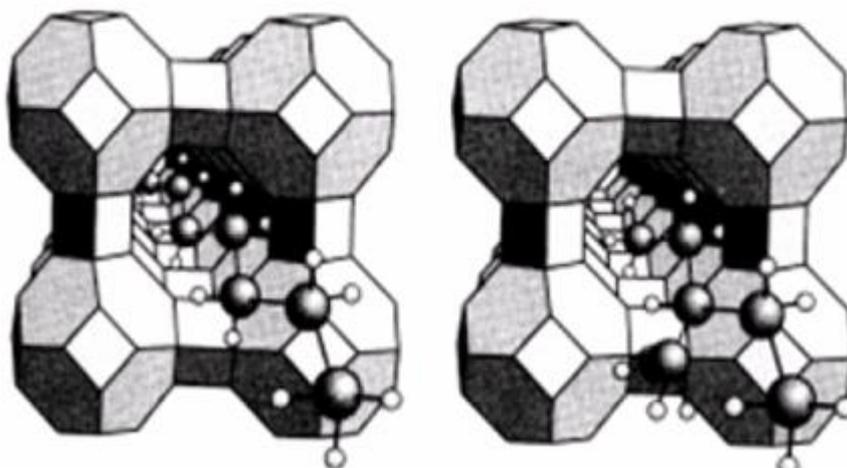


Figura 2-Moléculas lineares sendo adsorvidas pela peneira molecular e sofrendo impedimento estérico nos poros. (SILVA, 2008).

A presença destes canais e cavidades faz com que as peneiras moleculares apresentem alta área específica e microporosidade que são estas algumas das propriedades responsáveis pela utilização das peneiras moleculares como catalisadores e adsorventes importantes.

A estrutura das peneiras moleculares microporosas é formada por tetraedros TO_4 (T = Si, Al, P, etc.) e estes arranjos tridimensionais das unidades básicas, resultam nas estruturas contendo canais de dimensões moleculares que caracterizam as peneiras moleculares e podem ser obtidas com várias composições. A estrutura espacial é constituída por unidades secundárias de construção (USC), conforme sugeridas por Barrer em 1959.

Dentre as peneiras moleculares, as zeólitas constituem o grupo mais conhecido. Estas são aluminossilicatos utilizadas em vários processos industriais como catalisadores e adsorventes.

3.2 Zeólita

A palavra “zeólita” originou-se do grego, onde *zeo* significa ebulir e *Lithos* pedra. As zeólitas representaram por vários anos uma família de minerais naturais, que ao serem aquecidas aparentavam “ebulir”, pela dessorção da água fisissorvida com o aumento da temperatura. Em 1756 o barão sueco Axel Cronstedt descreveu inicialmente esse tipo de mineral. Passaram-se em torno de duzentos anos, a partir do conhecimento científico desses sólidos, para que McBain criasse em 1932 o conceito de peneira molecular (GONÇALVES, 2006).

Somente a partir de 1920 com os trabalhos pioneiros de Seelinger, Weigel e Steinhoh, que esses materiais começaram a despertar interesse industrial devido as suas propriedades de sorção e troca iônica, embora já fossem conhecidas há cerca de 200 anos (MELO, 2010).

Muitas zeólitas sintéticas foram descobertas entre os anos de 1940 e 1950 por Breck *et al.* e Milton *et al.* (GUISNET; RIBEIRO, 2004) na Union Carbide. Esta companhia continua se dedicado à síntese de peneiras moleculares industrialmente aplicáveis até hoje. As zeólitas A, X e Y foram as primeiras zeólitas sintéticas ricas em alumínio que foram introduzidas comercialmente como adsorventes e catalisadores (BENVINDO, 2006).

Outros materiais zeolíticos foram sintetizados durante as décadas de 1950 e 1960, vários deles com aplicações comerciais. Entre as décadas de 1960 e 1970, as zeólitas ricas em silício, como MFI e BEA foram sintetizadas pela *Mobil Corporation* e aplicadas em processos aproveitando suas propriedades de seletividade de forma (GUISNET; RIBEIRO, 2004).

Zeólitas consistem em aluminossilicatos cristalinos formados por retículo tridimensional de tetraedros de silício e alumínio. A combinação dos tetraedros TO_4 (T= Si, Al), onde os átomos de oxigênio estão unidos através dos vértices compartilhados, formam um retículo cristalino de empacotamento compacto com interstícios em seu interior, denominados canais. A estrutura da rede cristalina das zeólitas contém canais, espaços interconectados e/ou cavidades com dimensões de 0,2 até 1 nm. O retículo cristalino das zeólitas apresenta uma estrutura com cargas negativas localizadas no interior de seus canais, tais cargas são pertinentes aos tetraedros AlO_4^- , neutralizados por cátions de compensação ou contra-íons. Os cátions de compensação permitem a troca iônica com moléculas e íons capazes de penetrar nos canais da zeólita. A Figura 3 apresenta um esquema da estrutura primária das zeólitas. (CALDEIRA, 2013).

As zeólitas podem ser representadas quimicamente pela fórmula empírica:



onde; n: valência do cátion M;

y: varia de 2 a 10;

w: representa a água contida nos poros da zeólita (BRECK, 1984).

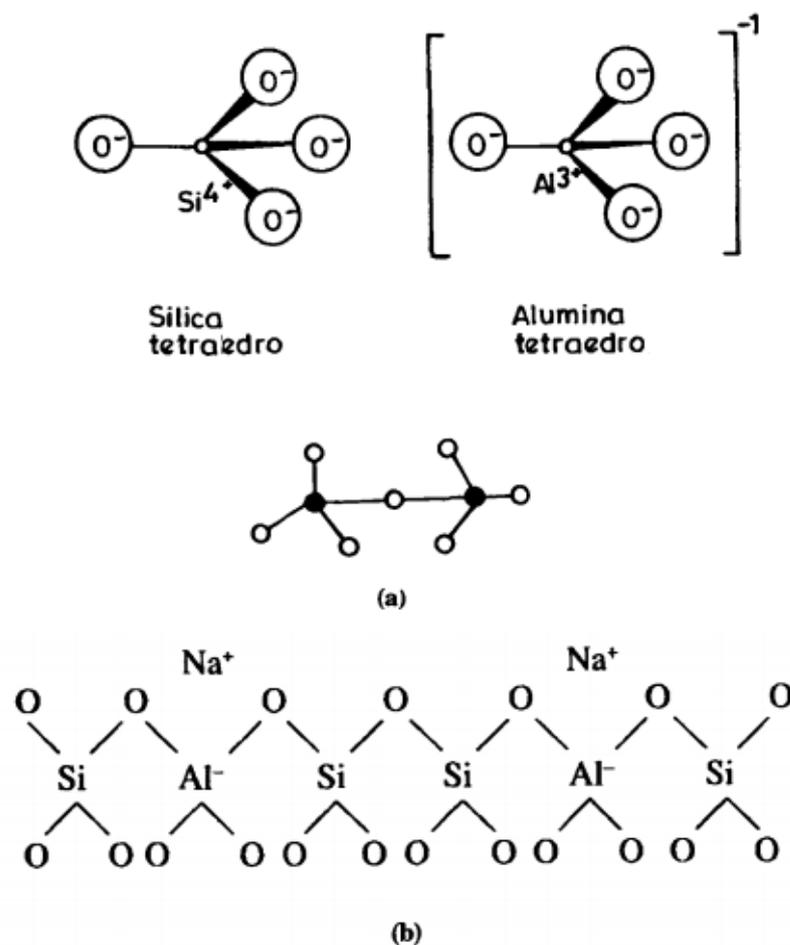


Figura 3- a) Unidades estruturais básicas das zeólitas. b) Estrutura simplificada de superfície zeolítica. Adaptado de ZAIDI *et al.* (2005).

Peneiras moleculares formadas por silício-alumínio apresentam dois tipos de estruturas de poros; uma apresenta um sistema de poros internos composto por espaços vazios e interligados do tipo gaiola e, a outra, um sistema de canais uniformes, que podem ser uni, bi ou tridimensionais, sendo que quanto maior a dimensão, mais rápido será a difusão intracristalina quando submetido a aplicações catalíticas. A Figura 4 ilustra a estrutura de quatro tipos de zeólitas selecionadas pelos seus respectivos sistemas e dimensões de poros (FLANIGEN, 2001).

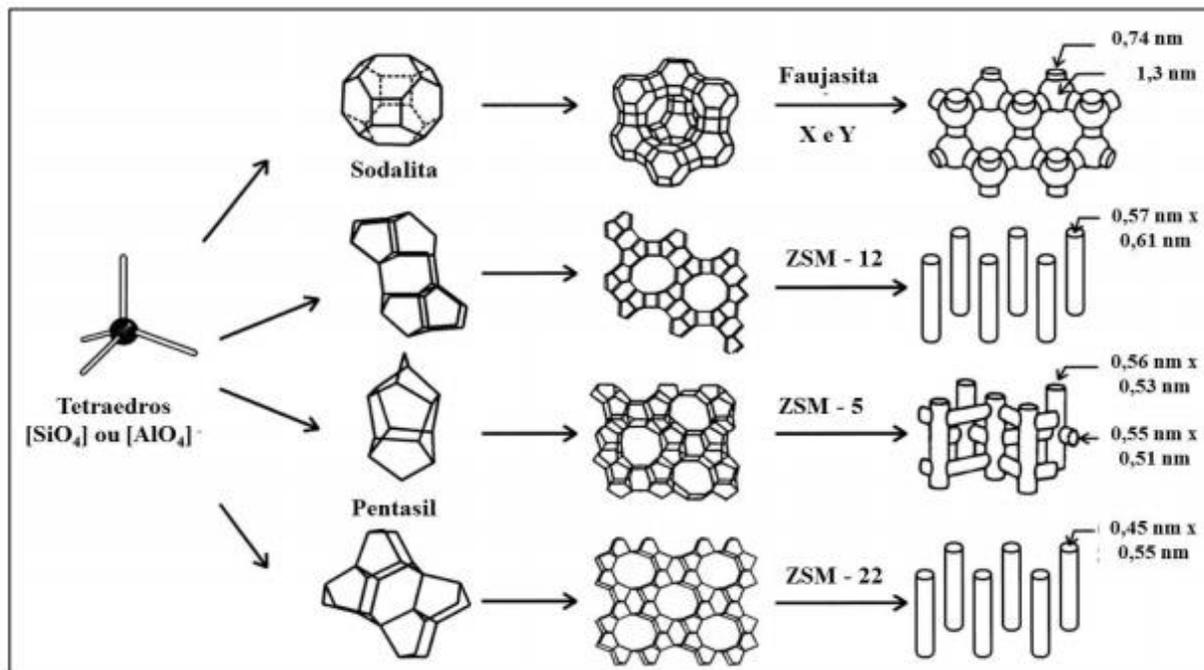


Figura 4- Estruturas selecionadas de quatro tipos de zeólitas (de cima para baixo: zeo X, Y; zeo ZSM-12, zeo ZSM-5 e zeo ZSM-22) e seus sistemas de microporos e dimensões. Fonte: adaptado de (WEITKAMP, 2000).

As zeólitas e as peneiras moleculares podem ser classificadas por diversas características. Uma destas classificações utilizada pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), que classifica apenas a estrutura, independente da composição química, utilizando o código de três letras como apresentado pela Figura 5 as estruturas classificadas pela IZA. As peneiras moleculares também podem ser classificadas de acordo com o tamanho do poro, como pode ser visualizado na Tabela 1 (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

ABW	ACO	AEI	AEL	AEN	AEI	AFG	AFI	AFN	AFO	AFR	AFS
AFT	AFX	AFY	AHT	ANA	APC	APD	AST	ASV	ATN	ATO	ATS
ATT	ATV	AWO	AWW	BCT	*BEA	BEC	BIK	BOG	BPH	BRE	CAN
CAS	CDO	CFI	CGF	CGS	CHA	-CHI	-CLO	CON	CZP	DAC	DDR
DFO	DFT	DOH	DON	EAB	EDI	EMT	EON	EPI	ERI	ESV	ETR
EUO	EZT	FAR	FAU	FER	FRA	GIS	GIU	GME	GON	GOO	HEU
IFR	IHW	IMF	ISV	ITE	ITH	ITW	IWR	IWV	IWW	JBW	KFI
LAU	LEV	LIO	-LIT	LOS	LOV	LTA	LTL	LTN	MAR	MAZ	MEI
MEL	MEP	MER	MFI	MFS	MON	MOR	MOZ	MSE	MSO	MTF	MTN
MTT	MTW	MWW	NAB	NAT	NES	NON	NPO	NSI	OBW	OF	OSI
OSO	OWE	-PAR	PAU	PHI	PON	RHO	-RON	RRO	RSN	RTE	RTH
RUT	RWR	RWY	SAO	SAS	SAT	SAV	SBE	SBN	SBS	SBT	SFE
SFF	SFG	SFH	SFN	SFO	SGT	SIV	SOD	SOS	SSF	SSY	STF
STI	*STO	STT	SZR	TER	THO	TOL	TON	TSC	TUN	UEI	UFI
UOZ	USI	UTL	VET	VFI	VNI	VSV	WEI	-WEN	YUG	ZON	

Figura 5 Estruturas zeolíticas registradas pela Associação Internacional de zeólitas. Disponível em <<http://www.iza-structure.org/databases>>, 2016.

Tabela 1 - Classificação de zeólitas em relação aos seus microporos.

Tamanho do Microporo	Nº de Tetraedros ^a	Dp ^b (Å)	Nome Comum	Símbolo Estrutural	Dimensionalidade ^c	Maior Molécula Adsorvível
Extragrande	>12	13,2 x 4,0	Cloverita	CLO	3	-
		12,1	VPI-5	VFI	1	triisopropilbenzeno
		7,9 x 8,7	AIPO-8	AET	1	-
Grande	12	~6 x ~7	Zeólita β	BEA	3	-
		7,4	Zeólita X, Y	FAU	3	tributilamina
		7,3	AIPO-5	AFI	1	neopentano
Médio	10	5,5 x 6,2	ZSM-12	MTW	1	-
		3,9 x 6,3	AIPO-11	AEL	1	ciclo-hexano
		5,3 x 5,6	TS-1, ZSM-5	MFI	3	ciclo-hexano
Pequeno	8	4,1	Zeólita A	LTA	3	n-hexano

^a Número de tetraedros ou número de átomos de oxigênio na abertura dos poros.

^b Diâmetro de poros.

^c Dimensionalidade dos canais: Geometria do sistema de canais.

Fonte: Adaptado de Luna, Schuchardt (2001).

Quanto à natureza dos sítios ácidos das zeólitas existem dois tipos de centros ácidos: centros de Brönsted, também chamado de centros protônicos e centros de Lewis, normalmente íons não completamente coordenados; aceptores de elétrons (íon alumínio é um dos exemplos mais apontados como centro de Lewis). Os centros ácidos de Brönsted são responsáveis pelas transformações mais difíceis de hidrocarbonetos tais como a isomerização e craqueamento de alcanos, isomerização e dismutação de aromáticos (DINIZ, 2000).

A maioria das reações de hidrocarbonetos e muitas das transformações de compostos funcionais são apenas catalisadas por sítios ácidos de Brönsted. Os sítios de Lewis não intervêm diretamente nestas reações, mas podem aumentar a força ácida de centros protônicos vizinhos (GUISNET; RIBEIRO, 2004).

A interação entre um grupo de átomos forma os sítios ácidos que são os centros ativos que constituem o fator principal para os mecanismos de catálise (ZHIDOMIROV *et al.*, 1999). A acidez nas peneiras moleculares é causada principalmente pela presença de sítios ácidos de Brönsted. Além disso, depois do tratamento a altas temperaturas os sítios ácidos de Lewis também podem estar presentes (BEKKUM; FLANIGEM; JANSEN, 1991) sendo que os sítios ácidos de Brönsted são os sítios mais ativos nas reações. A acidez protônica provém essencialmente dos grupos hidroxila em pontes Al(OH)Si, cuja força ácida é superior à dos grupos hidroxilas existentes nas sílico-aluminas (GUISNET; RIBEIRO, 2004).

A Figura 6 apresenta a esquematização dos sítios ácidos de uma zeólita.

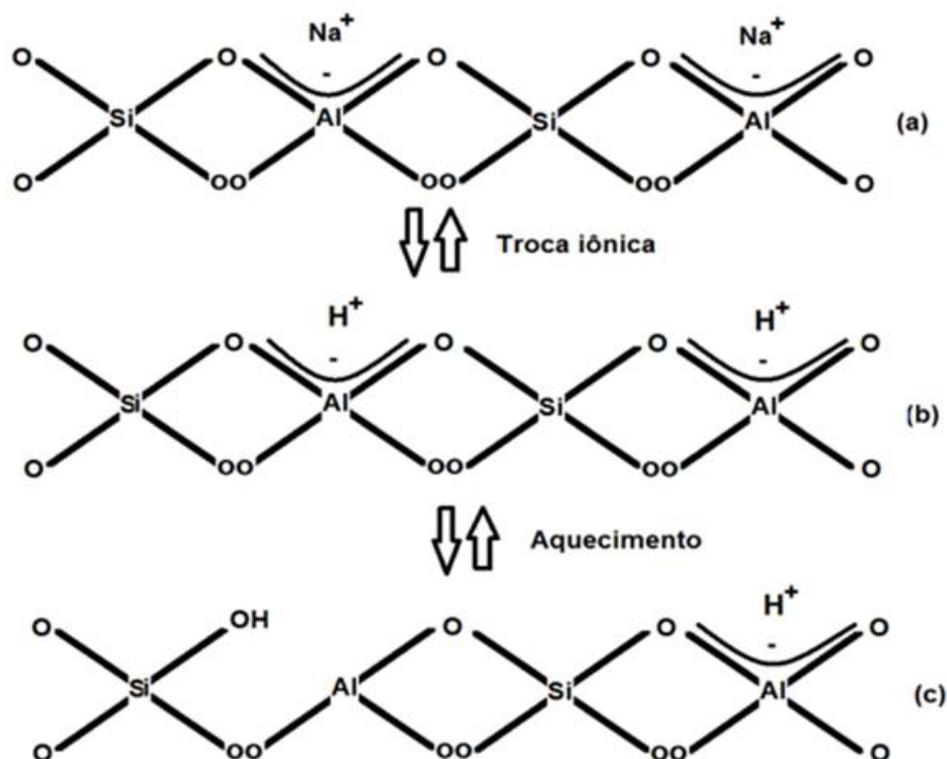
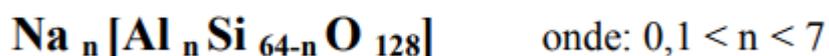


Figura 6 - (a) Estrutura da zeólita na sua forma básica; (b) dos sítios ácidos de Brønsted; (c) dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis. (CARVALHO, 2012).

3.3 Zeólita Beta

A zeólita beta (BEA) foi sintetizada pela primeira vez em 1967 por Wadlinger *et al.*, em uma patente da Mobil Oil Corporation, com a seguinte fórmula geral:



A zeólita beta apresenta um alto teor de silício e devido a sua grande estabilidade térmica e hidrotérmica, estabilidade ao tratamento ácido, elevada força ácida e particular hidrofobicidade é um catalisador de grande importância para a indústria química. Pode ser utilizada em combinação com componentes hidrogenantes, tais como tungstênio, vanádio, molibdênio, níquel, cobalto, cromo, manganês ou com metais nobres, tais como paládio ou platina. Cátions de metais de transição são os mais usados (CABRAL, 2008).

A determinação da estrutura da zeólita beta ocorreu apenas em 1988 por Higgins *et al.* (1988). Sua estrutura complexa é composta por um sistema de canais em 3D com anéis de 12 membros. A zeólita beta é constituída por um intercrescimento de duas estruturas distintas denominadas polimorfos A e B, com a possibilidade que exista um terceiro C (MACEDO, 2007). Os três polimorfos hipotéticos são descritas na Figura 7.

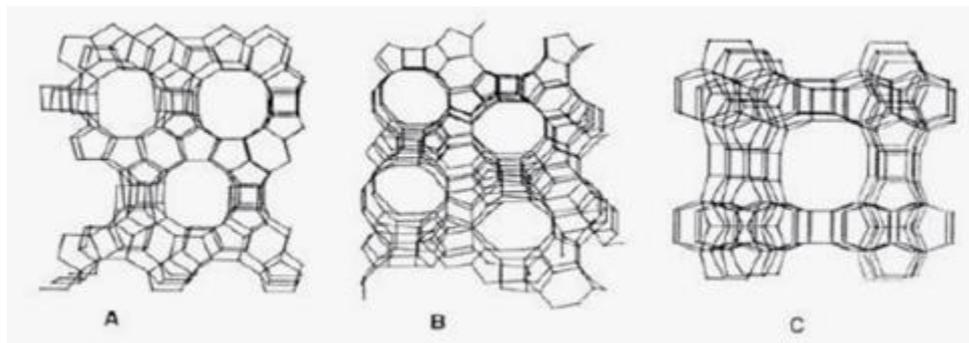


Figura 7- Perspectivas dos polimorfos A, B e C da zeólita beta.(PERGHER *et al.*,2005).

A estrutura zeolítica BEA está definida por uma unidade de construção formada por dois anéis de seis membros (S6R), conectados entre si por uma unidade de construção formada por dois anéis de quatro membros (S4R) e por quatro anéis de cinco membros. Estas unidades de construção se conectam por suas faces pentagonais para formar cadeias ao longo da direção [001]. Finalmente as cadeias estão ligadas através dos ciclos de quatro membros (S4R) para completar um plano estrutural (PACE *et al.* 2000), representado na Figura 8.

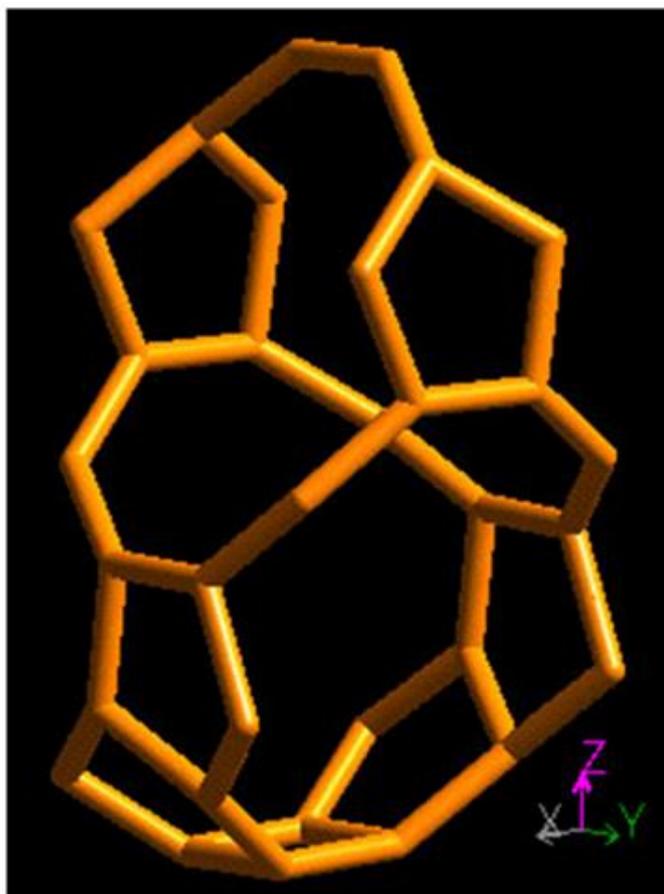


Figura 8- Interseção de canais de rede tipo BEA vista normal ao [001]. IZA, 2016.

E por último, as ligações entre os planos originam a estrutura tridimensional. Esta estrutura consiste no crescimento interconectado de dois polimorfos, A e B, e um polimorfo C derivado da união entre A e B. (SUN *et al.* 2007), como pode ser observado na Figura 9.

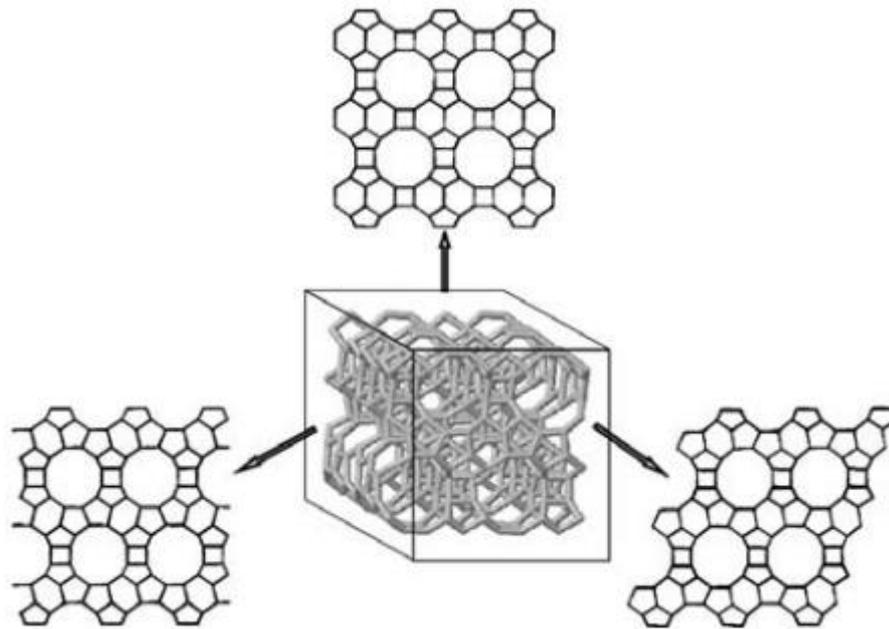


Figura 9 - Estrutura BEA, correspondente à zeólita beta. Adaptado de Linhares (2011) e Sun *et al.* (2007).

A estrutura BEA possui três sistemas de canais: dois deles são ortogonais lineares e perpendiculares à direção [001], sendo sua abertura de aproximadamente $7,7 \times 6,6 \text{ \AA}$. O terceiro sistema de canais é perpendicular à direção [100] são canais tortuosos com uma abertura de $5,6 \times 5,6 \text{ \AA}$, como pode ser visto na Figura 10. (BARCIA *et al.*, 2006; LINARES, 2011) Os três tipos de canais estão formados por anéis de 12 tetraedros e suas dimensões estão apresentadas na Figura 11 (CALDEIRA, 2013).

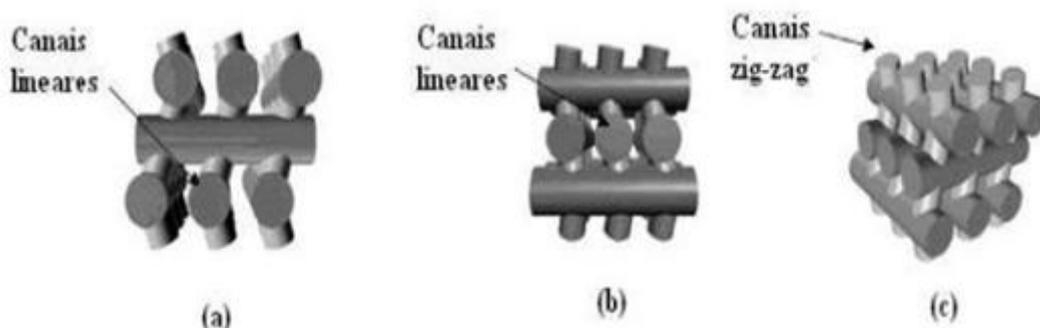


Figura 10- Perspectivas da estrutura da zeólita beta sob diferentes planos. (a) (010), (b) (100) e (c) (001) (BARCIA *et al.*, 2006).

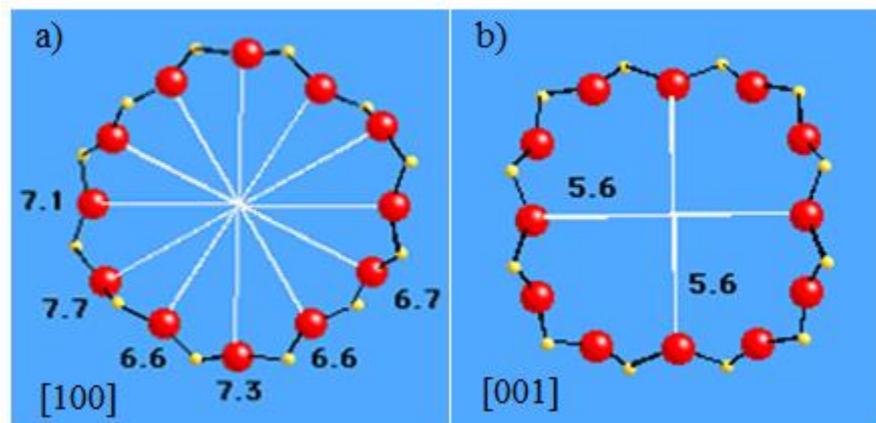


Figura 11 - Anéis de 12 átomos da zeólita beta (BEA) a) Plano (100). b) Plano (001). IZA (2016).

Os polimorfos crescem como lâminas em duas dimensões e as lâminas desenvolvem-se aleatoriamente entre os dois. Uma grande quantidade de falhas de empilhamento é encontrada, porém não diminuem a sua capacidade de adsorção, isto é, não ocorre bloqueio ou diminuição do tamanho de seus poros, uma vez que os poros são interconectados, existe apenas uma alteração em sua tortuosidade (MACEDO, 2007).

Na síntese da zeólita beta se utiliza hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH) como agente direcionador de estrutura como mostra a Figura 12. E geralmente a cristalização se dá entre 75 a 200 °C, com um tempo de síntese que varia entre 40 dias a temperatura mais baixa até 6 dias a 150 °C. Embora a razão Si/Al está compreendida entre 10 e 100, pode-se chegar a obter amostras com razão tão elevada quanto 150, porém se desenvolveram métodos que permitem obter amostras puramente sílicas de zeólita beta. (VAN DER WAAL, *et al.* 1994; CAMBLOR, *et al.* 1997; MATSUKATA *et al.*, 2002).

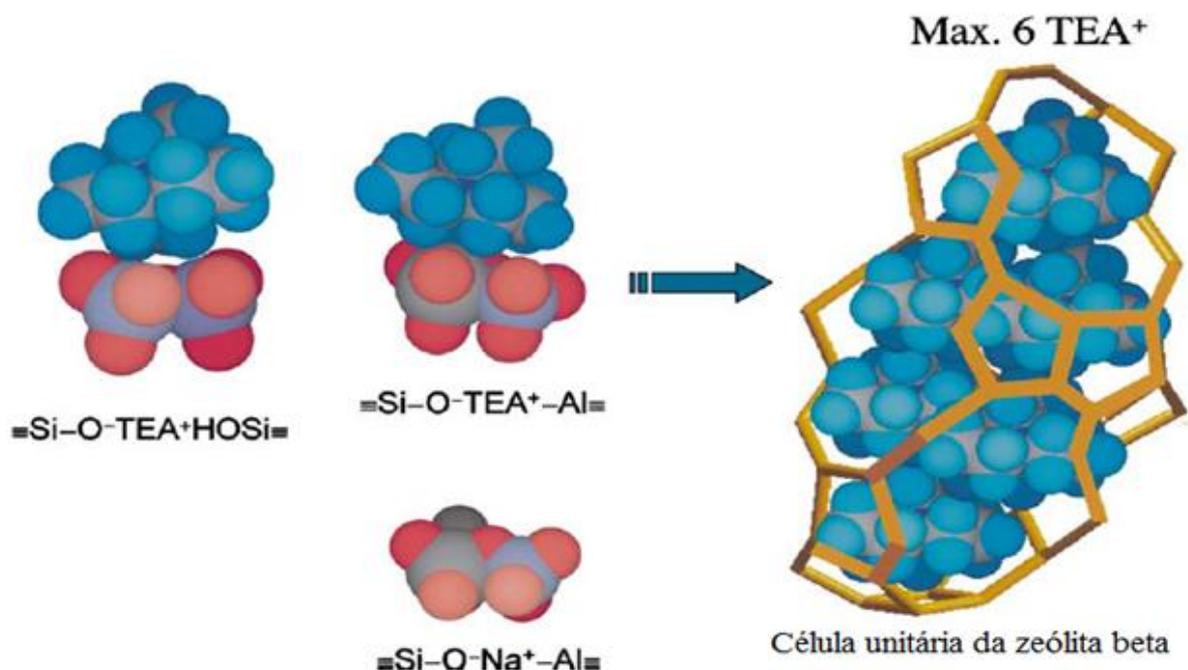


Figura 12 - Modelo de acomodação do TEA⁺ na célula unitária da zeólita beta. (MATSUKATA *et al.*, 2002).

3.4 Materiais Mesoporosos

Visando um maior aproveitamento do petróleo a utilização de zeólitas em processos como os processos envolvendo o chamado óleo de “fundo de barril” e as limitações iniciais encontradas nos materiais zeolíticos até então conhecidos, sendo a zeólita Y com maior diâmetro até o início da década de 50, cerca de 8Å, estimulou a pesquisa em busca do desenvolvimento de novos materiais apresentando diâmetro de poros maiores e acidez semelhante à das zeólitas (KUMARAN *et al.*, 2008, MASCARENHAS *et al.*, 2001).

A preparação do VPI-5 foi relatada em 1989, um aluminofosfato cristalino, microporoso, com poros com diâmetro de 12Å, porém com baixa estabilidade térmica e acidez fraca, impossibilitando sua utilização em craqueamento de petróleo. A cloverita foi sintetizada após seis anos, um galoaluminofosfato com cavidades de 30 Å, muito acima do diâmetro de cavidades conhecido até então (ESTERMAN *et al.*, 1991). Contudo, a existência de quatro grupos hidroxila OH, que se projetam em direção ao centro dos poros, restringiam para 13 Å o diâmetro livre para deslocamento de moléculas, além de sua baixa estabilidade térmica e química, devidas à ligação Ga-O, impossibilitaram sua utilização em processos envolvendo moléculas maiores (MASCARENHAS *et al.*, 2001).

Em 1992, pesquisadores de estruturas inorgânicas da Mobil Corporation visando preparar sólidos apresentando poros grandes descobriram a MCM-41, constituinte da família de peneiras moleculares nomeada de M41S que despertou considerável interesse para a catálise heterogênea e para ciência dos materiais. Caracterizada por uma matriz regular de poros com diâmetro uniforme, na faixa de 2,0 - 10,0 nm (20-100Å) com arranjos bem ordenados, alta área específica e volume de poros, que possibilitava a adsorção e reação de importantes moléculas relativamente grandes presentes em óleos brutos. Contudo, esses materiais apresentam uma estrutura composta basicamente de sílica pura, e por isso possuem limitada utilização para várias aplicações catalíticas, devido à falta de sítios ácidos e capacidade de troca iônica, além de baixa estabilidade térmica, hidrotérmica e mecânica. (CORMA, 1997; VINU *et al.*, 2004, KUMARAN *et al.*, 2008).

Após a descoberta da MCM-41 foi relatada a síntese de uma série de estruturas mesoporosas tais como HMS, SBA-15, KIT, FSM-16, entre outras. Dentre elas a SBA-15, que foi descoberta no final da década de 90 por pesquisadores da Universidade de Santa Bárbara na Califórnia (SENA, 2012).

3.5 SBA-15

A SBA-15 gerou um interesse por possuir um arranjo hexagonal com simetria $p6mm$ bem ordenado, canais de dimensão 2D como ilustrado pela Figura 13, volumes de poros grandes e uniformes com poros de diâmetro na faixa de 46-300Å, elevada área específica e parede de poros mais espessas (31-64Å), conferindo quando comparada aos materiais da família M41S uma maior estabilidade térmica, hidrotérmica e mecânica (ZHAO *et al.*, 1998; KUMARAN *et al.*, 2008; LIN *et al.*, 2011). Porém, assim como na MCM-41 a reatividade fraca apresentada, característica dos grupos silanóis presentes na superfície, inviabilizava sua utilização em reações de catálise ácida, que havia motivado sua pesquisa e o desenvolvimento (SZXZODROWSKI, 2009).

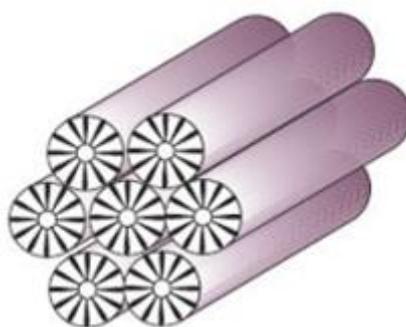


Figura 13- Estrutura hexagonal dos poros da SBA-15 (MASCARENHAS et al., 2001).

A família de sílica mesoporosa SBA-15 despertou interesse dos pesquisadores por causa das suas características tais como adsorção (KATIYAR, 2006), separação (FAN, 2003) e como suporte sólido para síntese de nanoestruturas (HAN, 2000, FILHO, 2011).

A SBA-15 é normalmente sintetizada em meio fortemente ácido, utilizando tetraetilortosilicato (TEOS) como fonte de sílica e copolímero tribloco P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$) como direcionador de estrutura. (ZHAO et al., 1998). A Figura 14 demonstra os mecanismos de obtenção do material mesoporoso.

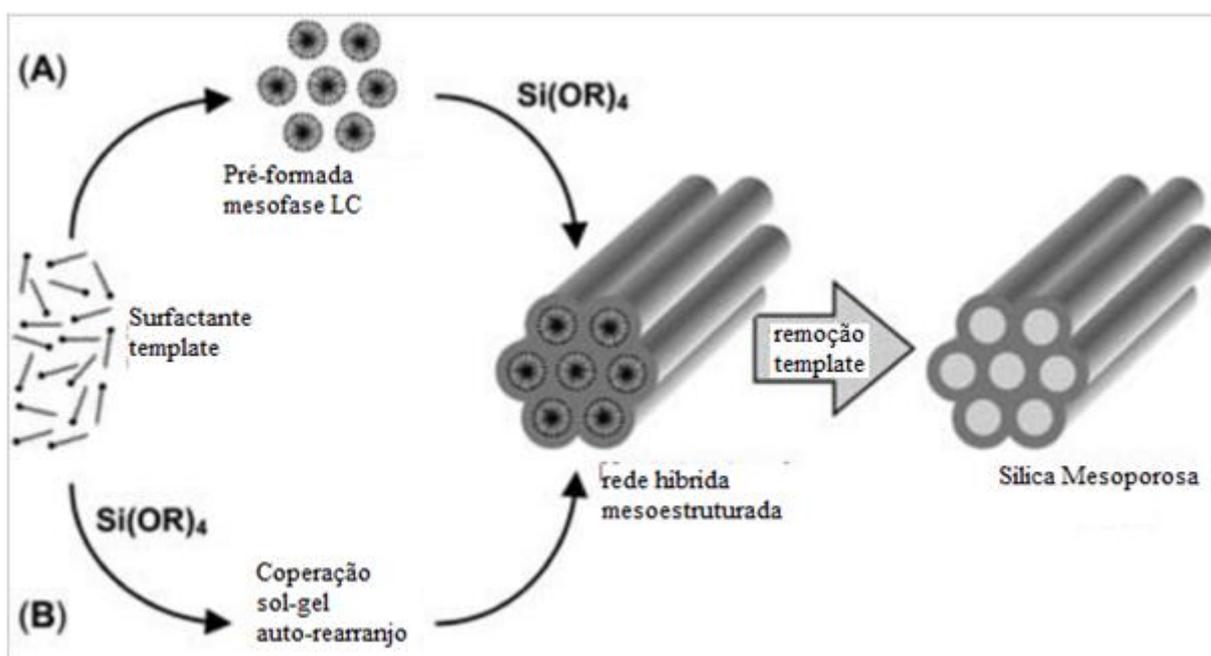


Figura 14- Síntese de componentes mesoporosos na presença de *template* (direcionador de estrutura). A) Líquido-cristal *template* B) Mecanismo de cooperação líquido-cristal (adaptado de SAMIEY et al., 2014).

A calcinação consiste em uma etapa importante no processo de síntese da SBA-15, onde a forma e a curvatura dos poros se formam devido à decomposição térmica do copolímero de blocos realizada. Os microporos nas paredes dos mesoporos da SBA-15 são originados da decomposição da parte óxido de polietileno (PEO) do copolímero enquanto a mesoporosidade é formada pela decomposição da parte óxido polipropileno como apresentado na Figura 15 (MEYNEN et al., 2009).

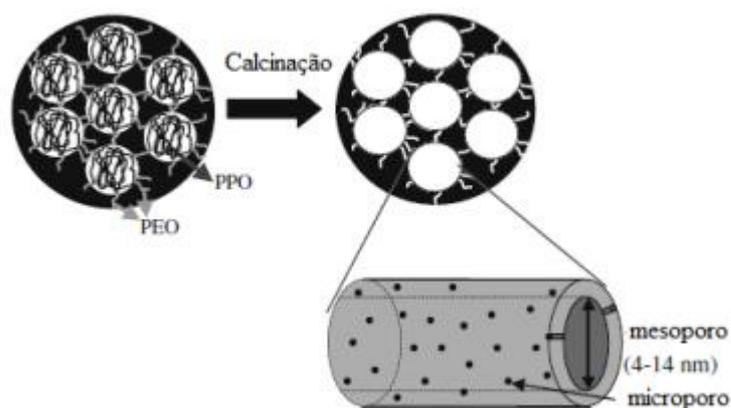


Figura 15 - Esquema representativo da estrutura de SBA-15 antes e após a calcinação (Adaptado de MEYNEN et al., 2009).

A SBA-15 por ser constituída exclusivamente por sílica, são desprovidos de sítios ativos em sua estrutura. A incorporação de heteroátomos faz-se necessária para sua utilização (TAGUSHI et al., 2005). O íon mais utilizado para a incorporação é o Al^{3+} . As abordagens mais comumente utilizadas na síntese de aluminossilicatos mesoporosos são: a síntese direta, onde o precursor do íon metálico é condensado com o precursor da espécie de silício antes da etapa de síntese hidrotérmica, e a impregnação pós-síntese. Os átomos de silício são substituídos isomorficamente na rede pelos correspondentes íon metálicos (VALENTE, 2015).

3.6 Materiais Micro-Mesoporosos

Como mencionado anteriormente, a principal limitação das aplicações dos sólidos microporosos é dada pela difusão de moléculas volumosas em seus microporos e das aplicações dos sólidos mesoporosos é o caráter amorfo de suas paredes. Para as zeólitas microporosas podem-se citar uma série de vantagens e também, algumas desvantagens como esquematizado a seguir (NOTARI, 1996; ON; KALIAGUINE, 2001; GONÇALVES, 2006):

Vantagens:

- Substituição isomórfica;
- Estrutura cristalina bem definida – diversidade de aplicações catalíticas;
- Sítios ativos moderados a forte;
- Alta atividade e especificidade catalítica;
- Aplicações industriais definidas e bem consolidadas.

Desvantagens:

- Diâmetro de poros máximo em torno de 0,75 nm (CEJKA, 2005). Não podem ser aplicadas a reações que envolvem moléculas de grande diâmetro cinético;
- Alta resistência à transferência de massa;

- Síntese a altas temperaturas.

De maneira semelhante, para as peneiras moleculares mesoporosas tem-se (NOTARI, 1996; ON; KALIAGUINE, 2001; GONÇALVES, 2006):

Vantagens:

- Substituição isomórfica;
- Diâmetro de poros ajustável (>1,5 nm);
- Grande volume de poros e área superficial específica;
- Síntese em temperaturas moderadas;
- Aplicações catalíticas para moléculas com grande diâmetro cinético;
- Baixa resistência à transferência de massa.

Desvantagens:

- Baixa atividade e especificidade catalítica;
- Sítios catalíticos ácidos de força fraca ou moderada;
- Baixa estabilidade térmica e hidrotérmica;
- Estabilidade estrutural depende do método de síntese.

Uma possibilidade para contornar estas limitações e se beneficiar das vantagens de cada tipo de peneira seria dispor de um material que possua um diâmetro de poros ordenados como o dos materiais mesoporosos e atividade e estabilidade semelhante à das zeólitas microporosas. Um material ideal possuindo essas características deveria ser constituído por uma fase cristalina mesoestruturada. Muitos trabalhos utilizando diferentes metodologias na literatura a partir de 1996 exploram a síntese destes materiais. Uma série de estruturas tem sido combinada na tentativa de obtenção de materiais mais eficientes cataliticamente. (NOTARI, 1996; ON; KALIAGUINE, 2001).

Alguns exemplos relevantes relatados na literatura destes materiais híbridos consistem em sólidos com formação de arranjo mesoporoso da família M41S com zeólitas microporosas do tipo FAU (KLOESTRA et al. 1996), MFI (HUANG et al. 2000; GARCIA et al. 2005; SERRANO et al. 2009; COSTA et al. 2011; SERRANO et al. 2011) e BEA (GUO et al. 2001; ZHANG et al. 2008; CALDEIRA, 2013).

Ogura et al. (2007; 2011) desenvolveram estruturas cristalinas compostas por micro e mesoporos a partir do transporte pela fase vapor da estrutura mesoporosa Al-SBA-15 preenchida com carbono. Neste trabalho, este método será utilizado.

3.7 Conversão de gel seco

As zeólitas foram sintetizados pela primeira vez em 1862 e desde então, vários métodos foram desenvolvidos para sintetizar zeólitas e peneiras moleculares tipo zeólita, em que a síntese hidrotérmica é quase uma via exclusiva. Em 1990, Xu *et al.* informou que um gel de aluminossilicato seco poderia ser transformado em MFI por assistência com vapores de água e amins voláteis, que é chamado de conversão de gel seco (DGC : *Dry-gel conversion*).

Desde então, o método DGC tem sido amplamente utilizado para sintetizar cristais e membranas microporosas com novas composições e estruturas (HU et al.,2008).

Novos métodos de cristalização foram desenvolvidos para reduzir o consumo de agentes direcionadores de estrutura empregados e para preparar zeólitos em formas convenientes, como membranas. O novo método de cristalização, a técnica de conversão de gel seco, é útil para a síntese de BEA com relações molares $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ variando de 30 a infinito. Neste método, o BEA foi cristalizado a partir de géis secos contendo hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH) como agente de direcionador de estrutura. (RAO et al., 1998).

As vantagens da rota DGC consistem na separação física de gel seco com água para aumentar o rendimento de produtos sólidos, a redução da quantidade de direcionador orgânico para diminuir o custo e a poluição, a variação da transferência de massa durante a cristalização para limitar o tamanho do cristal e para aumentar a atividade catalítica.(HU et al., 2008). Outras vantagens em relação ao método de cristalização hidrotérmica são a preparação de zeólitas em formas convenientes, tais como membranas; possível desenvolvimento de novas estruturas e redução de limitações nas composições químicas. (RAO et al., 1998).

O método de conversão de gel seco (DGC) é um dos métodos de síntese de zeólitas e se divide em dois métodos distintos: o método de transporte de fase de vapor VPT (*vapor phase transport*) ou o método de conversão assistida por vapor SAC (*steam-assisted conversion*). O método VPT é realizado utilizando gel seco não tendo contado com o SDA (agente direcionador de estrutura) e SDA de fase líquida ou mistura de água e SDA, que se vaporiza em uma autoclave hermeticamente fechada e induz a transformação. O método SAC também é realizado com gel seco e líquido, mas são de diferentes tipos. Aqui, o gel seco contém SDAs e o líquido no fundo da autoclave consiste apenas na água, como apresentado na Figura 16. (KANG *et al.*, 2004).

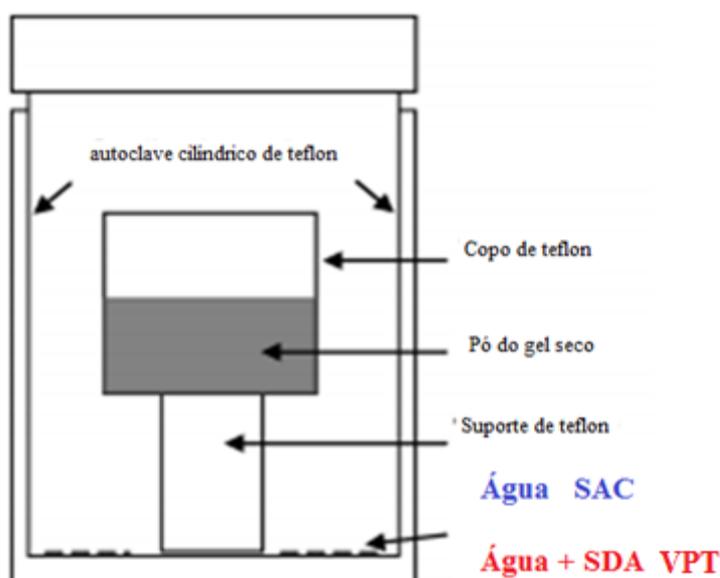


Figura 16 - Esquema das autoclaves usadas no método DGC (Adaptado de CHEN et al., 2009).

Matsukata et al. (1999) investigaram o método de síntese de zeólitas chamada conversão com gel seco. Apresentando a vantagem para a síntese de zeólitas mesoporosas

de que a nucleação das zeólitas ocorre sobre a superfície de materiais mesoporosos usando estes aluminossilicatos como fonte de sílica para a formação das zeólitas. Utilizando o método de transporte da fase de vapor, uma zeólita mesoporosa pode ser facilmente obtida sem a necessidade da mistura física dos componentes (OGURA et al., 2005).

O uso de sólidos mesoporosos pré-formados como materiais de partida podem ser empregados na síntese seca, pois suas paredes amorfas podem ser revestidas com o gel para a síntese de ZSM-5 ou convertidas em material cristalino por rearranjo pós-tratamento com o direcionador de estrutura apropriado (procedimento de zeolitização). Kloestra et al. (1997) foram os primeiros a reportar a formação de tectosilicatos / MCM-41 com alta atividade catalítica. A nucleação heterogênea de ZSM-5 embrionária na superfície do Al-MCM-41 calcinado foi obtida através da troca de prótons com cátions TPA⁺ (HABIB et al., 2006).

On e Kaliguine (2001) utilizaram Al-SBA-15 mesoporoso impregnado com hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH), que foi subsequentemente recristalizado a 130 ° C na presença de pequenas quantidades de água, para a síntese da ZSM-5. A difração de raios X e as medidas de sorção de nitrogênio indicaram a presença da estrutura ZSM-5 e mesoporos nos materiais compósitos obtidos. (CAMPOS et al., 2006).

Ogura et al. (2005) sintetizaram a zeólita ZSM-5 com mesoporosidade por meio do transporte pela fase vapor e utilizando a Al-SBA-15 como fonte de sílica. Após a síntese da SBA-15 e a incorporação do alumínio pós-síntese, seguindo o procedimento para obtenção de CMK-3, sacarose foi adicionada nos mesoporos da peneira molecular. Após a carbonização, o VPT foi realizado e foi possível observar a formação da zeólita ZSM-5 com atividade similar à comercializada. Como mostra a Figura 17 caso a etapa de carbonização – inserção de carbono no interior dos poros não seja realizada, há o colapso do material poroso.

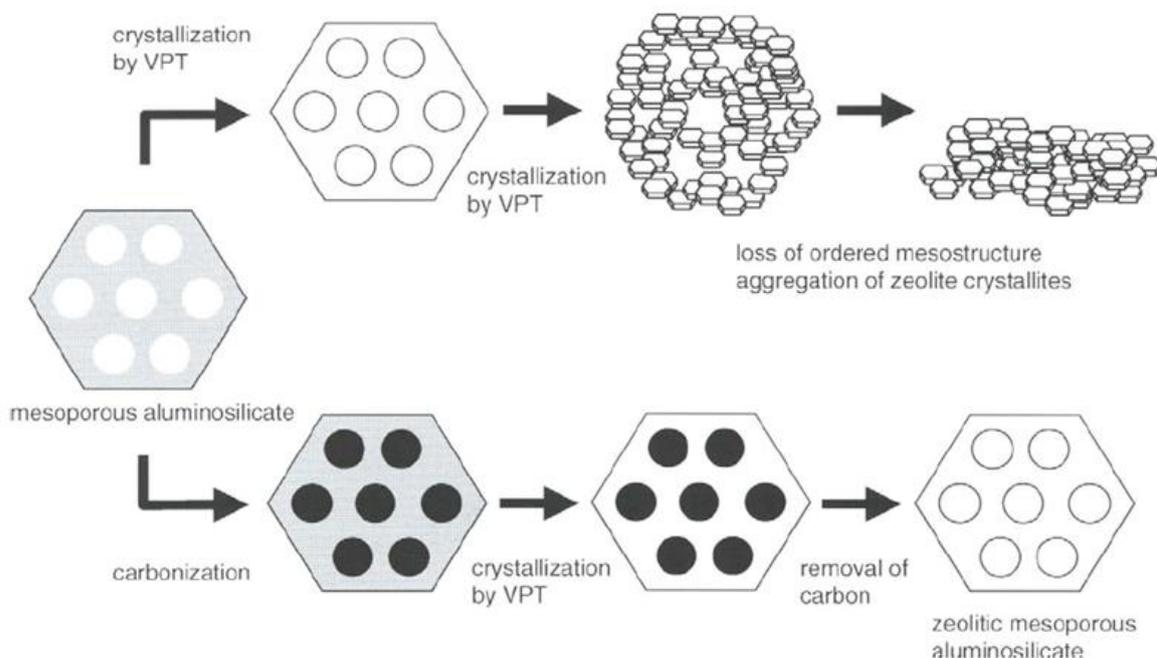


Figura 17 - Cristalização seletiva de material mesoporoso em zeólita (OGURA et al., 2005).

3.8 Carbonização

A maioria das aplicações estudadas para a carbonização envolvem o uso de uma estrutura de peneira molecular como molde para a síntese de carbonos mesoporosos, onde a estrutura mesoporosa é impregnada com uma fonte de carbono e presença de ácido diluído, após a pirólise, a estrutura de sílica é removida por dissolução em solução e é formado o carbono mesoporoso. A réplica da SBA-15 é chamada de CMK-3, por exemplo (JOO *et al.*, 2001; HE *et al.*, 2009; RYOO *et al.*, 1999; JUN *et al.*, 2000).

O método de carbonização utilizando sacarose e ácido sulfúrico foi estudado por Ryo *et al.* (1999) e concluíram ser apropriado devido à fácil e uniforme infiltração de carbono no interior da sílica mesoporosa.

A quantidade ideal de sacarose e ácido sulfúrico para a impregnação da sílica mesoporosa foi analisada por Joo *et al.* (2001) para a formação do carbono mesoporoso CMK-1. Concluíram que uma rígida estrutura de carbono é formada quando a impregnação é realizada em uma única etapa; que a inserção de sacarose apresenta um melhor rendimento quando realizada em etapas; o ácido sulfúrico possui a função inicial de conversão da sacarose em uma substância menos hidrofílica para que seja capaz de entrar nos poros da sílica durante a evaporação do solvente no processo de secagem; a quantidade de ácido sulfúrico é um importante fator para o controle de formação de carbono no interior dos poros, uma vez que se a quantidade ótima for excedida poderá ocorrer a rápida decomposição e polimerização da sacarose, dificultando o acesso do precursor aos poros da estrutura mesoporosa (VALENTE, 2015).

Diversas fontes de carbono (sacarose, piche e propileno) foram analisadas por Parmentier *et al.* (2004) por meio da síntese de carbonos mesoporos por diferentes rotas de infiltração e observaram que o *template* de sílica utilizado exerce grande influência sobre a morfologia dos poros, uma vez que a réplica de carbono apresenta poros com a forma da matriz utilizada. Cada precursor tem seu próprio teor máximo de carbono que deve ser infiltrado em cada impregnação e forte influência estrutural devido a sua natureza. Foi observada a presença de uma microporidade adicional quando a sacarose é utilizada.

O direcionador de estrutura orgânico foi utilizado como fonte de carbono na síntese da SBA-15 por Kim *et al.* (2004). Antes da calcinação para a retirada do Plurônico (P123) foi realizada a pirólise do material tendo a solução de ácido sulfúrico como catalisador. Apesar do P123 ter sido convertido satisfatoriamente a carbono, sua quantidade não foi suficiente para preencher todo o interior do poro da estrutura mesoporosa, formando apenas um preenchimento parcial próximo das paredes, conforme ilustrado na Figura 18.

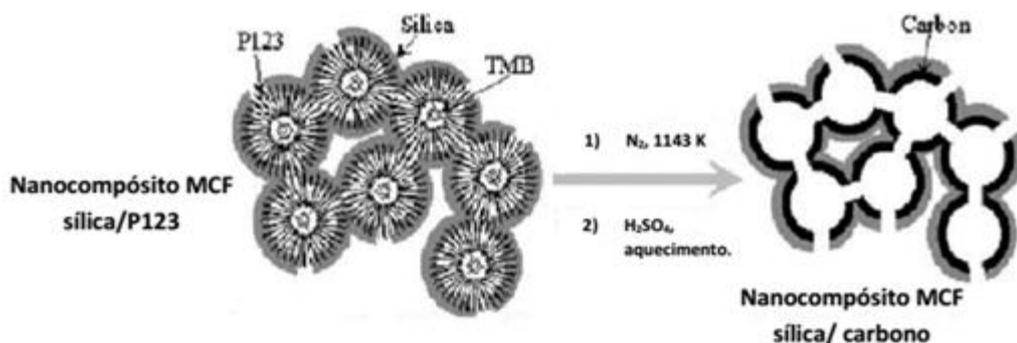


Figura 18 - Diagrama de síntese direta de materiais de carbono a partir da carbonização do *template* orgânico. Adaptado de (KIM et al., 2004)

Vinu *et al.*(2007) investigou a alteração da razão mássica sacarose/sílica nos parâmetros estruturais do carbono mesoporoso CMK-3, utilizando a SBA-15 como molde. Foram preparadas amostras com diferentes proporções sacarose/sílica e concluiu-se que a razão de 1,25 é a melhor condição para preparar o carbono com os mesoporos bem ordenados e com bons parâmetros texturais e estreita distribuição de poros.

Para evitar o colapso da estrutura devido à força de crescimento dos cristais da zeólita a carbonização deve preencher integralmente os poros da Al-SBA-15, protegendo os mesoporos e os deixando intactos após o DGC (VALENTE, 2015). Ogura et al. (2007) observaram que o carbono funciona não só como material de preenchimento para manter a estrutura mesoporosa, mas também como um controlador de difusão para ajustar a velocidade de formação da unidade zeolítica, a Figura 19 apresenta um esquema da carbonização no processo DGC.

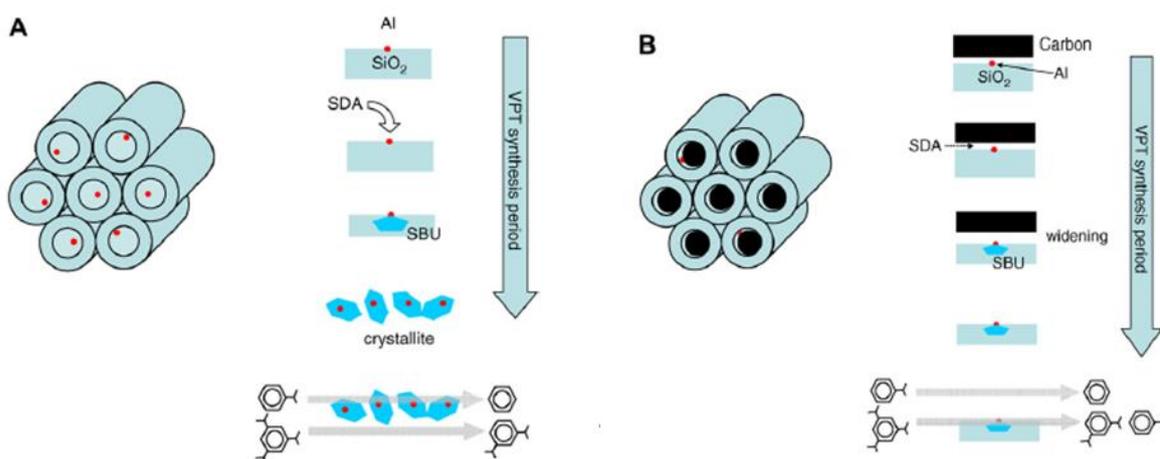


Figura 19- Síntese de compósito microposo/ mesoporoso pelo método VPT. (A) Sem preenchimento com carbono (B) Com preenchimento com carbono (OGURA et al., 2007).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente, realizou-se a síntese hidrotérmica de zeólita beta baseada no procedimento reportado por Wadlinger *et al* (1968) e seguindo o procedimento de Matsukata *et al* (2001 e 2002) foram sintetizadas três amostras de zeólita beta por SAC (steam-assisted conversion) utilizando tempos diferentes de tratamento térmico. Foi estudado a síntese da SBA-15 variando a quantidade de água do gel de síntese em quatro diferentes composições. A partir deste estudo, escolheu-se a composição com os melhores resultados de volume de mesoporos obtidos a curto prazo. Foram preparadas doze séries da composição de SBA-15 escolhida e submetidas a três diferentes métodos de carbonização (C1, C2 e C3), duas formas de aluminização e três diferentes tempos de cristalização para síntese seca da zeólita beta.

As informações dos reagentes utilizados para as sínteses das amostras são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2- Informações dos reagentes utilizados na síntese das amostras.

Nome	Fabricante
Hidróxido de Sódio	Vetec
Sulfato de Alumínio	Vetec
Aluminato do Sódio	Sigma-Aldrich
TEAOH – Hidróxido de tetraetilamônio 20%	Sigma-Aldrich
Sílica Coloidal Ludox HS40	Sigma-Aldrich
Ácido Sulfúrico	Vetec
Tetraetil ortosilicato – TEOS	Sigma-Aldrich
PLURONIC-P123	Sigma-Aldrich
Sacarose	Vetec
Cloreto de Alumínio	Vetec
Cloreto de Amônio	Vetec

4.1 Síntese da Zeólita Beta

4.1.1 Síntese hidrotérmica

A síntese hidrotérmica da zeólita beta foi baseada no procedimento de Wadlinger *et al* (1968), como esquematizado na Figura 20 e apresentando composição molar igual a: 25 SiO₂: 1,0 Al₂O₃: 1,5 Na₂O: 4,5 TEOH: 240 H₂O e recebeu a nomenclatura de amostra BETA.

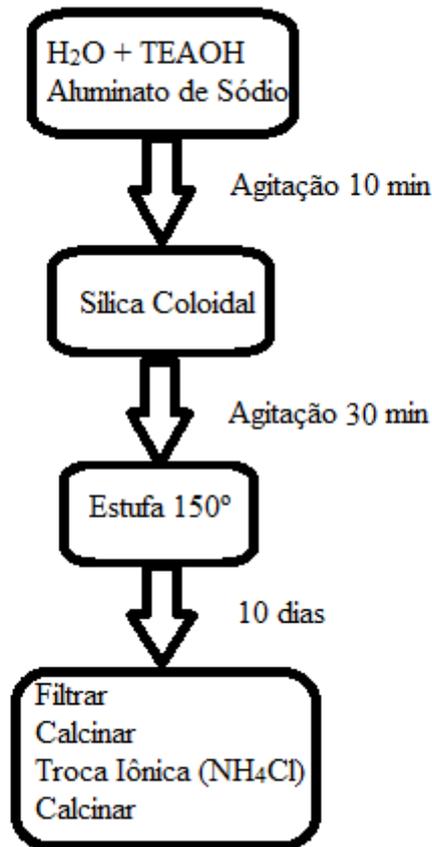


Figura 20- Esquema de preparação do gel de síntese de zeólita beta

4.1.2 Síntese Seca

A síntese seca da zeólita beta por SAC (*steam-assisted conversion*) foi baseada no procedimento de Matsukata et al (2001 e 2002), como esquematizado na Figura 21 e apresentando composição molar igual a: 60 SiO₂ : 1,0 Al₂O₃ : 3,16 Na₂O : 30,3 TEAOH, foram separadas em três porções de zeólita beta e submetidas a tempos diferentes de tratamento térmico (15h, 24h e 48h) e foram denominadas BETA-SAC-H, onde H representa o número de horas do tratamento térmico.

Para síntese seca utilizou-se os autoclaves da Figura 22, que consistem em uma tampa de Teflon que recebe o gel seco na parte superior e foi colocada dentro do recipiente de Teflon com 50 mL de água no fundo para assistir na conversão. Posteriormente o frasco de Teflon foi tampado e colocado dentro do autoclave de aço inox e levado para a estufa. As autoclaves foram retiradas da estufa de acordo com o tempo de cristalização estipulado, as autoclaves foram resfriadas e o sólido recuperado por filtração a vácuo e colocado em estufa a 100°C para secagem. Após esse procedimento, a amostra seguia para etapa de calcinação e troca iônica.

As planilhas de síntese utilizadas para o cálculo das massas dos reagentes utilizados se encontram no apêndice A.

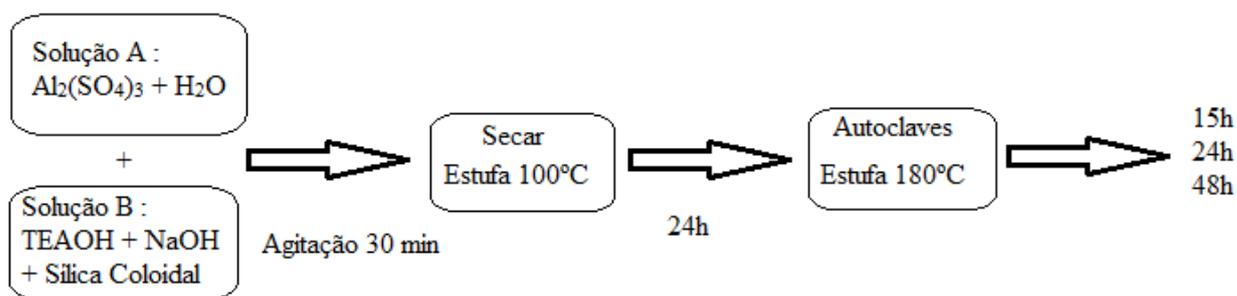


Figura 21 - Esquema de Síntese da zeólita beta SAC.



Figura 22 - Autoclave e taça de teflon utilizados na síntese seca.

4.2 Síntese da SBA-15

A síntese da SBA-15 foi realizada segundo o procedimento de Zhao *et al.* (1998) representado na Figura 23, variando a quantidade de água do gel de síntese em quatro diferentes composições como apresentado na Tabela 3. A partir deste estudo, escolheu-se a composição com os melhores resultados obtidos a curto prazo, a amostra SBA-15 C e foram preparadas doze bateladas desta composição de SBA-15.

Tabela 3- Composição molar dos géis de síntese de SBA-15.

Nome da Amostra	Composição molar do gel
SBA-15 A	60 SiO ₂ : 1,0 P123 : 172,5 H ₂ SO ₄ : 9000 H ₂ O
SBA-15 B	60 SiO ₂ : 1,0 P123 : 172,5 H ₂ SO ₄ : 6000 H ₂ O
SBA-15 C	60 SiO ₂ : 1,0 P123 : 172,5 H ₂ SO ₄ : 4500 H ₂ O
SBA-15 D	60 SiO ₂ : 1,0 P123 : 172,5 H ₂ SO ₄ : 3000 H ₂ O

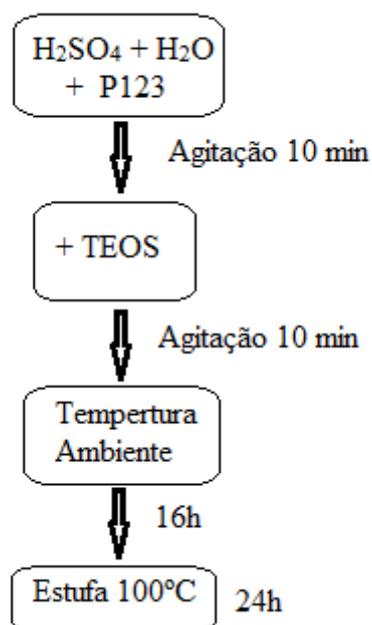


Figura 23 - Esquema de Síntese da SBA-15.

O gel obtido foi transferido para autoclaves de aço inox com revestimento interno de Teflon como o modelo da Figura 24, que foram colocados em uma estufa a 100°C para cristalização hidrotérmica. As autoclaves foram retiradas da estufa de acordo com o tempo de cristalização estipulado de 24h, as autoclaves foram resfriadas e o sólido recuperado por filtração a vácuo e colocado em estufa a 100°C para secagem.

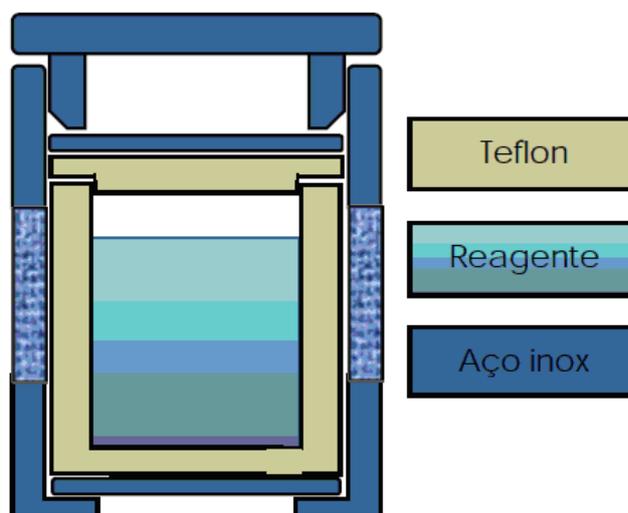


Figura 24 - Modelo de autoclave utilizado na Síntese da SBA-15. (SILVA, 2008).

4.3 Carbonização

Baseado no trabalho anterior do mesmo laboratório de Valente em 2015, que utilizou SBA-15 e síntese seca foi proposta a utilização de diferentes métodos de carbonização para a realização deste trabalho.

Foram realizados três métodos de carbonização sendo denominados C1, C2 e C3. Cada amostra após passar por determinado método de carbonização recebeu o código do método em sua nomenclatura, como exemplo SBA-15-C2.

O método 1 (C1) foi realizado o procedimento de Joo *et al.* 2001 que é dividido em três etapas: a primeira e segunda são etapas de impregnação com sacarose e a terceira etapa de pirólise do material após as etapas anteriores. Na primeira etapa, a cada 1 grama de SBA-15 foi adicionada uma solução contendo 1,25g de sacarose, 0,14g de ácido sulfúrico e 5,00g de água e foi colocada para secar a 100°C por 6 horas e depois, aumentou-se a temperatura para 160°C por mais 6 horas. Na segunda etapa, à mistura da primeira etapa foi adicionada uma solução contendo 0,8g de sacarose, 0,09g de ácido sulfúrico e 5g de água por grama de SBA-15 utilizada inicialmente e passando pelo mesmo processo de aquecimento da primeira etapa. Na terceira etapa ocorreu a pirólise, o material resultante das etapas anteriores já com uma coloração escura, foi submetido a 900°C por 6 horas sob fluxo de aproximadamente 0,02L/g.min de nitrogênio e com taxa de aquecimento de aproximadamente 2°C/min. As amostras de SBA-15 submetidas ao método de carbonização C1 passaram anteriormente pelo processo de calcinação.

Um resumo das condições do método 1 de carbonização é apresentado na Tabela 4.

Tabela 4 - Etapas da Carbonização C1 por grama de SBA-15.

C1	1ª Etapa	2ª Etapa	3ª Etapa
Fonte de C	1,25 g (Sacarose)	0,8 g (Sacarose)	-
H ₂ SO ₄	0,17g	0,09 g	-
Água	5,0 g	5,0 g	-
Temperatura	100° C/ 160°C	100° C/ 160°C	900°C
Tempo	6 h/ 6h	6 h/ 6h	6 h

O método 2 (C2) foi realizado o procedimento de Kim *et al.*(2004) que utiliza o próprio direcionador de estrutura como fonte de carbono. Também é dividido em três etapas: a primeira etapa de adição de ácido sulfúrico e água, a segunda apenas de aquecimento e a terceira etapa de pirólise do material após as etapas anteriores. Na primeira etapa, a cada 1 grama de SBA-15 foi adicionada uma solução contendo 0,08mL de ácido sulfúrico e 4,0mL de água e foi colocada para secar a 100°C por 12 horas, na segunda etapa aumentou-se a temperatura para 160°C por mais 12 horas. Na terceira etapa ocorreu a pirólise do material resultante das etapas anteriores já com uma coloração escura, foi submetido a 900°C por 6 horas sob fluxo de aproximadamente 0,02L/g.min de nitrogênio e com taxa de aquecimento de aproximadamente 2°C/min.

Um resumo das condições do método 2 de carbonização é apresentado na Tabela 5.

Tabela 5- Etapas da Carbonização C2 por grama de SBA-15.

C2	1ª Etapa	2ª Etapa	3ª Etapa
Fonte de C	Direcionador de estrutura (P123)	-	-
H ₂ SO ₄	0,08 mL	-	-
Água	4,0 mL	-	-
Temperatura	100° C	160°C	900°C
Tempo	12 h	12 h	6 h

Uma desvantagem apresentada no método C2 reportado por Kim *et al.* (2004), foi que apesar do P123 ter sido convertido satisfatoriamente a carbono, sua quantidade não foi suficiente para preencher todo o interior do poro da estrutura mesoporosa, formando apenas um preenchimento parcial próximo das paredes. Prevendo minimizar esse efeito foi proposto por esse trabalho o método 3 de carbonização que realiza uma junção dos dois métodos anteriores.

O método 3 (C3) utiliza o próprio direcionador de estrutura como fonte de carbono na primeira etapa com adição de ácido sulfúrico e água. Na segunda etapa consiste na impregnação com sacarose e a terceira etapa de pirólise do material após as etapas anteriores. Na primeira etapa, a cada 1 grama de SBA-15 foi adicionada uma solução contendo 0,08 mL de ácido sulfúrico e 4,0 mL de água e foi colocada para secar a 100°C por 6 horas e depois, aumentou-se a temperatura para 160°C por mais 6 horas. Na segunda etapa, à mistura da primeira etapa foi adicionada uma solução contendo 0,8g de sacarose, 0,09g de ácido sulfúrico e 5g de água por grama de SBA-15 utilizada inicialmente e passando pelo mesmo processo de aquecimento da primeira etapa. Na terceira etapa ocorreu a pirólise, o material resultante das etapas anteriores já com uma coloração escura, foi submetido a 900°C por 6 horas sob fluxo de aproximadamente 0,02L/g.min de nitrogênio e com taxa de aquecimento de aproximadamente 2°C/min.

Um resumo das condições do método 3 de carbonização é apresentado na Tabela 6.

Tabela 6 -Etapas da Carbonização C3 por grama de SBA-15.

C3	1ª Etapa	2ª Etapa	3ª Etapa
Fonte de C	Direcionador de Estrutura (P123)	0,8 g (Sacarose)	-
H ₂ SO ₄	0,08 mL	0,09 g	-
Água	4,0 mL	5,0 g	-
Temperatura	100° C/ 160°C	100° C/ 160°C	900°C
Tempo	6 h/ 6h	6 h/ 6h	6 h

4.4 Aluminização

Um vez utilizando as amostras de SBA-15 ainda com o direcionador de estrutura, impossibilitando a calcinação prévia, foram estudados duas formas de aluminização das amostras.

A primeira forma foi a utilização da SBA-15 para a síntese da zeólita beta por SAC sem prévia aluminização, adicionando o alumínio na forma de sulfato de alumínio como no esquema da Figura 22, com a substituição da Sílica coloidal pela SBA-15 como fonte de silício. As amostras de zeólita beta sintetizadas por SAC desta forma receberam a denominação B-Si-CX, onde X é o método de carbonização utilizado e o Si pelo material mesoporoso ser a fonte de silício para a síntese SAC.

A segunda forma foi a realização da aluminização anteriormente a síntese SAC por meio do procedimento de Ogura et al, (2007). Para o método C1 a cada 1g SBA-15 foram adicionados 0,074g $AlCl_3$ em água e a mistura foi agitada a 60 °C até secagem e posterior calcinação. Para os métodos C2 e C3 foi realizada uma adaptação ao procedimento anterior, para cada 1g SBA-15 foram adicionados 0,081g $AlCl_3$ em água e a mistura foi agitada a 60 °C até secagem e posteriormente levada a estufa a 100°C por 24h. As amostras de zeólita beta sintetizadas por SAC desta forma receberam a denominação B-Al-Si-CX, onde X é o método de carbonização utilizado e o Al-Si pelo material mesoporoso ser a fonte de silício e alumínio para a síntese SAC.

4.5 Síntese Seca da Zeólita Beta

Foram realizadas as sínteses da zeólita beta por SAC como o esquema da Figura 25, utilizando os materiais mesoporosos SBA-15 e Al-SBA-15 com os diferentes métodos de carbonização. Cada amostra foi separada em três partes e submetidas a diferentes tempos de cristalização (24h, 48h e 72h) e cada amostra recebeu o número de dias que esteve sobre aquecimento no autoclave em sua nomenclatura. As amostras geradas são apresentadas na Tabela 7.

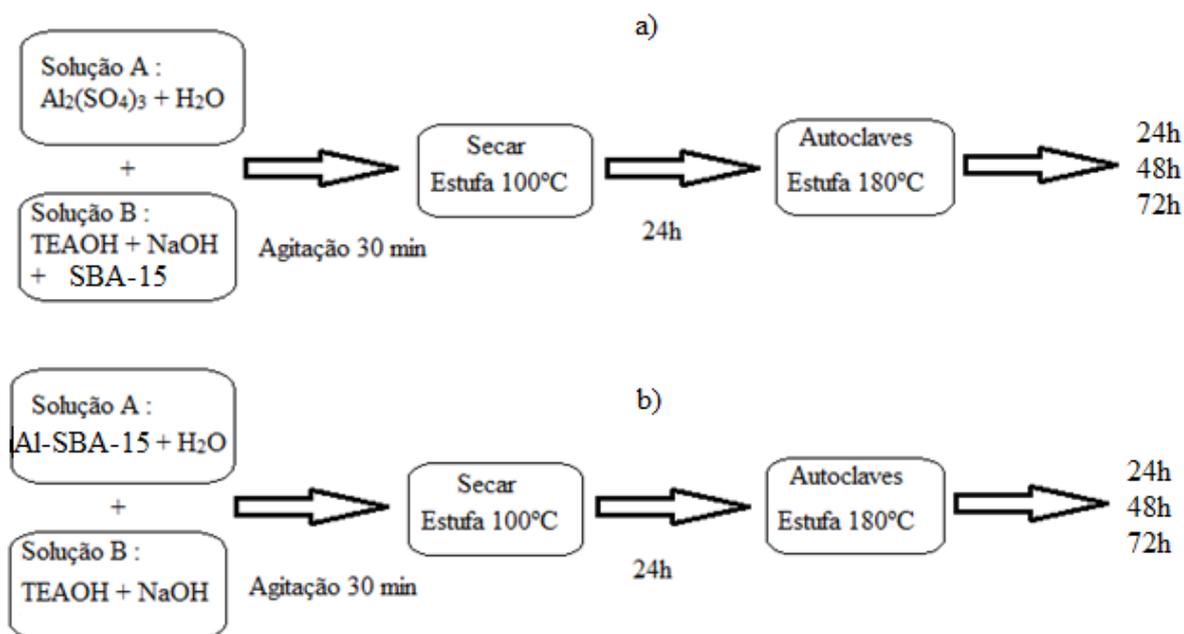


Figura 25- Esquema de Síntese da zeólita beta SAC. a) com SBA-15 como precursor. b) com Al-SBA-15 como precursor.

Tabela 7- Amostras sintetizadas por SAC a partir da SBA-15.

Precursor da SAC	Método de Carbonização	Tempo de Cristalização (h)	Nome da Amostra
SBA-15 (Si)	C1	24	B-Si-C1-24
		48	B-Si-C1-48
		72	B-Si-C1-72
	C2	24	B-Si-C2-24
		48	B-Si-C2-48
		72	B-Si-C2-72
	C3	24	B-Si-C3-24
		48	B-Si-C3-48
		72	B-Si-C3-72
Al-SBA-15 (Al-Si)	C1	24	B-Al-Si-C1-24
		48	B-Al-Si-C1-48
		72	B-Al-Si-C1-72
	C2	24	B-Al-Si-C2-24
		48	B-Al-Si-C2-48
		72	B-Al-Si-C2-72
	C3	24	B-Al-Si-C3-24
		48	B-Al-Si-C3-48
		72	B-Al-Si-C3-72

4.6 Calcinação

Para a eliminação do direcionador de estrutura orgânico e do carbono preenchendo os poros das amostras, todas elas foram calcinadas após a etapa de síntese ser concluída, a 540°C por 8 horas. O equipamento utilizado foi uma mufla microprocessada Quimis – Q318M. A Figura 26 mostra as condições de calcinação utilizada para todas as amostras sintetizadas.

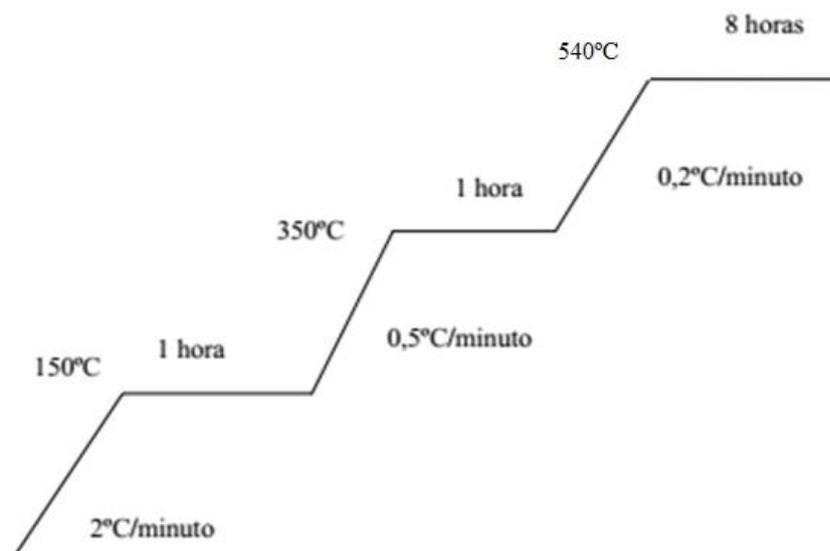


Figura 26 - Rampa de aquecimento utilizada durante processo de calcinação.

4.7 Troca Iônica

Após a síntese das zeólitas foi realizada a troca iônica das amostras para substituir os cátions de compensação Na^+ presentes na estrutura da amostra por amônio (NH_4^+) presentes em solução e assim gerando os sítios ácidos após a calcinação como apresentado na Figura 27.

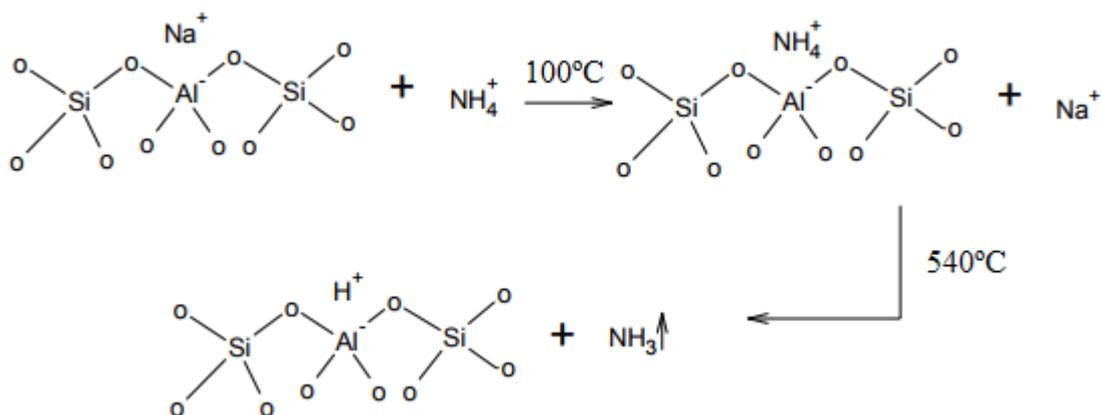


Figura 27 - Estrutura de sítios ácidos formados com a troca iônica. Adaptado de (MELO, 2010).

As amostras foram colocadas com uma solução aquosa de cloreto de amônio (NH_4Cl), contendo 5% de sólidos e com razão de cátion amônio por alumínio (NH_4^+/Al) igual a 10, durante 2 horas a 100°C sob refluxo. As amostras foram recuperadas por filtração após a troca iônica, lavadas com água deionizada e levadas a estufa à temperatura de 100°C por 24 horas para secagem. Em seguida, as amostras foram novamente submetidas à calcinação.

4.8 Caracterização

Para caracterização das amostras produzidas nesse trabalho foram utilizadas as técnicas de difração de raios X (DRX), isotermas de adsorção e dessorção de N₂, Ressonância Magnética Nuclear (RMN), espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

4.8.1 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X foi utilizada para caracterização das amostras sintetizadas, com o intuito de verificar se estas continham apenas a estrutura desejada. O difratograma de raios-X de peneiras moleculares microporosas é adquirido geralmente na faixa de 2 θ de 5 a 40 graus. Nesta faixa ocorrem os picos mais intensos e característicos das estruturas das peneiras moleculares. Os picos em valores de 2 θ maiores que 40 graus, são pouco intensos, e, dependendo do nível de cristalinidade, podem não serem observados. Portanto, para as análises de rotina de identificação de peneiras moleculares por difração de raios X, a faixa de varredura pode ser limitada (SZOSTAK, 1989).

Para o fenômeno da difração de raios-X há alguns métodos de identificação de sólidos desenvolvidos, sendo o Método do Pó o mais utilizado. Este método é aplicado para materiais difíceis de preparar a partir de monocristais. O método consiste basicamente em uniformizar a amostra de modo a torná-la um pó fino e homogêneo. Quando esse pó é colocado no porta amostra do equipamento um grande número de pequenos cristalitos é orientado em todas as direções possíveis. Dessa forma, quando um feixe de raios-X atravessa o material analisado, todo o conjunto torna-se susceptível e a condição de Bragg para reflexão de cada possível distância interplanar é então obedecida (SKOOG e LEARY, 1992).

Os difratogramas de raios X das amostras foram obtidos em um difratômetro de raios X Rigaku Miniflex II utilizando a radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) dotado de filtro de Ni, operando a 30 kV e 15 mA. A varredura foi realizada de 4 a 50° (2 θ) com intervalos de 0,02° e tempo de aquisição de 2 segundos para as amostras de zeólita beta e para as amostras de SBA-15 a varredura foi realizada de 1 a 10° (2 θ) com intervalos de 0,02° e tempo de aquisição de 2 segundos. As análises realizadas neste trabalho tiveram critério comparativo dos picos característicos das referidas estruturas conforme a Figura 28 para SBA-15 e a Figura 29 para a zeólita beta.

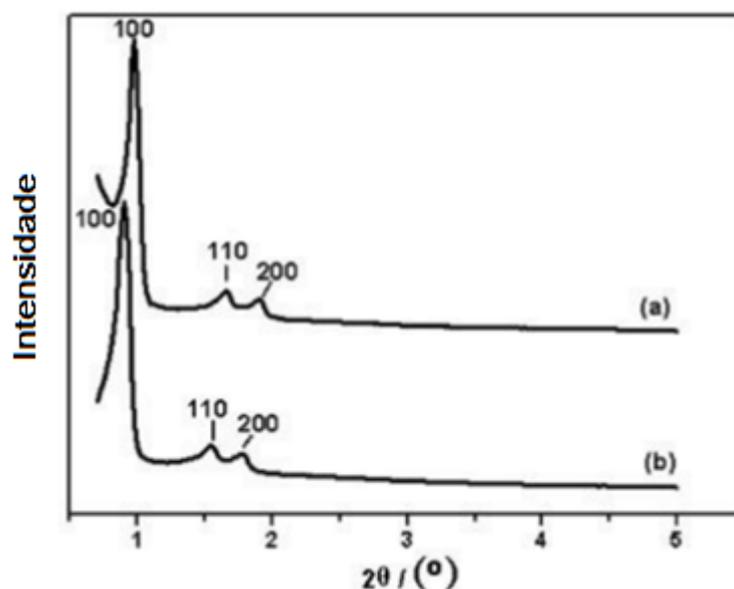


Figura 28 - DRX padrão da: (a) SBA-15 e (b) Al-SBA-15.(LIANG et al, 2007).

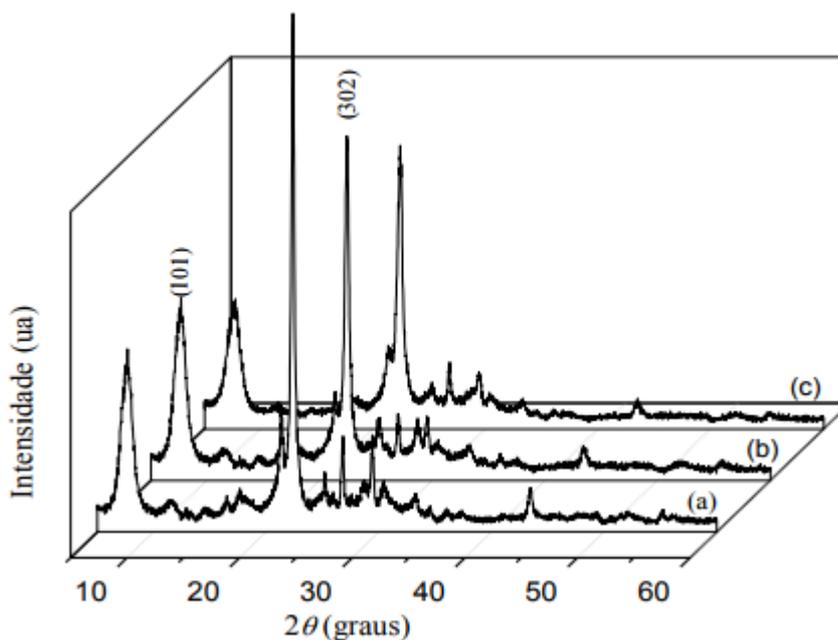


Figura 29 - DRX da zeólita beta nas formas: (a) não calcinada; (b) após primeira calcinação; (c) após segunda calcinação.(CABRAL, 2008; FERNADEZ, 1992).

O difratograma de raios X com reflexões características da zeólita beta apresentado por FERNANDEZ, 1992 é caracterizado por uma combinação de picos largos e estreitos que sugerem alto grau de desordem de empilhamento (MELO, 2010). O difratograma apresenta dois picos característicos mais acentuados localizados a $2\theta \approx 7,6^\circ$ (101) e $22,4^\circ$ (302). O aparecimento de ambos é atribuído aos defeitos estruturais da zeólita beta (CABRAL, 2008).

4.8.2 Adsorção de nitrogênio

A análise por adsorção e dessorção de nitrogênio a 77,3 K foi utilizada para determinação da área superficial e volume dos poros das amostras. As análises foram realizadas em um analisador de adsorção física de nitrogênio ASAP2020 da Micromeritics. Para cada análise foram utilizados aproximadamente 0,2 g da amostra, a qual foi tratada a 300°C por 12 horas, sob vácuo. A área específica das amostras foi determinada pelo método BET, o volume de microporos e área específica externa pelo método t-plot e o volume de mesoporos e a distribuição de tamanho de poros foram determinados pelo método BJH.

a) Área superficial (BET)

A área superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) foi calculada pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), conforme equação 1 (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938).

$$\frac{p}{V_a(p_0-p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(c-1)}{V_m C} \times \frac{p}{p_0}$$

Equação (1)

Sendo V_a é a quantidade de gás adsorvida ($\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), p/p_0 é a pressão relativa, V_m é a capacidade monomolecular ou a quantidade de gás adsorvido quando a superfície está completamente coberta com uma camada monomolecular ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) e C é uma constante que depende do tipo de isoterma (Equação 2). A equação 3 demonstra uma relação linear quando é plotado um gráfico $p/V_a(p_0 - p)$ vs p/p_0 obtendo desta forma o valor de V_m . Então a área BET é calculada conforme a equação 3.

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)$$

Equação (2)

Sendo E_1 o calor de adsorção para formar a primeira camada e E_2 o calor de adsorção para formar a segunda camada que é igual ao calor de liquefação. Então a área superficial B.E.T é calculada segundo a equação 3.

$$A_{\text{BET}} = \frac{V_m N_a a_m}{V_{\text{CNTP}}}$$

Equação (3)

Onde, N_a é o número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$ moléculas mol^{-1}), a_m é a área da seção transversal da molécula adsorvida ($\text{m}^2 \text{moléculas}^{-1}$) e V_{CNTP} é o volume molar do gás em condições normais de temperatura e pressão ($2,24 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \text{mol}^{-1}$). O valor da seção transversal (a_m) para a molécula de nitrogênio a 77 K é de $1,62 \times 10^{-19} \text{ m}^2 \text{molécula}^{-1}$.

b) Microporos (t-plot)

A área de microporos é dada pela diferença entre a área BET e a área externa ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$). A área superficial externa ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) e volume de microporos ($\text{m}^3 \text{g}^{-1}$) foram obtidos a partir do método t-plot. O método considera a fase adsorvida como um filme aderido à superfície do sólido formado por multicamadas do adsorvato e de espessura uniforme t (Å), com densidade igual ao adsorvato líquido. Quando o nitrogênio é utilizado como adsorvato a espessura da multicamada pode ser calculada a partir da equação 4.

$$t = 3,54 \left(\frac{V_a}{V_m} \right)$$

Equação (4)

Onde, t é a espessura da multicamada (Å). O valor de t pode ser determinado também através da equação empírica de Harkins e Jura (Equação 5).

$$t = \left[\frac{13,9900}{0,0340 - \log_{10} \left(\frac{P}{P_0} \right)} \right]^{1/2}$$

Equação (5)

A partir dos dados experimentais de adsorção de N_2 ($V_a \times p/p_0$) o valor de t pode ser estimado pelas equações 4 e 5. O volume e a área de microporos podem ser calculados através da correlação t vs V_a e a área de microporos através da equação 6. No t-plot a inclinação da reta a área externa e a intercessão fornece o volume de microporos.

$$\text{Área de microporos} = \text{Área BET} - \text{Área superficial externa}$$

Equação (6)

As isotermas de adsorção podem ser classificadas em 6 tipos de acordo com a classificação da IUPAC e são apresentadas na Figura 30 (SANTOS, 2016; RODELLA, 2001):

Tipo I – Isoterma característica de sólidos microporosos ou para adsorção química. Distingue-se pelo rápido aumento de gás adsorvido à medida que se aumenta a pressão, até um determinado patamar. No caso de sólidos microporosos o patamar corresponde a quantidade de adsorbato necessária para o preenchimento dos microporos. No caso da quimissorção este patamar corresponde a formação de uma monocamada.

Tipo II – Isoterma característica de adsorção física em múltiplas camadas. Caracteriza-se pela presença de um ponto de inflexão localizado em pressões relativas menores que 0,3.

Tipo III - Apresenta as mesmas características da isoterma do tipo II, porém apresenta interação baixa entre gás e sólido. O ponto de inflexão não é visual.

Tipo IV - Caracterizada por um aumento da quantidade adsorvida para pressões relativas intermediárias. Este aumento da quantidade adsorvida corresponde a condensação capilar do adsorbato nos mesoporos do sólido. Frequentemente é acompanhado do fenômeno de histerese.

Tipo V - Apresenta as mesmas características da isoterma do tipo IV, porém a interação entre sólido e gás é baixa.

Tipo VI – Isoterma característica de adsorção em superfícies uniformes não porosas. Adsorção ocorre camada a camada e apresenta interação lateral.(SANTOS, 2016).

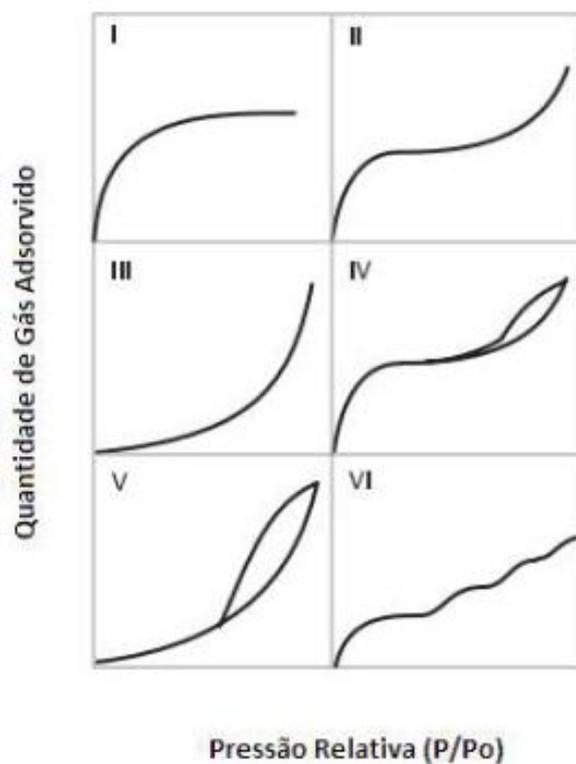


Figura 30- Isothermas de adsorção (SANTOS, 2016).

As isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio podem apresentar diferenças entre si, gerando as histereses. Os diferentes tipos de histereses estão relacionados com os formatos dos poros e são apresentadas na Figura 31.

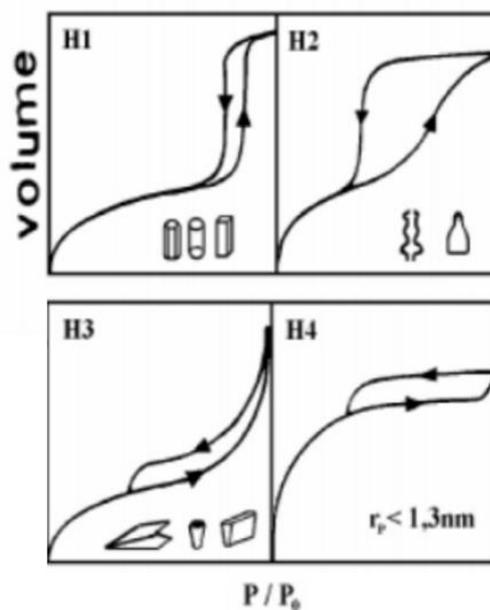


Figura 31- Tipos mais frequentes de histereses em isothermas de adsorção e a relação com os formatos do poro: P_0 é a pressão de saturação e P é a pressão de equilíbrio (RODELLA, 2001).

4.8.3 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho (FTIR) foram realizadas no laboratório de química orgânica do Instituto de Química da UFRRJ. O equipamento utilizado foi um espectrômetro Nicolet 6700 Alum, obtidos na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} e com resolução 4 cm^{-1} . As amostras foram inicialmente secas em estufa a 100 °C por 2 horas e homogeneizadas com KBr em cerca de 1% em massa da amostra, foram formadas pastilhas finas e translúcidas com o auxílio de uma prensa hidráulica e levadas ao equipamento.

4.8.4 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

As análises de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) foram analisadas no Laboratório de Química Orgânica do Departamento de Química da UFRRJ. O equipamento utilizado foi um espectrômetro Bruker Advance II com força de campo magnético de 400 MHz. Os espectros de ^{29}Si foram obtidos girando a amostra em torno do ângulo mágico (MAS – Magic Angle Spinning, $\theta=54^\circ44'$) nas seguintes condições: frequência de 79,49 MHz, com pulso de duração de 2,70 μs e uma velocidade de rotação de 8 kHz.

A análise do RMN foi executada visando a determinação da razão silício/alumínio estrutural e de possíveis defeitos na rede cristalina. Podendo apresentar os sinais de ^{29}Si , referentes as formas $\text{Si}(\text{OSi})_4$, $\text{Si}(\text{OAl})(\text{OSi})_3$, $\text{Si}(\text{OAl})_2(\text{OSi})_2$, $\text{Si}(\text{OAl})_3(\text{OSi})$ e $\text{Si}(\text{OAl})_4$. Para o cálculo da razão Si/Al foi feita a desconvolução do espectro e foi utilizada a fórmula abaixo: (ALMEIDA, 2017)

$$\left(\frac{\text{Si}}{\text{Al}}\right)_R = \frac{I_4 + I_3 + I_2 + I_1 + I_0}{I_4 + 0,75 I_3 + 0,5 I_2 + 0,25 I_1} \quad \text{Equação (7)}$$

sendo:

I_4 = Área relativa ao pico $\text{Si}4\text{Al}$;

I_3 = Área relativa ao pico $\text{Si}3\text{Al}$;

I_2 = Área relativa ao pico $\text{Si}2\text{Al}$;

I_1 = Área relativa ao pico $\text{Si}1\text{Al}$;

I_0 = Área relativa ao pico $\text{Si}0\text{Al}$.

4.8.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro e analisadas utilizando um equipamento de microscopia eletrônica de varredura ZEISS EVO 10 acoplado a detector de raios-x EDAX, numa voltagem de 5.00 kV e distância de trabalho (WD) de 13,5mm. As análises foram realizadas no Instituto de Química da UFF Volta Redonda.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir são apresentados os resultados das técnicas de caracterização utilizadas nas amostras desse trabalho.

5.1 Difratomia de Raios X (DRX)

5.1.1 Amostras SBA-15

Os difratogramas de raios-X de todas as amostras de SBA-15 sintetizadas foram similares e apresentaram os picos característicos [110] e [200] da Figura 28, como observados na Figura 32 que consiste em DRX típico obtido pelas amostras de SBA-15. A apresentação desses dois picos indica a possível obtenção de uma estrutura mesoporosa hexagonal ordenada característica da SBA-15. O pico 100 não foi observado por se apresentar antes de 1° , abaixo do limite de análise do equipamento utilizado.

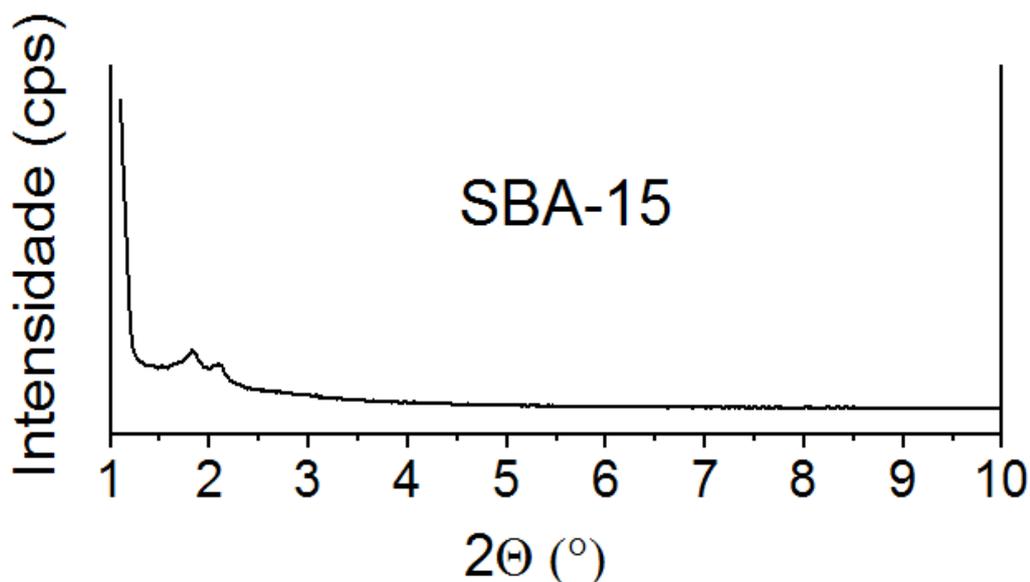


Figura 32 - Resultado de DRX típico para a amostra de SBA-15.

5.1.2 Amostras de Zeólita BETA

A Figura 33 apresenta os difratogramas da amostra BETA, sintetizada de forma hidrotérmica e das amostras BETA SAC, sintetizadas por conversão de gel seco com assistência de vapor sem uso do material mesoporoso como precursor, para os tempos de cristalização hidrotérmica de 15h, 24h e 72h.

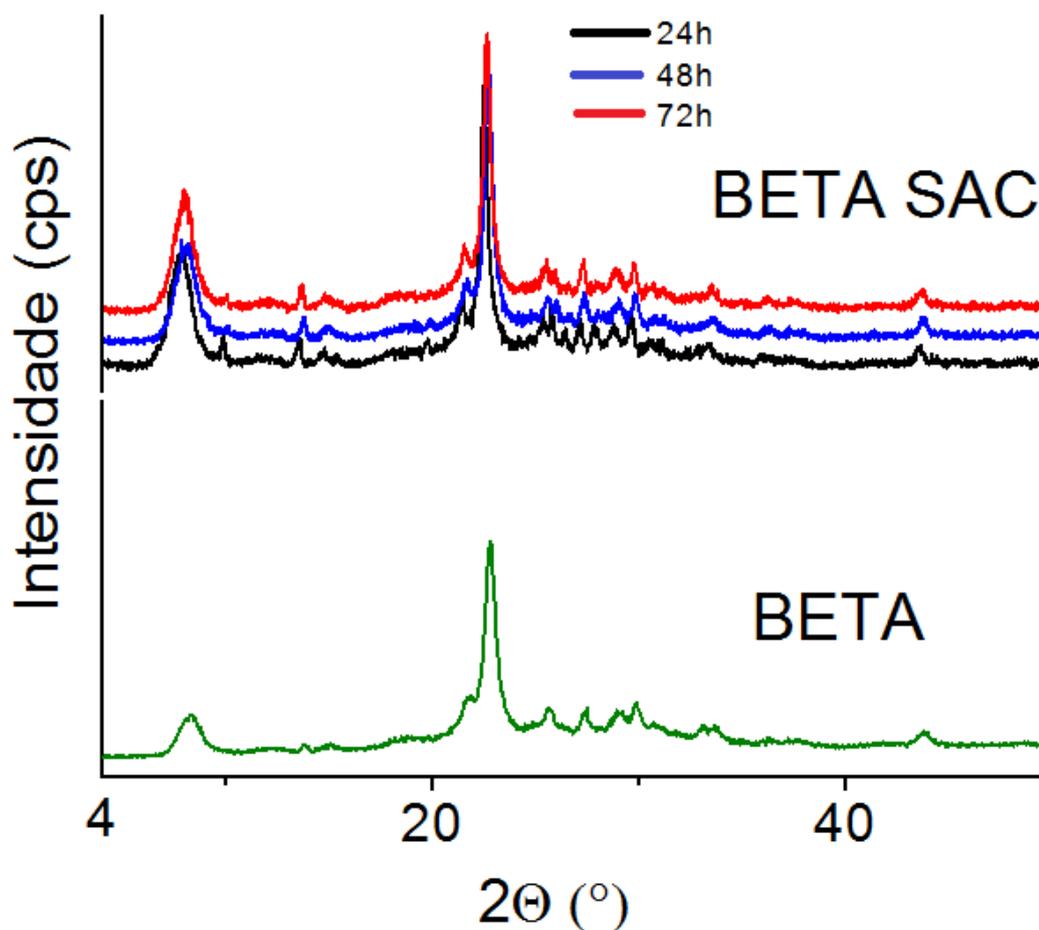


Figura 33- Resultados de DRX para as amostras Beta sintetizada por rota hidrotérmica e por SAC.

Quando comparadas com os resultados das amostras com o difratograma apresentado por Fernandez (1992) foi observado os dois picos característicos da estrutura BEA localizados a $2\theta \approx 7,6^\circ$ e $22,4^\circ$, indicando a formação da estrutura BEA nas quatro amostras BETA. A maior intensidade dos picos das amostras BETA SAC frente a BETA sintetizada por via hidrotérmica sugere a maior cristalinidade das amostras sintetizadas por via seca. A variação do tempo de cristalização térmica das amostras BETA SAC não apresentou diferenças relevantes nos difratogramas. As demais amostras foram sintetizadas utilizando o material mesoporoso como precursor.

A Figura 34 apresenta os difratogramas de raio-X das amostras beta utilizando como precursor a SBA-15 (B-Si), comparando os três métodos de carbonização (C1, C2 e C3) para os três tempos de cristalização (24h, 48h e 72h).

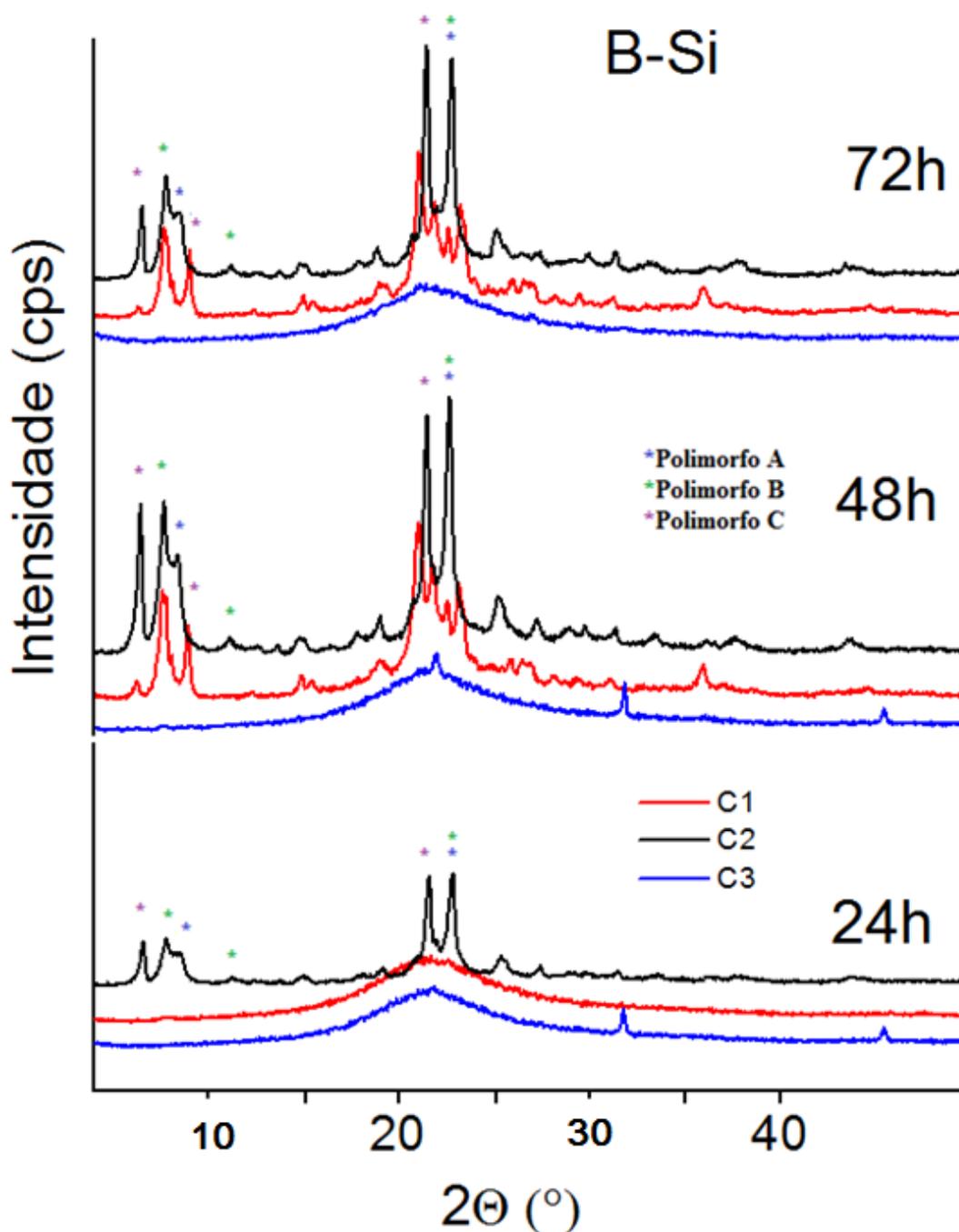


Figura 34- Resultados de DRX para as amostras B-Si.

Analisando os resultados da Figura 34 pode-se observar que não ocorreu a formação da zeólita beta para as amostras utilizando o método de carbonização C3 por seus difratogramas não apresentarem os picos característicos, havendo apenas a formação de uma fase amorfa. Para o método C1, que utilizou a impregnação com sacarose com 24h ocorreu a formação de fase amorfa e com 48 e 72h apresenta os picos característicos da estrutura BEA, porém com baixa intensidade e indicando baixa formação do polimorfo A e presença do polimorfo C. A zeólita Beta é uma intercrescimento de dois polimorfos distintos, mas estreitamente relacionados, isto é, os polimorfos A e B, numa razão de 44:56. Os picos dos

difratogramas teóricos dos polimorfos A e B, assim como o polimorfo C são ressaltados na Figura 35 (TONG et al., 2015). As amostras sintetizadas com o método C2, com carbonização utilizando apenas o direcionador de estrutura, para os três tempos de cristalização apresentaram os picos característicos estreitos e com maior intensidade indicando maior cristalinidade das amostras. A maior cristalinidade sugere uma maior formação da estrutura zeolítica, que é cristalina. Também apresentaram a formação do polimorfo C.

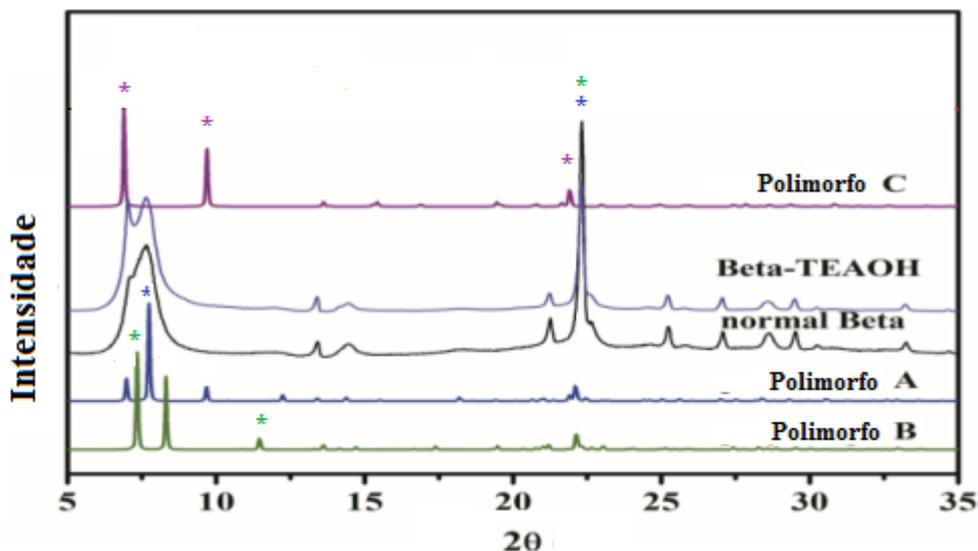


Figura 35 - Comparação dos padrões DRX em pó da zeólita beta normal, com TEAOH e as simulações dos polimorfos puros A, B e C (Adaptado de TONG et al., 2015).

O alargamento dos picos na região de ângulo baixo deve-se às falhas de empilhamento na interligação de polimorfos A e B. O primeiro pico largo em ângulo baixo é considerado como a sobreposição de quatro picos (Cu-K α) a $2\theta = 6.98^\circ$ e 7.74° , que são atribuídos aos planos (100) e (101) do polimorfo A, respectivamente, e $2\theta = 7.34^\circ$ e 8.31° , que são atribuídos aos planos (110) e (-111) do polimorfo B, respectivamente. Em comparação com o polimorfo B, o polimorfo A gera quatro picos característicos ($2\theta = 6.98^\circ$ (100), 9.67° (102), 12.23° (103) e 18.18° (105), ver Figura 35). Em contraste, o polimorfo C mostra dois picos característicos a $2\theta = 6.90^\circ$ (100) e 9.68° (101), que são muito próximos dos do polimorfo A (Figura 35).

A Figura 36 apresenta os difratogramas de raio-X das amostras beta utilizando como precursor a Al-SBA-15 (B-Al-Si), comparando os três métodos de carbonização (C1, C2 e C3) para os três tempos de cristalização (24h, 48h e 72h).

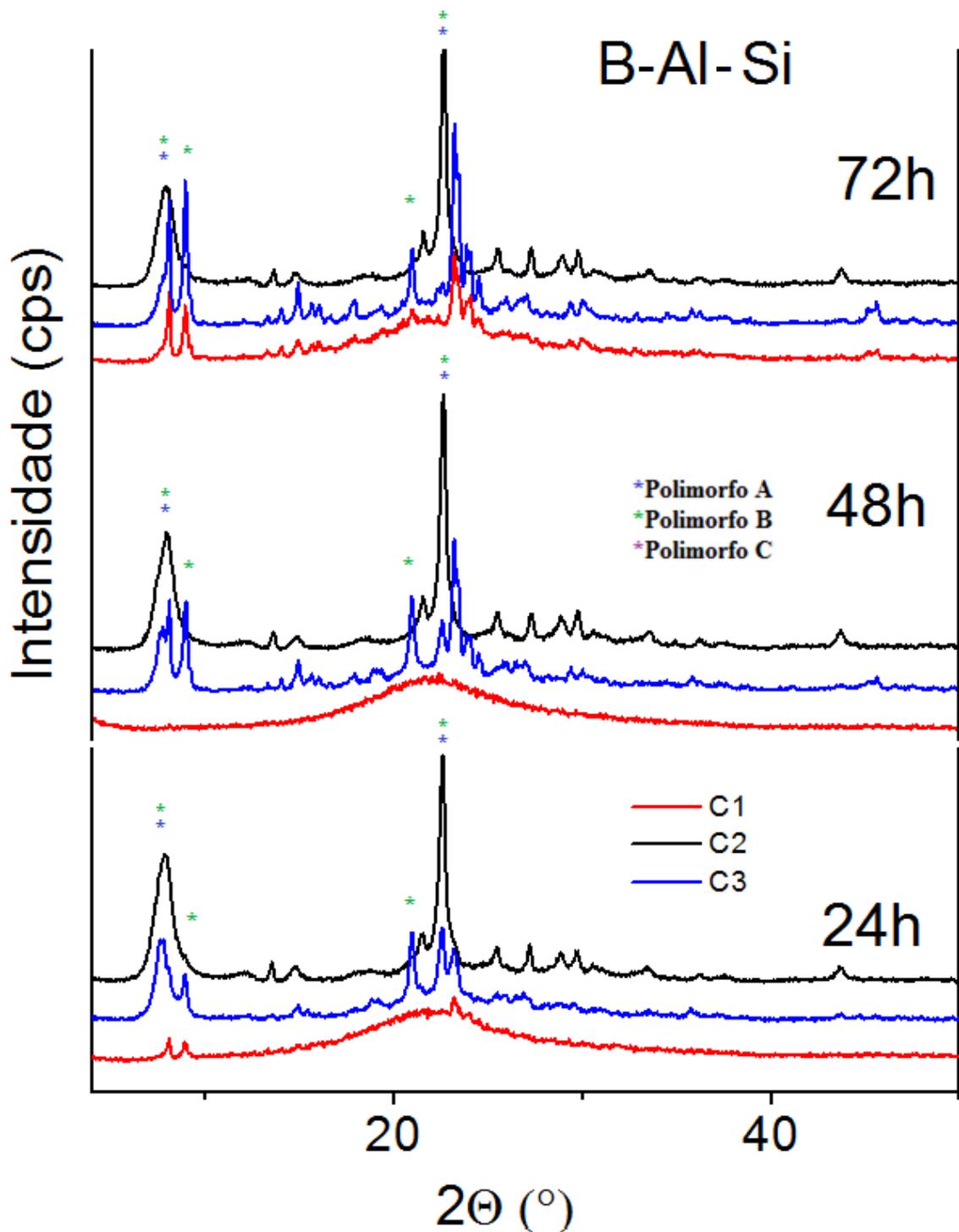


Figura 36 - Resultados de DRX para as amostras B-Al-Si.

Analisando os resultados da Figura 36 pode-se observar que não ocorreu a formação da zeólita beta para as amostras utilizando o método de carbonização C1 por seus difratogramas não apresentarem os picos característicos, havendo apenas a formação de uma fase amorfa para as amostras de 24 e 48 horas. Para 72h o método C1 apresentou os picos característicos, contudo com baixa intensidade indicando baixa cristalinidade da amostra. Para o método C3, que utilizou o direcionador de estrutura e a impregnação com sacarose, todos os tempos de cristalização apresentam os picos característicos da estrutura BEA, porém com baixa

intensidade dos picos característicos do polimorfo A, indicando baixa porcentagem do polimorfo A no material. A apresentação dos picos de baixa angulação sugere a formação de zeólita beta majoritariamente enriquecida no polimorfo B, como apresentado na Figura 37 por Corma *et al.*(2008). As amostras sintetizadas com o método C2, com carbonização utilizando apenas o direcionador de estrutura, para os três tempos de cristalização apresentaram os picos característicos estreitos e com maior intensidade indicando maior cristalinidade das amostras e tendo apresentado os picos similares aos da zeólita beta sintetizada por via hidrotérmica. Nenhuma das amostras B-Al-Si apresentaram a indicação de formação do polimorfo C.

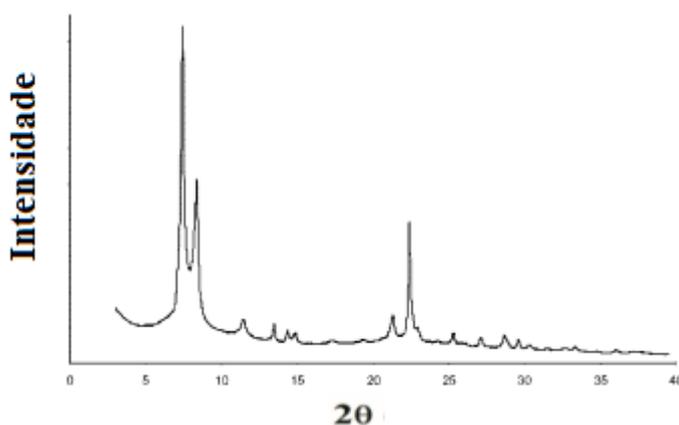


Figura 37 - Padrão de DRX de zeólita beta majoritariamente enriquecida com polimorfo B. (CORMA *et al.*, 2008).

5.2 Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si

Foram realizadas as análises de Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si , nas amostras B-Al-Si que apresentaram indícios de formação de fase cristalina.

Os espectros de MAS RMN de ^{29}Si estão expostos nas Figuras 38 e 39. A Tabela 8 contém os valores calculados para razão Si/Al de rede das amostras sintetizadas a partir dos sinais de ^{29}Si . Os espectros apresentaram um pico intenso em aproximadamente -115 ppm, correspondente aos átomos de silício ligados a quatro outros átomos de silício (4Si-0Al) através do átomo de oxigênio. Também foi observada a presença de um segundo pico a cerca de -109 ppm, atribuído aos átomos de silício ligados a três outros átomos de silício e a um átomo de alumínio (3Si-1Al) e de um terceiro em -96 ppm, referente a forma $\text{Si}(\text{OAl})_2(\text{OSi})_2$. As amostras não apresentaram os sinais em -87 e -81 ppm, referentes as formas $\text{Si}(\text{OAl})_3(\text{OSi})$ e $\text{Si}(\text{OAl})_4$ respectivamente.

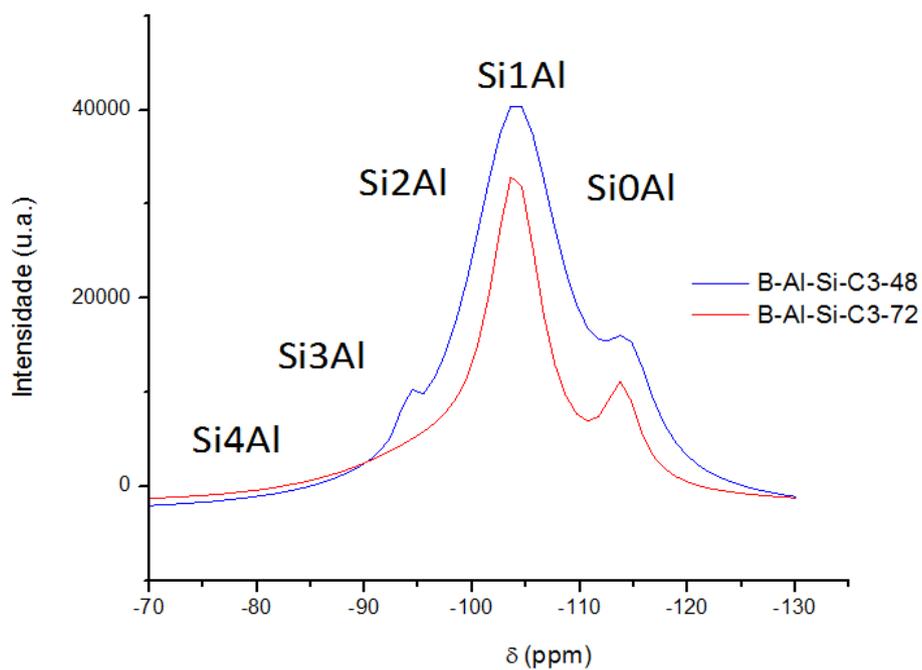


Figura 38- Espectros de MAS RMN de ^{29}Si para amostras sintetizadas a B-Al-Si-C3.

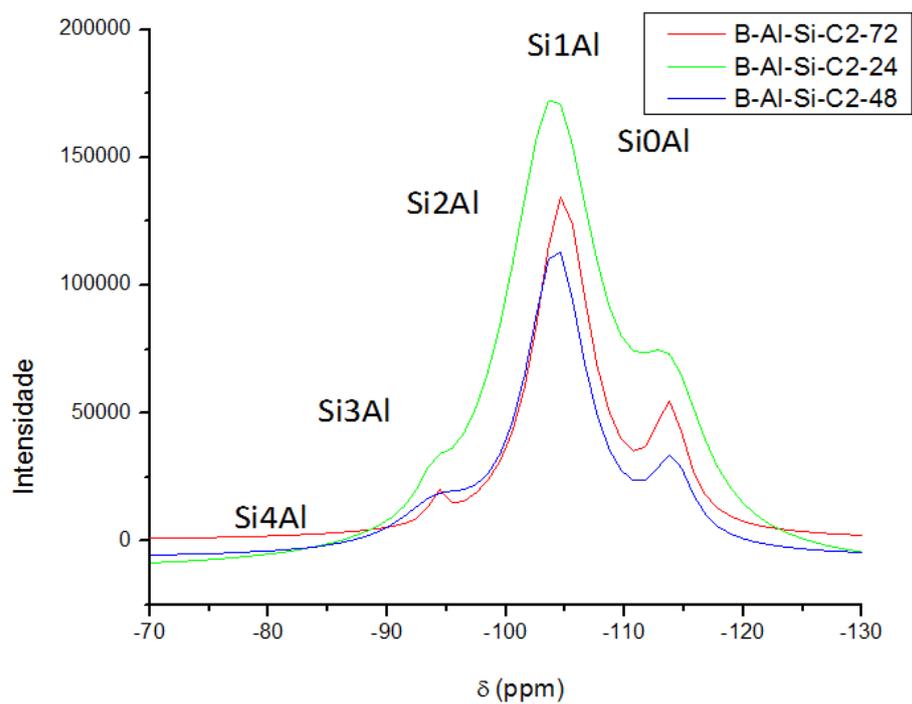


Figura 39- Espectros de MAS RMN de ^{29}Si para amostras sintetizadas a B-Al-Si-C2.

Tabela 8 -Valores de área dos picos de RMN de ^{29}Si e razão molar Si/Al de rede calculada a partir destes.

Amostra	Si0Al	Si1Al	Si2Al	(Si/Al) _R	SAR _{rede}
B-Al-Si-C3-48	11,14	87,51	1,35	4,43	8,87
B-Al-Si-C3-72	16,80	83,20	0,00	4,81	9,61
B-Al-Si-C2-24	18,33	79,89	1,77	4,79	9,59
B-Al-Si-C2-48	12,53	75,94	11,53	4,04	8,08
B-Al-Si-C2-72	16,10	82,17	1,73	4,67	9,34

Segundo Gomes (1991), de maneira geral as zeólitas apresentam razões Si/Al menores que aquela presente no gel de síntese. Para Debras *et al* (1985) e Gaag *et al* (1985) isto se deve a inclusão preferencial do alumínio durante a cristalização (GONÇALVES, 2006). As razões Si/Al encontradas se apresentaram consideravelmente abaixo das razões Si/Al do gel de síntese da zeólita beta, que foi de 30,0. O que indica que o processo de aluminização foi eficaz uma vez ocorreu a incorporação de alumínio na rede, contudo com uma eficiência baixa. Possivelmente devido a presença do direcionador de estrutura ainda na amostra durante a aluminização, uma vez que em ambos os métodos C2 e C3 há a presença do direcionador preenchendo os poros durante a aluminização.

5.3 Espectroscopia de Absorção no Infra Vermelho

A estrutura cristalina zeolítica é formada por tetraedros TO_4 ($\text{T} = \text{Si}, \text{Al}$), que apresentam sinais correspondentes às vibrações atômicas em: $420\text{-}460\text{ cm}^{-1}$ – deformação angular T-O-T, 800 cm^{-1} – estiramento simétrico interno T-O-T, $1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ – estiramento assimétrico interno T-O-T, $1150\text{-}1230\text{ cm}^{-1}$ – estiramento assimétrico externo. Nas Figuras 40, 41 e 42 são apresentados os espectros no infravermelho na região estrutural, ou seja, entre 400 e 1200 cm^{-1} , pois como as análises não foram realizadas sob vácuo, a região de hidroxilas, 3500 a 4000 cm^{-1} , sofre interferência vibracional das moléculas de água.

Os espectros das amostras apresentadas comprovam a estrutura formada de um sólido cristalino, assim como demonstram a presença da estrutura BEA pelo surgimento das bandas de absorção 515 e 573 cm^{-1} , pertinentes unicamente nesta zeólita (CAMBLOR, et al. 1998). Estas bandas não são observadas em sílica amorfa, como pode ser observado na amostra B-Si-C3-48 e confirmando assim o elevado nível de cristalinidade das demais amostras (AGUADO et al. 2008). Ademais dos sinais anteriores, que representam bandas estruturais típicas de materiais aluminossilicatos (ZHAO et al. 1993), as bandas em 1630 cm^{-1} correspondem a moléculas de água adsorvidas na superfície, e $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ a tensão assimétrica dos grupos silanóis (Si-OH).

A ausência das bandas referentes a N-H em 1487 cm^{-1} e 1395 cm^{-1} indicam a retirada do direcionador orgânico. A presença de uma banda larga na faixa de $3750 - 2740\text{ cm}^{-1}$, decorrente do estiramento O-H na superfície do catalisador, que sugere a maior hidrofiliidade deste material. Este evento está associado à banda de transmitância na faixa de

1750 – 1550 cm^{-1} , presente em todos os espectros, é atribuída à água que interage com a superfície do catalisador (HO; CHO, 1995, MELO, 2010).

A Figura 40 apresenta os espectros de FTIR das amostras B-Si sintetizadas com 48h nos três diferentes métodos de carbonização. A amostra B-Si-C3 não apresenta as bandas características da zeólita beta 515 e 573 cm^{-1} confirmando a análise de DRX de formação de fase amorfa.

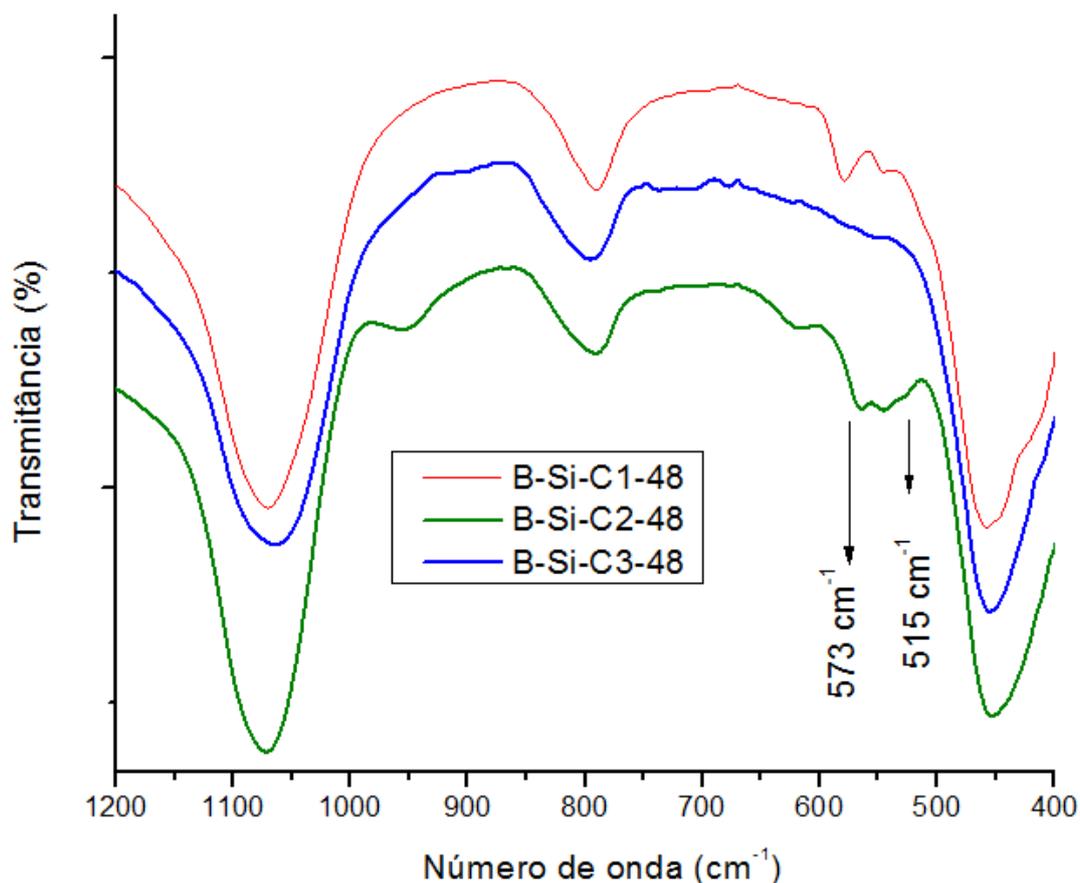


Figura 40 - Espectros de FTIR para amostras B-Si de 48h com diferentes métodos de carbonização.

A Figura 41 apresenta os espectros de FTIR das amostras B-Al-Si sintetizadas com os métodos de carbonização C3 (24h, 48 e 72h) e C1 (72h) e apresentam as bandas características da zeólita beta em 515 e 573 cm^{-1} . A Figura 42 apresenta os espectros de FTIR das amostras B-Al-Si sintetizadas com o método de carbonização C2 com os tempos de cristalização de 24h, 48 e 72h e também apresentam as bandas características da zeólita beta em 515 e 573 cm^{-1} .

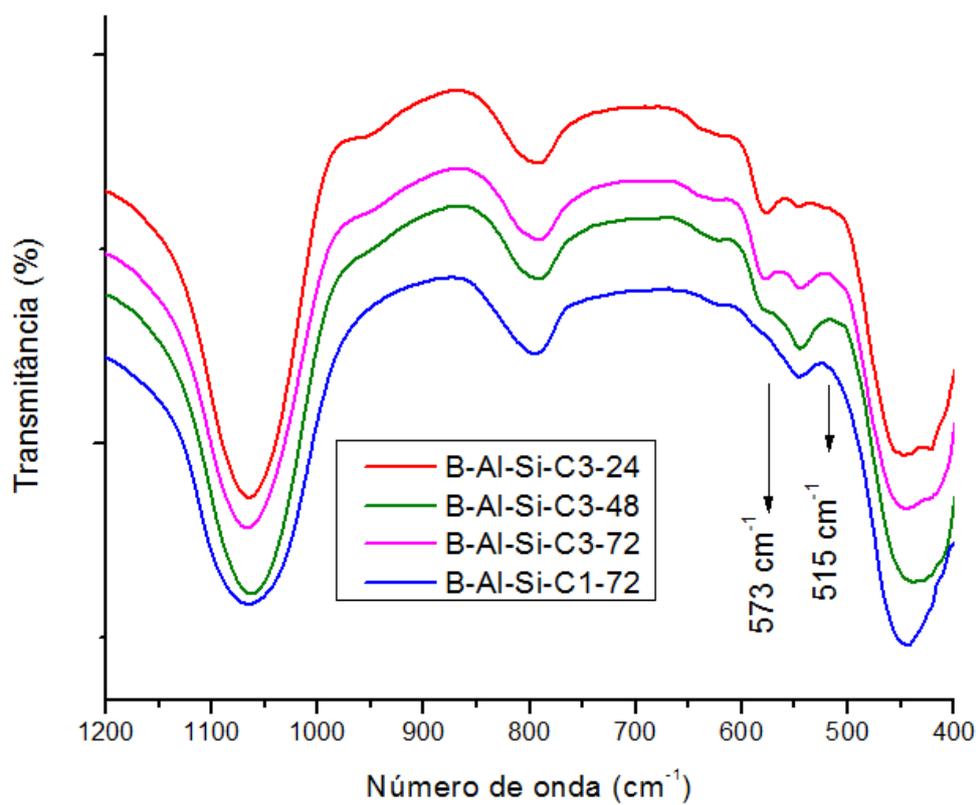


Figura 41- Espectros de FTIR para amostras B-Al-Si com os métodos de carbonização C1 e C3 com diferentes tempos de cristalização.

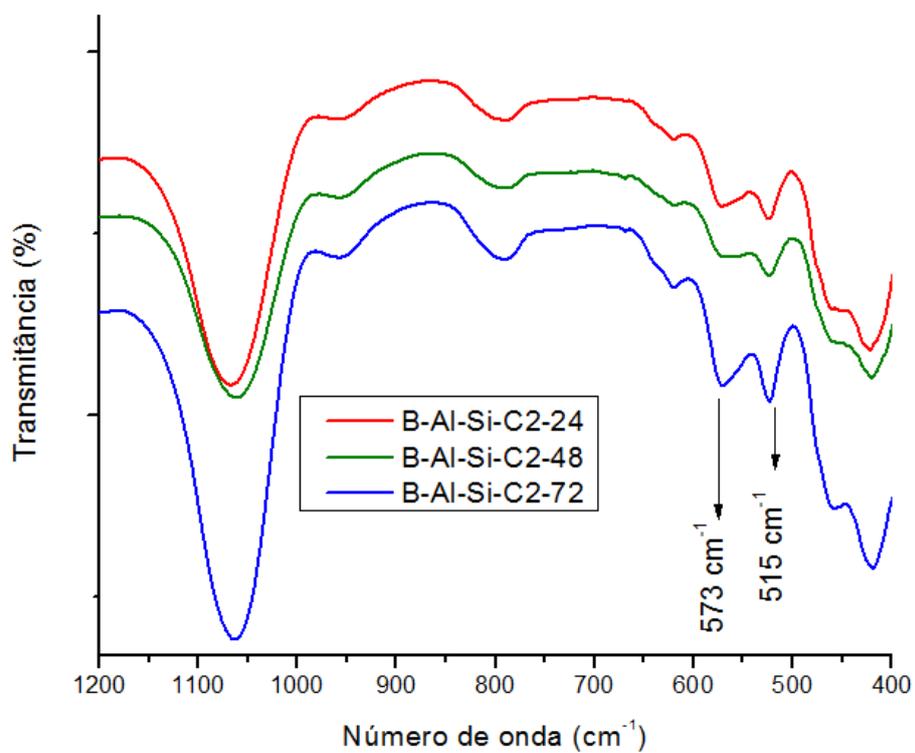


Figura 42 - Espectros de FTIR das amostras B-Al-Si com o método de carbonização C2 com diferentes tempos de cristalização.

As amostras B-Al-Si-C2 apresentaram as bandas características da zeólita beta 515 e 573 cm^{-1} mais intensos confirmando as análises de DRX indicando a formação da estrutura da zeólita beta mais cristalina.

5.4 Adsorção de Nitrogênio

As propriedades texturais dos sólidos sintetizados foram determinadas a partir da técnica de adsorção física de nitrogênio para determinação de área específica, volume de microporos e mesoporos.

As isotermas de adsorção-dessorção de N_2 da amostra BETA e das amostras sintetizadas via SAC são apresentadas na Figura 43.

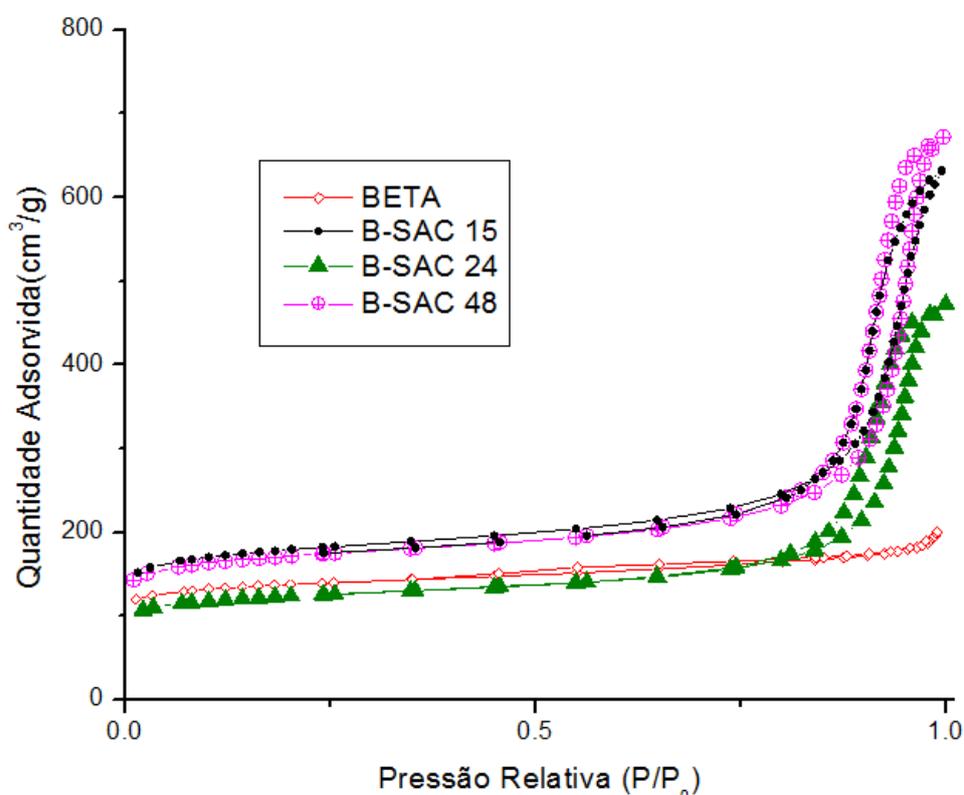


Figura 43- Isotermas de adsorção de N_2 das amostras BETA e BETA SAC.

A amostra BETA apresentou isoterma do tipo I com histerese do tipo H3, confirmando a microporosidade existente nesse tipo de material. A Tabela 9 mostra que a área interna da zeólita teve um valor maior que a área externa, criando sinais de que a maioria dos sítios de Brönsted está localizada nos microporos da zeólita e o volume microporoso da amostra BETA foi determinado pelo método t-plot na faixa de 3 a 6 Å e apresentou valor próximo ao relatado na literatura de $0,097 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (De BOER et al., 1966, GUIL et al., 1998, CALDEIRA, 2013).

As amostras BETA SAC apresentaram o acentuado volume adsorvido a pressão relativa entre 0,75-0,95 devido à presença de frestas ou espaços intersticiais presentes no material gerando uma isoterma híbrida entre a do tipo I (microporosa) e a do tipo IV (mesoporosa). A formação de mesoporos em forma de frestas e espaços intersticiais fragiliza a estrutura podendo ocorrer o colapso da estrutura.

Tabela 9- Propriedades texturais das amostras BETA e BETA SAC.

Amostras	Área (m ² /g)		Volume (cm ³ /g)	
	BET	Externa ^a	Microporos ^a	Mesoporos ^b
Beta	462	122	0,158	0,113
Beta SAC 15	607	203	0,187	0,785
Beta SAC 24	418	133	0,133	0,595
Beta SAC 48	581	173	0,189	0,852

a : t-plot; b: BJH

A amostra BETA SAC 24 não apresentou valores coerentes, indicando problema durante sua cristalização por apresentar baixa área BET e baixo volume de microporos. As quantidades adsorvidas pela amostra BETA SAC 24 são menores do que as demais amostras SAC como pode ser notado na figura 43. Espera-se que com o maior tempo de cristalização, maior o tamanho dos cristais e desta forma maior o volume de microporos.

A Figura 44 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ dos materiais mesoporosos SBA-15. Nas amostras foram obtidas isotermas do tipo IV, características de materiais mesoporosos com sistema de poros cilíndricos uniformes. Na Tabela 10 se encontram as propriedades texturais das amostras SBA-15.

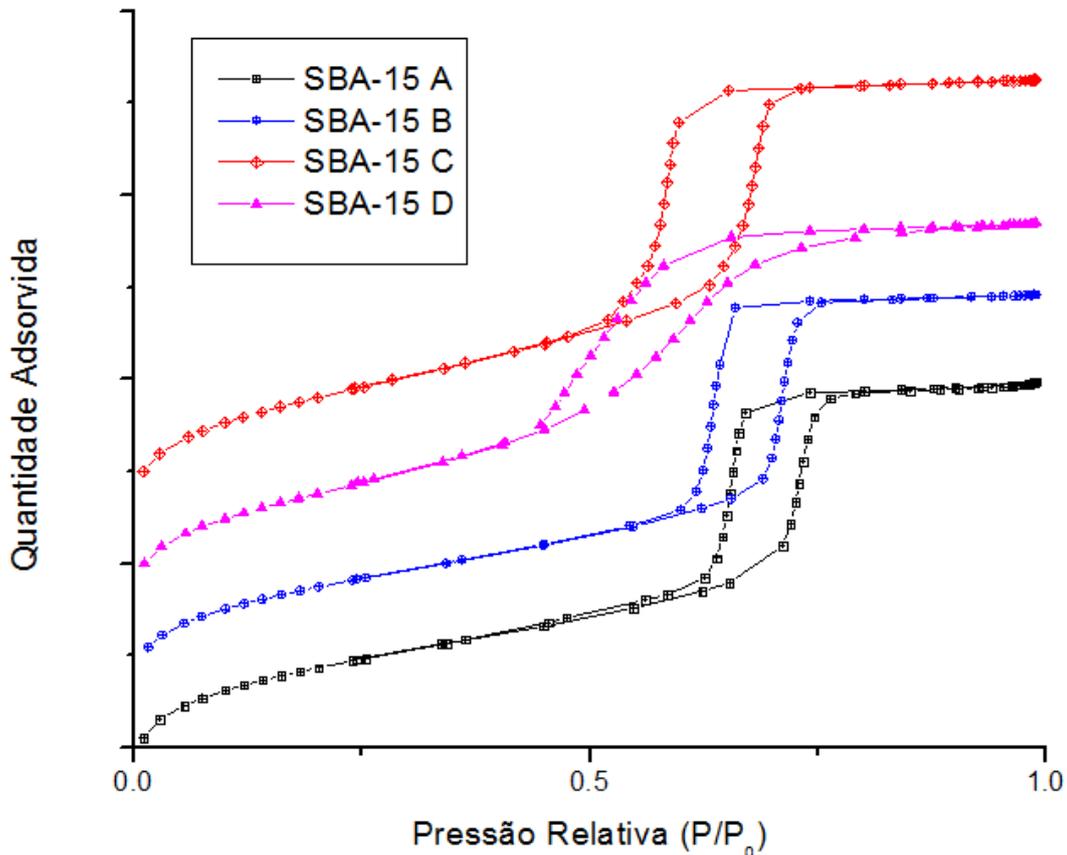


Figura 44 - Isotermas de adsorção de N₂ das amostras SBA-15.

Tabela 10- Propriedades texturais das amostras SBA-15.

Amostras	Área (m ² /g)		Volume (cm ³ /g)	
	BET	Externa ^a	Mesoporos Primários ^a	Mesoporos totais ^b
SBA-15 A	666	518	0,060	0,682
SBA-15 B	624	526	0,037	0,697
SBA-15 C	652	572	0,026	0,782
SBA-15 D	636	607	0,006	0,714

a : t-plot; b: BJH

Através do método BET, as amostras de SBA-15 apresentam áreas específicas totais por volta de 600m²g⁻¹. A amostra SBA-15 C foi escolhida para a reprodução em bateladas por ter apresentado volume de mesoporos maior para uma menor quantidade de água compondo o gel de síntese. Para as amostras de SBA-15 o volume dos mesoporos primários foram determinados pelo método t-plot na região de 12 a 19 Å e o volume total dos mesoporos por BJH.

As Figuras 45 a 49 apresentam as isotermas de adsorção de N₂ para as amostras que apresentaram picos característicos da zeólita beta no DRX, realizando uma comparação quanto ao método de carbonização ou ao tempo de cristalização.

Podem ser observados que as amostras que utilizaram o método C2 para todas as outras variáveis estudadas apresentaram os melhores resultados. Uma elevação ascendente a baixa pressão P / P₀, que é típica para materiais microporosos, e um fluxo de inflexão e histerese em P / P₀ elevadas, o que pode ser explicado por uma grande condensação capilar nos mesoporos, que pode ser observado em diversas amostras, como as B-Si-C2, B-Al-Si-C2 e B-Al-Si-C2. Quanto ao tempo de cristalização 48h foi o melhor tempo para as amostras B-Si, enquanto que para a B-Al-Si 48h representou pior tempo e não havendo grande diferenciação entre os tempos de 24 e 72h.

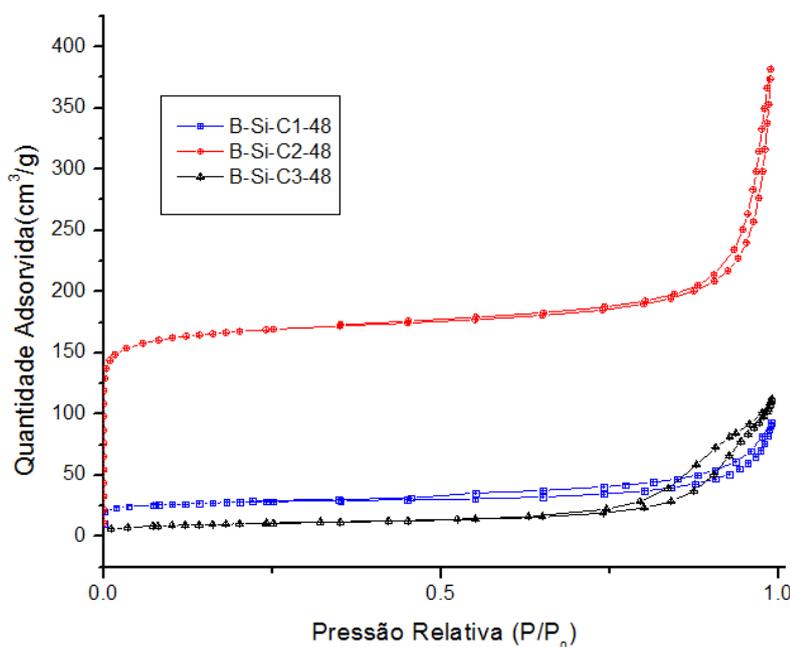


Figura 45 - Isotermas de adsorção de N₂ das amostras B-Si-48.

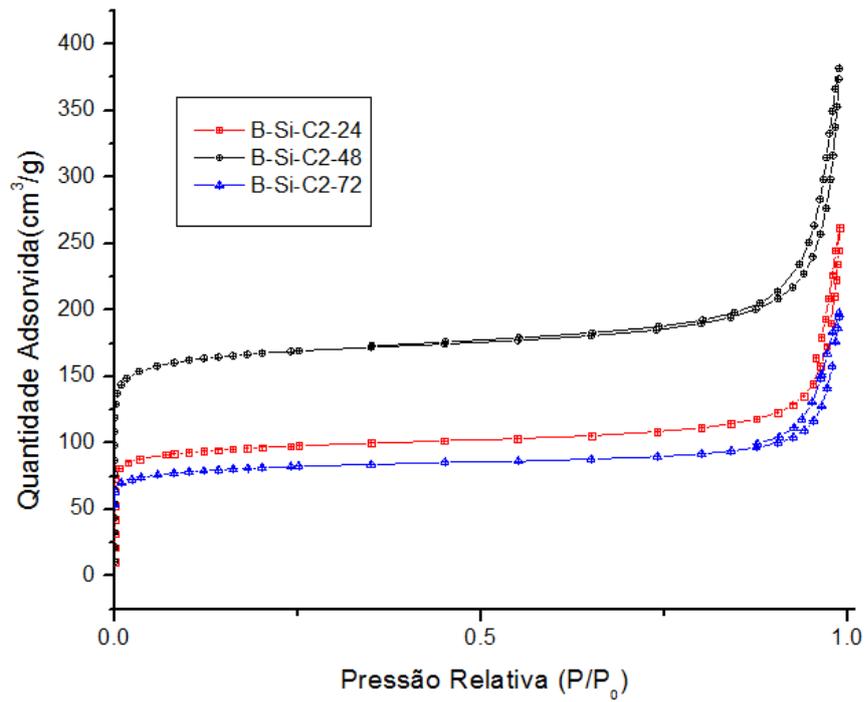


Figura 46 - Isothermas de adsorção de N₂ das amostras B-Si-C2.

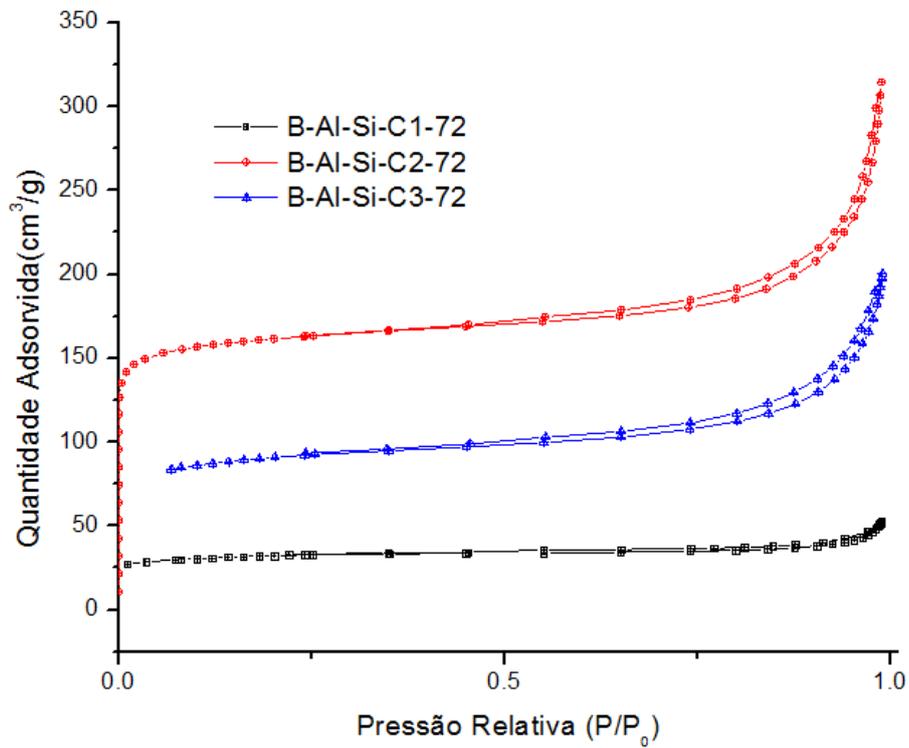


Figura 47 - Isothermas de adsorção de N₂ das amostras B-Al-Si-72.

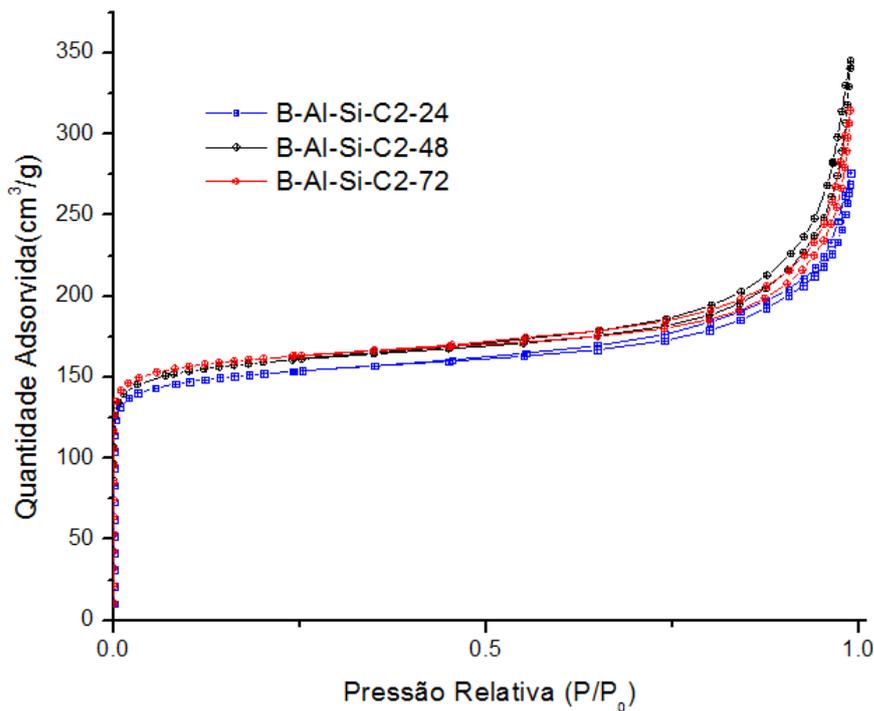


Figura 48 - Isothermas de adsorção de N₂ das amostras B-Al-Si-C2.

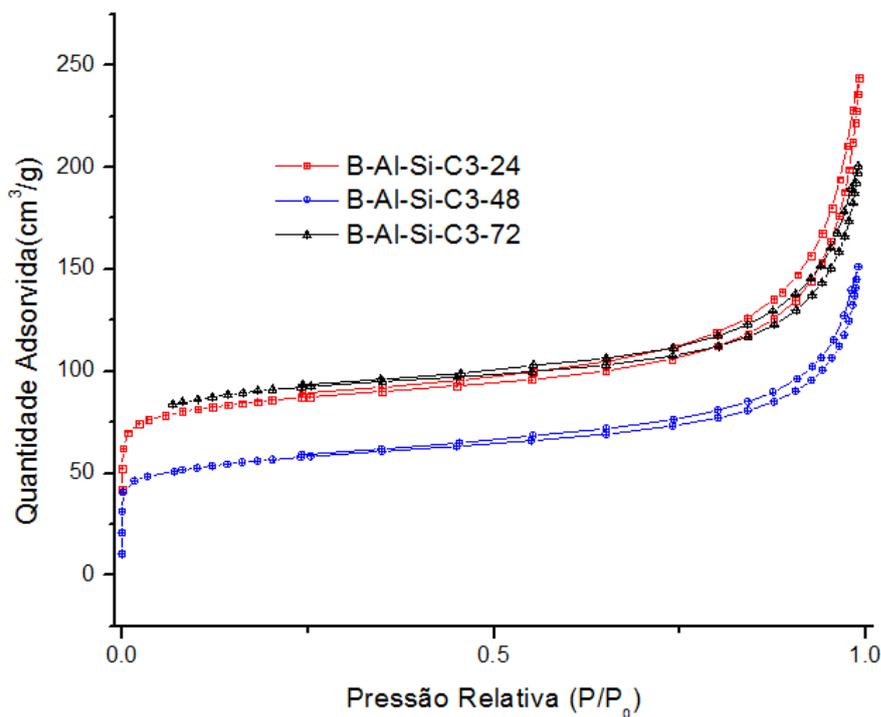


Figura 49 - Isothermas de adsorção de N₂ das amostras B-Al-Si-C3.

Os dados das propriedades texturais das amostras são apresentadas na Tabela 11. Os valores dos volumes de microporos teórico para a estrutura da zeólita beta (cerca de 0,20 cm³/g) podem ser observados para as amostras B-Si-C2-48 e para todas as amostras B-Al-Si-C2, confirmando os resultados das análises anteriores e indicando que estas amostras apresentam boa cristalinidade.

Tabela 11 - Propriedades texturais das amostras B-Si e B-Al-Si.

Amostras	Área (m ² /g)		Volume (cm ³ /g)	
	BET	Externa ^a	Microporos ^a	Mesoporos ^b
B-Si-C1-24	-	-	-	-
B-Si-C1-48	96,0	37,3	0,019	0,062
B-Si-C1-72	143	41,3	0,039	0,067
B-Si-C2-24	325	43,6	0,127	0,124
B-Si-C2-48	566	69,3	0,222	0,179
B-Si-C2-72	276	29,7	0,112	0,074
B-Si-C3-24	-	-	-	-
B-Si-C3-48	37,4	68,7	-	0,133
B-Si-C3-72	-	-	-	-
B-Al-Si-C1-24	-	-	-	-
B-Al-Si-C1-48	-	-	-	-
B-Al-Si-C1-72	110	9,32	0,046	0,021
B-Al-Si-C2-24	515	92,9	0,181	0,132
B-Al-Si-C2-48	535	103	0,186	0,175
B-Al-Si-C2-72	546	82,6	0,202	0,161
B-Al-Si-C3-24	292	89,2	0,082	0,156
B-Al-Si-C3-48	194	54,8	0,063	0,101
B-Al-Si-C3-72	308	68,2	0,103	0,119

a : t-plot; b: BJH

Pode-se observar pelos resultados que o método C2 não preenche os poros com uma quantidade de carbono suficiente para manter a estrutura mesoporosa da SBA-15. Pelas isotermas e dos gráficos de distribuição de tamanho de poros apresentados no Apêndice B, nota-se que não há a formação de mesoporos com cerca de 80 Å presentes na SBA-15, indicando que a estrutura da SBA-15 foi destruída. Os mesoporos presentes nas amostras de zeólita beta têm diâmetros superiores a 100 Å, devendo ser provenientes de espaços interpartícula. A presença de um volume de mesoporos menor nas amostras de zeólita beta sintetizada a partir da SBA-15 que a partir da sílica coloidal, indica que as partículas das primeiras são maiores.

5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia de materiais pode ser estudada pela obtenção de imagens por meio da microscopia eletrônica de varredura, que fornece micrografias com resoluções superiores às fornecidas por microscopia óptica, que é limitada por efeitos de difração da ordem de grandeza do comprimento de onda de luz. A microscopia eletrônica de varredura foi empregada com o objetivo de observar a estrutura e distribuição do tamanho de partícula e uniformidade da amostra. E as imagens obtidas são apresentados nas Figuras 50 a 55.

Segundo Matsumoto et al. (1999) as partículas do material mesoporoso são compactas enquanto as partículas de material híbrido meso-microporoso apresenta morfologia de partículas esponjosas, que pode ser observada nas imagens indicando a formação do material híbrido. A zeólita beta possui partículas arredondadas características.

As imagens obtidas por MEV foram em sua maioria inconclusivas e apresentam baixa aplicação, por apresentarem áreas sobrecarregadas ou com pouco contraste.

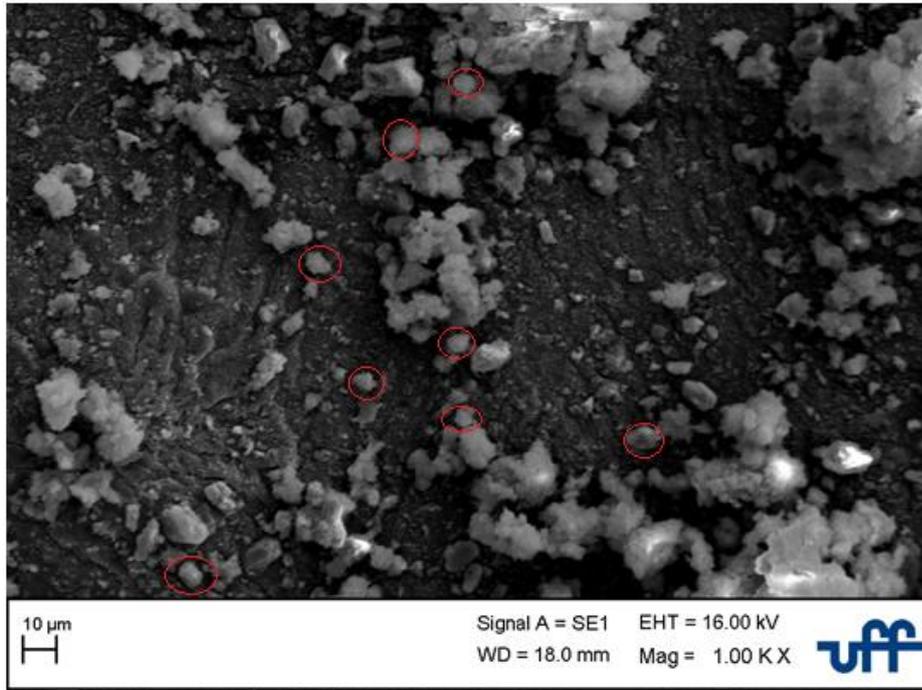


Figura 50 - Imagem de MEV da amostra B-Al-Si-C2-48 com ampliação de 2000 vezes.

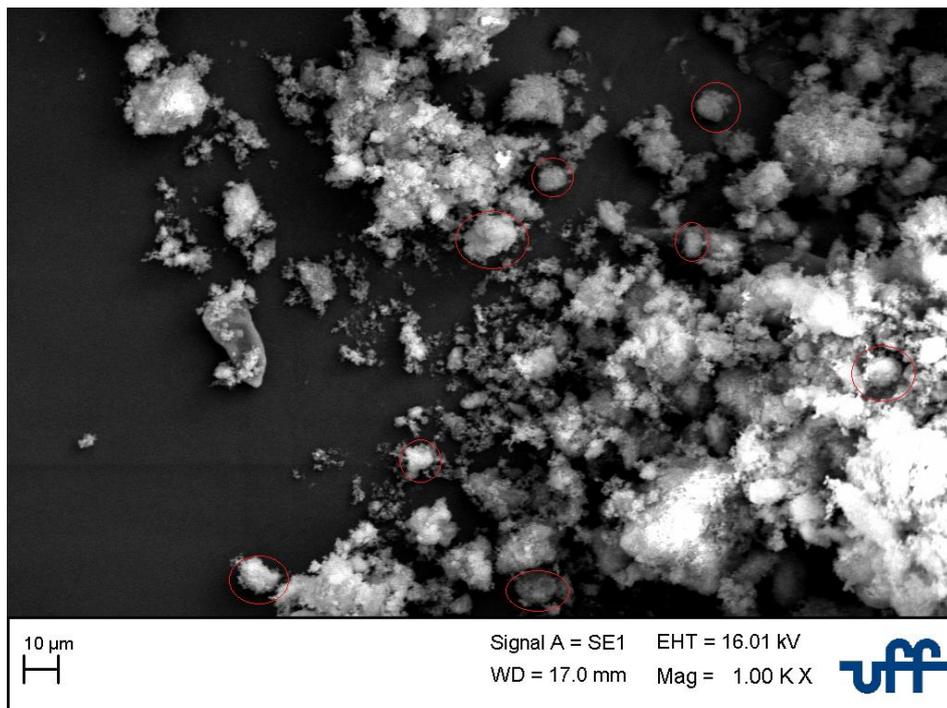


Figura 51 - Imagem de MEV da amostra B-Al-Si-C2-72 com ampliação de 1000 vezes.

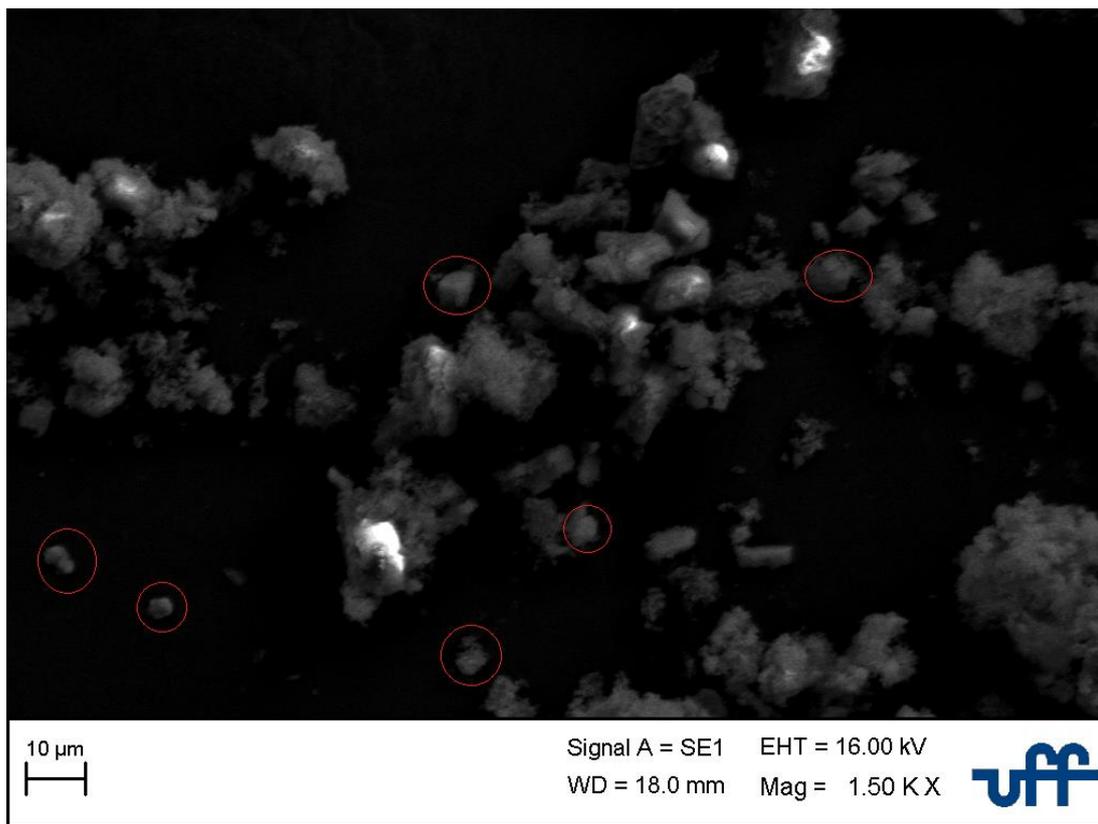


Figura 52 -Imagem de MEV da amostra B-Al-Si-C3-72 com ampliação de 1500 vezes.

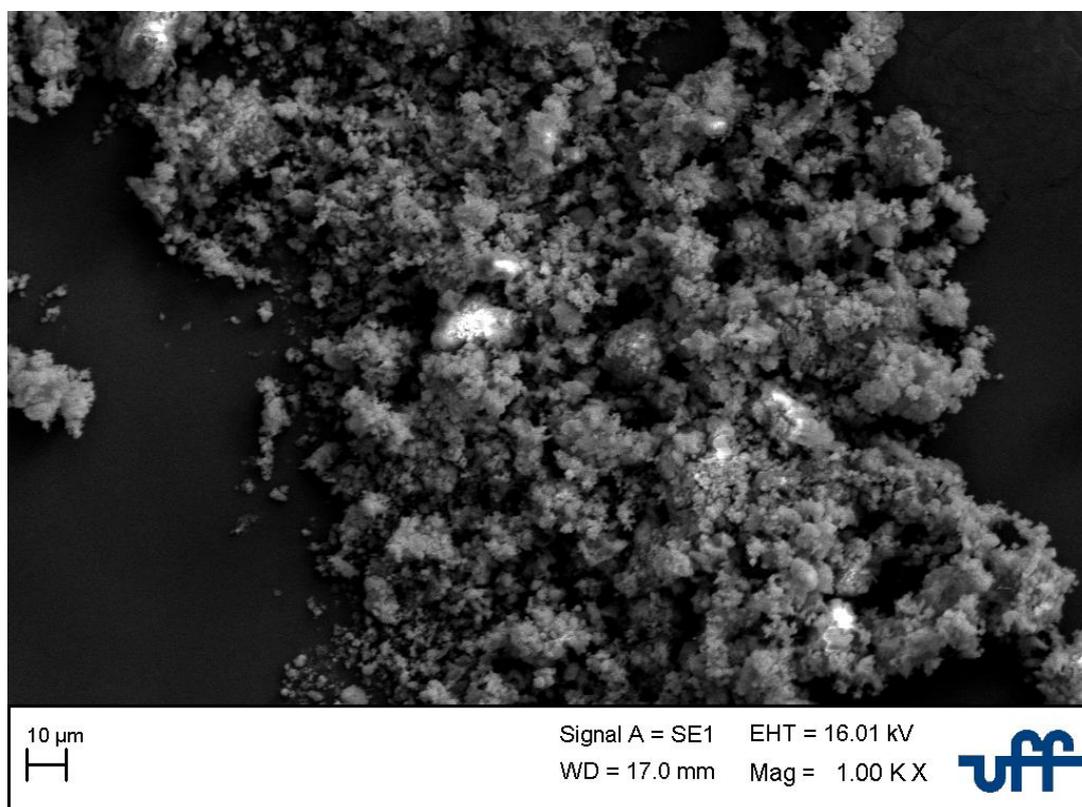


Figura 53 - Imagem de MEV da amostra B-Si-C1-72 com ampliação de 1000 vezes.

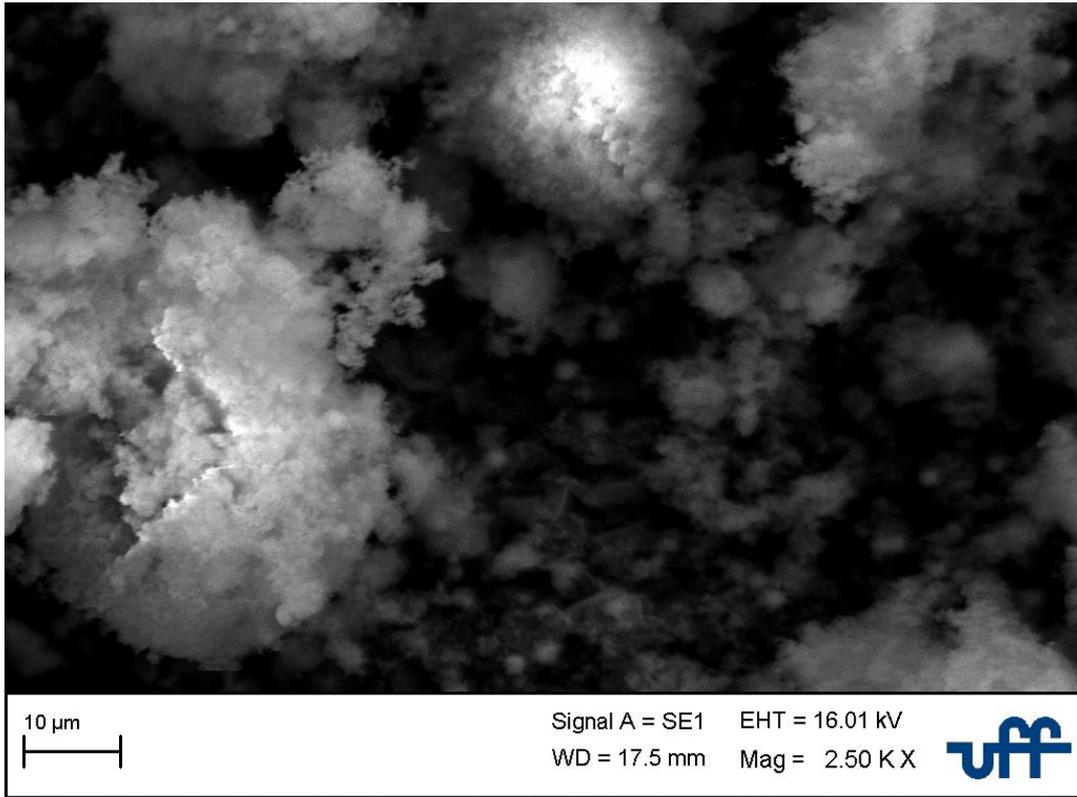


Figura 54 - Imagem de MEV da amostra B-Si-C2-48 com ampliação de 2000 vezes.

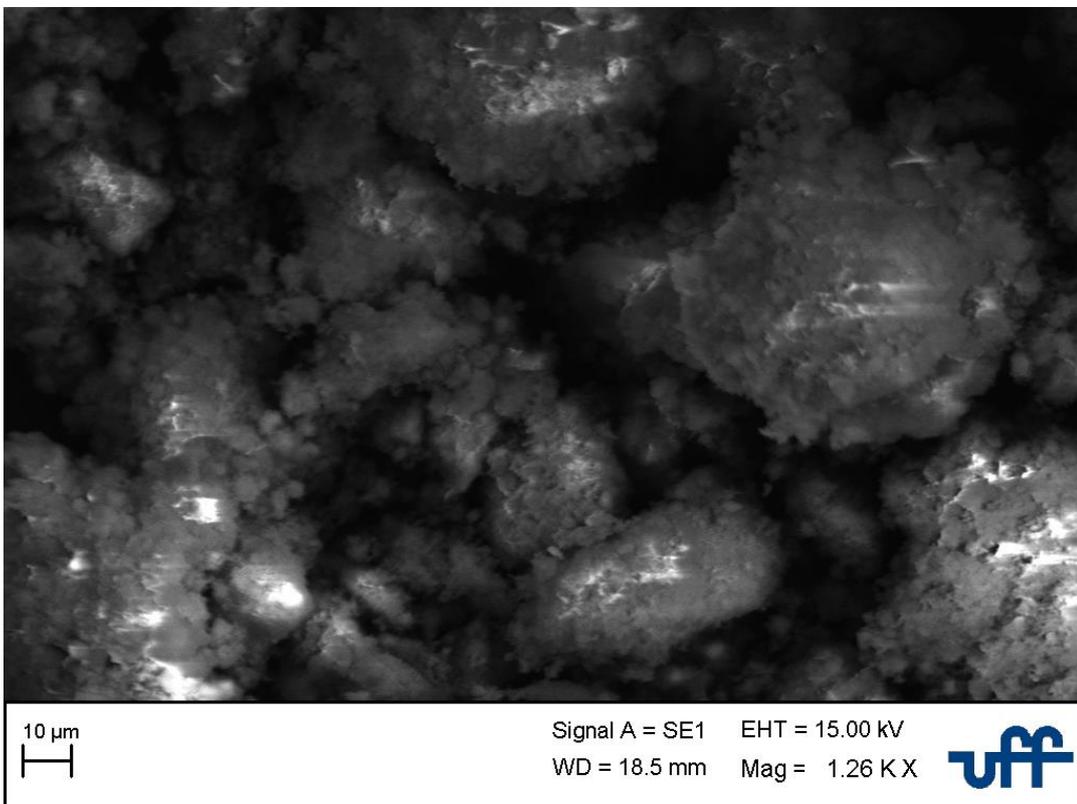


Figura 55 - Imagem de MEV da amostra B-Si-C2-72 com ampliação de 1260 vezes.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi apresentada a produção de zeólita beta mesoporosa, obtida por síntese seca através da utilização do material mesoporoso SBA-15 como precursor. Foram estudados os métodos de carbonização, de aluminização e tempo de cristalização.

O método de carbonização que apresentou os melhores resultados foi o método C2, que utilizou apenas o direcionador de estrutura como fonte de carbono, apresentando a formação de zeólita beta, confirmado pelas análises de DRX e FTIR, e apresentando mesoporosidade como caracterizado pela adsorção de N₂. As amostras do método C2 apresentaram área BET superior a 500m²/g, com um volume de microporos próximos ao valor teórico de 0,20cm³/g e com um volume de mesoporos superior a 0,15 cm³/g. Os métodos de carbonização utilizando a sacarose para impregnação e a combinação do direcionador de estrutura e sacarose ou formaram uma fase amorfa após a o procedimento de síntese seca da zeólita beta ou formaram materiais de baixa cristalinidade e com favorecimento da formação dos polimorfos B e C em detrimento ao polimorfo A, menos sinuoso.

As propriedades texturais demonstraram que apesar do método C2 ter apresentado a formação de mesoporosidade não ocorreu a formação de mesoporos presentes na SBA-15, indicando que a estrutura foi destruída durante o processo de síntese seca. E fornecendo indícios de que o método C2 não protegeu os poros com uma quantidade de carbono suficiente para manter a estrutura mesoporosa da SBA-15. Os mesoporos presentes nas amostras de zeólita beta devem ser provenientes de espaços interpartícula.

O processo de aluminização e formação da Al-SBA-15 anterior ao preparo do gel seco se mostrou mais favorável à formação da zeólita beta com a utilização do direcionador de estrutura como fonte de carbono na carbonização. Porém, como apresentado pelos resultados de RMN de ²⁹Si, as zeólitas apresentaram razões Si/Al menores que aquela presente no gel de síntese.

As amostras que apresentaram os melhores resultados de propriedades texturais foram as amostras com o tempo de cristalização intermediário(48 horas) utilizando o método C2, para ambos os processos de aluminização.

As análises de MEV foram inconclusivas.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Investigar a utilizando o direcionador de estrutura como fonte de carbono para a carbonização juntamente com a sacarose, variando as quantidades adicionais de sacarose, visando encontrar uma quantidade de sacarose suficiente para proteger os poros do material mesoporoso evitando seu colapso durante a síntese da zeólita.
- Investigar a realização do procedimento desse trabalho com o processo de aluminização durante a síntese da SBA-15, visando melhorar a eficiência da aluminização ocorrendo anteriormente à presença do material carbonáceo nos poros.
- Estudar o efeito dos métodos de carbonização e do procedimento deste trabalho em outras zeólitas e tendo outros materiais mesoporosos como base.
- Aplicar às melhores amostras geradas neste trabalho o teste catalítico com craqueamento de heptano e isopropil benzeno, visando investigar sua atividade e efeito da presença dos mesoporos.
- Caracterizar a acidez das amostras por meio de TPD-NH₃.
- Investigar a utilização de outras fontes de carbono para a carbonização e sua ação de proteção dos poros durante a síntese seca.

8 REFERÊNCIAS

- AGUADO, J.; SERRANO, D. P.; RODRÍGUEZ, J. M. Zeolite Beta with hierarchical porosity prepared from organofunctionalized seeds. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 115, v.3, p. 504–513, 2008.
- ALMEIDA, N. C. DE. **Síntese de faujasita mesoporosa por síntese direta utilizando softtemplate**, Dissertação (Mestrado), UFRRJ, 2017.
- ANJOS, W. L., **Síntese e caracterização da peneira molecular SAPO-34 para reação de obtenção de olefinas leves a partir de metanol**. Unicamp, Campinas, SP, 2011.
- BÁRCIA, P. S.; SILVA, J. A. C.; RODRIGUES, A. E. Separation by Fixed-Bed Adsorption of Hexane Isomers in Zeolite BETA Pellets. **Industrial & Engineering Chemistry Research**., v. 45, n. 12, p. 4316-4328, 2006.
- BARRER, R. M. , P. J. DENNY and E. M. FLANIGEN, **U.S. Patent** 3, 306, 922, 1962.
- BEKKUM, H. V., FLANIGEM, E. M., JANSEN, J. C. *Introduction to zeolite science and practice*. Amsterdam: **Elsevier Science Publishers BV**, 754 p,1991.
- BENVINDO, F. S., **Síntese e caracterização de peneiras moleculares do tipo SAPO-34 e MeAPSO-34** / Fernanda Soares Benvindo. Dissertação de mestrado. UFRRJ– 2006.
- BRAGA, A. A., MORGON, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. **Química Nova**, v.30, n.1, p. 178-188, Agosto 2007.
- BRECK D. W. e ACARA, N. A. **U.S. Patent** 2, 950, 952, 1960.
- BRECK, D. W. , EVERSOLE, W. G. e MILTON, R. M. **Journal of the American Chemical Society**.78, 2338. 1956.
- BRECK, D. W. Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use. Malabar: **Robert E. Krieger Publishing Company**, 1984.
- BRUNAUER, STEPHEN, EMMETT, P. H., TELLER, EDWARD. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n.2, p. 309-319, February 1938.
- CABRAL, R.P.B. **Síntese e Avaliação de NiMo/Beta e NiMo/SAPO-5 no hidrocraqueamento do cumeno com piridina**. 2008. 247f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Programa e Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB, 2008.
- CALDEIRA, V. P. da S. **Síntese e caracterização de zeólita beta hierarquizada e materiais híbridos micro-mesoporosos aplicados no craqueamento de PEAD**.Tese (Doutorado em Química) , Natal, RN, 2013.

CAMBLOR, M. A., A. MISUD, C. A., PEREZ-PARIENTE, J., VALENCIA, S. Synthesis of nanocrystalline zeolite beta in the absence of alkali metal cations p. 341-348 in: Progress in Zeolite and Microporous Materials, Preceedings of the 11th International Zeolite Conference. Studies in Surface Science and Catalysis, **Microporous Materials**. Seoul, Korea v.105, p. 3-2385, 1997.

CAMBLOR, M. A., CORMA, A., VALENCIA, S. Characterization of nanocrystalline zeolite Beta, **Microporous and Mesoporous Materials**, v.25, p. 59, 1998.

CAMPOS, A.A.; DIMITROV, C.R. da SILVA, M. WALLAU, E.A. URQUIETA-GONZÁLEZ **Microporous and Mesoporous Materials** Vol. 95, P 92–103. 2006.

CARVALHO, D. R. **Preparação de zeólita beta nanoestruturada através da funcionalização de sementes com organossilanos**. UFBA, Salvador 2012.

CEJKA, J. Recent trends in the Synthesis of molecular sieves. **Studies in Surface Science and Catalysis**, 157, p. 111, 2005.

ČEJKA, J.; CENTI, G.; PEREZ-PARIENTE, J.; ROTH, W.J. Zeolite-based materials for novel catalytic applications: Opportunities, perspectives and open problems. **Catalysis Today**, v.179, p.2-15, 2012.

CHEN, B.; C. W. KIRBY, e Y. HUANG Investigation of Crystallization of Molecular Sieve AIPO4-5 by the Dry Gel Conversion Method. **The Journal of Physical Chemistry**. 113, 15868–15876. 2009.

CIESLA, U., SCHUTH, F., Síntese de Peneiras Moleculares Mesoporosas MCM-41 em Meio Fluorídrico. Ordered mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 27, p.131-149, 1999.

CORMA, A., From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. **Chemical Reviews**, vol. 97, p.2373-2419, 1997.

CORMA, A.; FORNÉS, V.; MELO, F.; PÉREZ-PARIENTE, J. Zeolite Beta: Structure, Activity, and Selectivity for Catalytic Cracking. **American Chemical Society**. Symposium Series, v. 375, p. 49-63, 1988.

CORMA, A.; FORNÉS, V.; MONTÓN, J.B.; ORCHILLÉS, V. Catalytic Activity of largepore high Si/Al zeolites: Cracking of heptane on H-Beta and dealuminated HY zeolites. **Journal of Catalysis**, v. 107, p.288-295, 1987.

CORMA, A; M MOLINER, M; CANTÍN, A J; DÍAZ-CABAÑAS, M J; JORDÁ, J L; ZHANG, D SUN; J JANSSON, K; HOVMÖLLER S e ZOU, X. **Chemistry of Materials**, 20 (9), pp 3218–3223, 2008.

COSTA, M.J.F.; ARAUJO, A.S.; SILVA, E.F.B.; FARIAS, M.F.; FERNANDES JR, V.J.; SANTA-CRUZ, P.A.; PACHECO, J.G.A. Model-free kinetics applied for the removal of CTMA⁺ and TPA⁺ of the nanostructured hy-brid AlMCM-41/ZSM-5 material. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v.106, p. 767–771, 2011.

DE BOER, J. H.; LIPPENS, B. C.; LINSEN, B. G.; BROEKHOFF, J. C. P.; VAN DEN HEUVEL, A.; OSINGA, T. V., Thet-curve of multimolecular N₂-adsorption, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 21, n. 4, p. 405-414, 1966.

DEBRAS, G., GOURGUE, A., NAGY, J. B., DE CLIPPELEIR, G. Physico-chemical characterization of pentasil type materials. **I. Precursores and calcined zeolites**. *Zeolites*, 5, p. 369, 1985.

DINIZ, J.C., Substituição **Isomórfica de Silício em Aluminofosfato com estrutura AEL**. Dissertação de mestrado. UFRN, Natal, 2000.

ESTERMAN, M.; McCRUSKER, L.B.; BAERLOCHER, C.; MERROUCHE, A.; KESSLER, H. **Nature** 352, 320, 1991.

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

FECHETE, I.; WANGB Y.; VÉDRINE, J. C., The past, present and future of heterogeneous catalysis, **Catalysis Today**, v. 189, p. 2– 27, 2012.

FERNÁNDEZ, M.A.C. **Síntesis de zeólita beta : estudio de la substitución isomórfica de Al y Si por Ga, Ge y Ti**. 181f. Tese de Doutorado –Instituto de Tecnologia Química (CSIC – UPV), Universidad Autonoma de Madrid, Madrid, ES, 1992.

FILHO, C. R. - **Obtenção de zeólita β mesoporosa por síntese direta**. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química. 2011.

FLANIGEN, E. M., Zeolites and Molecular Sieves: an Historical Perspective. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 137, p. 11–35, 2001.

GAAG, F. J. V. D., JANSEN J. C., BEKKUN, H. V. Template variation in the synthesis of zeolites ZSM-5. **Applied Catalysis**, 17, p. 261, 1985.

GARCÍA, R. A., SERRANO, D. P., OTERO D, Catalytic cracking of HDPE over hybrid zeolitic–mesoporous materials, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 74, p. 379, 2005.

GOLOMBOK, M. and BRUJIN, J., Catalysts for producing high octane-blending value olefins for gasoline. **Applied Catalysis A: General** 208, p. 47-53, 2001.

GOMES, E. L. **Influência do tamanho dos cristalitos da zeólita ZSM-5 com razão Si/Al constante no desproporcionamento do etilbenzeno**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, 199p. 1991.

GONÇALVES, M. L.. **Sólidos micro-mesoestruturados tipo zeólita ZSM-5/peneira molecular MCM-41 - síntese e estudo de propriedades**. Dissertação (Mestrado) São Carlos :UFSCar, 2006.

GROEN, J.C.; ABELLÓ, S.; VILLAESCUSA, L.A.; PÉREZ-RAMIREZ, J. Mesoporous beta zeolite obtained by desilication. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.144, p.93- 102, 2008.

GROEN, J.C.; PEFFER, L.A.A.; MOULIJN, J.A.. PÉREZ-RAMIREZ, J. On the introduction of intracrystalline mesoporosity in zeolites upon desilication in alkaline medium. **Microporous and Mesoporous**, v.69, p.29-34, 2004.

GUIL, J. M.; GUIL-LÓPEZ, R.; PERDIGÓN-MELÓN, J. A.; CORMA, A. Determining the topology of zeolites by adsorption microcalorimetry of organic molecules. **Microp. Mesop. Mater.**, v. 22 n. 1-3, p. 269-279, 1998.

GUISNET, M.; RIBEIRO, F. R.; “Zeólitos – Um nanomundo ao serviço da catálise” **Fundação Calouste Gulbenkian**, Lisboa. p. 220 Janeiro 2004.

GUO, W., XIONG, C., HUANG, L., LI, Q. Synthesis and characterization of composite molecular sieves comprising zeolite Beta with MCM-41 structures. **J. Mater. Chem.**, 11, p. 1886, 2001.

HABIB, S.F.; LAUNAY, M.; SPRINGUEL-HUET, F.; GUENNEAU, V.; SEMMER-HERLÉDAN, N. N. TUŠAR, V. KAUČIČ e A. GÉDÉON **New J. Chem**, 30, 1163-1170, 2006.

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

HE, J. et al., Preparation and characterization of octyl-modified ordered mesoporous carbon CMK-3 for phenol adsorption, **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 121, p. 173–177, 2009.

HO, S.; CHOU, T.C., The role of anion in the preparation of nickel catalyst detected by TPR and FT-IR spectra, **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 34, n.7, p. 2279-2284, 1995.

HOLM, M.S.; TAARNING, E.; EGEBLAD, K.; CHRISTENSEN, C.H. Catalysis with hierarchical zeolites. **Catalysis Today**, v.168, p.3-16, 2011.

HU, D., XIA, Q.-H. LU, X.-H, LUO, X.-B.; LIU, Z.-M. **Materials Research Bulletin** 43 3553–3561, 2008.

HUANG, L., GUO, W. DENG, P., XUE, Z., LI, Q. Investigation of synthesizing MCM-41 / ZSM-5 composites. **J. Phys. Chem. B**, 104, p. 2817, 2000.

IUPAC – Catalyst – **IUPAC Compendium of Chemical Terminology**, Book section, v. 2291, p. 2293, 2014.

IZA - **International Zeolite Association**. Structura databases. Powder patterns. Disponível em < <http://www.iza-online.org/>>Acessado em: 27/04/2016.

JOO, S. H.; JUN, S.; RYOO, R., Synthesis of ordered mesoporous carbon molecular sieves CMK-1, **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 44, p. 153-158, 2001.

JUN, S. et al., Synthesis of new nanoporous carbon with hexagonally ordered mesostructure, **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, p. 10712-3, 2000.

KANG, K.-K. AHN, W.-S. e RHEE, H.-K J **Studies in Surface Scien. and Catalyst**. vol.154 497, 2004

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

KIM, J.; LEE, J.; HYEON, T., Direct synthesis of uniform mesoporous carbons from the carbonization of as-synthesized silica/triblock copolymer nanocomposites, **Carbon**, v. 42, p. 2711-2719, 2004.

KLOESTRA K.R.; BEKKUM, H. van ; JANSEN; **J.C. Chem. Commun.**, p. 2281, 1997.

KLOETSTRA, K.R.; ZANDBERGEN, H.W.; JANSEN, J.C.; VAN BEKKUM, H. Overgrowth of mesoporous MCM-41 on faujasite. **Microporous Materials**, v. 6, p. 287-293, 1996.

KUMARAN, G. M., GARG, S., SONI, K., KUMAR, M., GUPTA, J. K., SHARMA, L. D., RAMA RAO, K. S., MURALI DHAR, G., Synthesis and characterization of acidic properties of Al-SBA-15 materials with varying Si/Al ratios. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 114, pag.103-109, 2008.

LIANG, X. et al., Synthesis and characterization of mesoporous Mn/Al-SBA-15 and its catalytic activity for NO reduction with ammonia, **Catalysis Communications**, v. 8, p. 1901-1904, 2007.

LIN, S., SHI, L., RIBEIRO CARROT, M. M. L., CORROT, P. J. M., ROCHA, J., LI, M. R., ZOU, X. D., Direct synthesis without addition of acid of Al-SBA-15 with controllable porosity and high hydrothermal stability. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 142, pag. 526-534, 2011.

LINARES, M. **Materiales zeolíticos de elevada accesibilidad: propiedades catalíticas en reacciones de química fina** Tesis Doctoral, Departamento de Tecnología Química y Ambiental, URJC, Madrid (2011).

LUNA, F. J., SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, v.24, n.6, p. 885-892, Março 2001.

MACBAIN, J.W., The Sorption of Gases And Vapors by Solids, Ruthedge & Sons, Londres 1932 apud D. W. Breck, **Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry And Use**, John Wiley & Sons, New York 1974.

MACEDO, J.L. **Preparação e caracterização de materiais com base zeolítica para aplicação em catálise.**, 2007. 144 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, DF. 2007.

MARTÍNEZ, C.; VERBOEKEND, D.; PÉREZ-RAMÍREZ, J.; CORMA, A. Stabilized hierarchical USY zeolite catalysts for simultaneous increase in diesel and LPG olefinicity during catalytic cracking. **Catalysis Science & Technology**, v.3, p.972-981, 2013.

MASCARENHAS, A. J. S., OLIVEIRA, E. C., PASTORE, H. O. Peneiras Moleculares: Seleccionando as moléculas por seu tamanho. **Química Nova** (edição especial).p. 25-34, Maio 2001.

MATSUKATA, M. et al., Conversion of dry gel to microporous crystals in gas phase, **Topics in Catalysis**, v. 9, p. 77-92, 1999. MATSUKATA, M.; OSAKI, T.; OGURA, M.; KIKUCHI, E. **Microporous and Mesoporous Materials** 56 1–10, 2002.

MATSUKATA, M. et al., **Microporous Mesoporous Mater.**, 48, 23. 2001.

MELO, A. C. R.. **Craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de girassol (*Helianthus annuus L.*) sobre materiais micro e mesoporosos.** Tese (Doutorado em Química). Natal, RN, 2010.

MEYNEN, V., COOL, P., VAANSANT, F., Verified syntheses of mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, Vol. 125, pag.170–223, 2009.

MILTON, R. M.. U.S. Patent 2, 882, 243 (1959); **U.S. Patent** 2,882,244, 1959.

NOTARI, B. Microporous Crystalline titanium silicates. **Adv. Catal.**, 41, p. 253, 1996.

OGURA, M., et al., A mechanistic study on the synthesis of MCM-22 from SBA-15 by dry gel conversion to form a micro- and mesoporous composite, **Catalysis Today**, v. 168, p. 118–123, 2011.

OGURA, M., et al., Formation of ZMM-n: The composite materials having both natures of zeolites and mesoporous silica materials, **Microporous and Mesoporous Materials**, v.101, p. 224–230, 2007.

OGURA, M., et al., Preparation of zeolitic mesoporous aluminosilicate by vapor phase transport method, **Studies in Surface and Catalysis**, v. 158, p. 493-500, 2005.

ON, D.T.; KALIGUINE, S.; **Angew. Chem.**, 113, p. 3348, 2001.

PACE, G.G.; RENDÓN, A.M.; FUENTES, G.R. **Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales.** 2. ed. Caracas: EdIT- Editora Innovación Tecnológica, Facultad de Ingeniería, UCV. 2000.

PARMENTIER, J., et al., New carbons with controlled nanoporosity obtained by nanocasting using a SBA-15 mesoporous silica host matrix and different preparation routes, **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 65, p. 139–146, 2004.

PAYRA, P.; DUTTA, P. K., Zeolites: A Primer. In: Auerbach, S.M.M., Carraro, K. A., Dutta, P. K., **Handbook Of Zeolite Science And Technology**, Marcel Dekker Inc., p. 1-17, 2003.

PERGHER, S. B. C. ; OLIVEIRA, L. C. A. ; SMANIOTTO, A. ; PETKOWICZ, D. I. Materiais magnéticos baseados em diferentes zeólitas para remoção de metais em água. **Quim. Nova**, v. 28, n. 5, p. 751-755, 2005.

RAO, P. R., LEON Y LEON, C. A., UHEYAMA, K., & MATSUKATA, M. Synthesis of BEA by dry gel conversion and its characterization. **Microporous and Mesoporous Materials**, 21(4-6), 305-313. 1998.

RODELLA, C.B. **Preparação e caracterização de catalisadores de V₂O₅ suportado em TiO₂**, Tese de Doutorado, USP, 2001.

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

SAMIEY, B.; C.H. CHENG e J. WU **Materials** , 7(2), 673-726, 2014.

SANTOS, L. R. M. **Preparo e avaliação da zeólita Beta mesoporosa para aplicação em FCC**. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2016.

SAYARI, A., Periodic mesoporous materials: synthesis, characterization and potential applications, **Stud. Surf. Sci. Catal.**, v. 102, p. 1-46, 1996.

SEGOVIA, F. M. – 1º Curso Iberoamericano sobre peneiras moleculares, CYTED, **Ediciones Técnicas Intevap**, Caracas, Venezuela, p. 1-24, 1993.

SENA, F. C. - **Síntese de peneira molecular mesoporosa AL-SBA-15 por diferentes rotas**. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química. 2012.

SERRANO, D.P., GARCÍA, R.A., VICENTE ,G., LINARES, M., PROCHÁZKOVÁ, D., C’EJKA, J. Acidic and catalytic properties of hierarchical zeolites and hybrid ordered mesoporous materials assembled from MFI protozeolitic units. **Journal of Catalysis**, v. 279, p. 366–380, 2011.

SERRANO, D.P.; GARCÍA, R.A.; OTERO, D. Friedel–Crafts acylation of anisole over hybrid zeolitic-mesostructured materials. **Applied Catalysis A: General**, v. 359, p. 69–78, 2009.

SILVA, E. F. B., **Síntese, caracterização e avaliação catalítica do silicoaluminofosfato SAPO-11 sulfatado**, Dissertação de mestrado, UFRN. Natal, 2008.

SKOOG, D. A. and LEARY, J. J., **Principles of Instrumental Analysis**, 4th Ed., aunders College Publishing, New York, 1992.

SMART, L., MOORE, E. **Solid State Chemistry, An Introduction**. Londres: Chapman & Hall, p 407. 1992.

SOUZA, B. F., SENA, F.C., FERNANDES, L. D., Síntese e Caracterização de Zeólita Beta em Meio Seco. **XXI SICAT**. Málaga-Benalmádena-Costa. España, 2008.

SUN, J; ZHU, G; CHEN, Y; LI, J; WANG, L; PENG, Y; LI, H; QIU, S. Synthesis, surface and crystal structure investigation of the large zeolite beta crystal. **Microporous and Mesoporous Materials**. v.102, p. 242–248, 2007.

SZCZODROWSKI, K., PRÉLOT, B., LANTENOIS, S., DOUILLARD, J-M., ZAJAC, J., Effect of heteroatom doping on surface acidity and hydrophilicity of Al, Ti, Zr-doped mesoporous SBA-15. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 124, pag. 84–93, 2009.

SZOSTAK, R., **Molecular Sieves Principles of Synthesis and Identification**, Van Nostrand Reinhold, New York, 290, 1989.

TAGUSHI, A.; SCHUTH, F.; Ordered mesoporous materials in catalysis, **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 77, p. 1-45, 2005.

TONG M, ZHANG D, FAN W, et al. Synthesis of chiral polymorph A-enriched zeolite Beta with an extremely concentrated fluoride route. **Scientific Reports**. 5:11521, 2015.

VALENTE, T. D., **Síntese da mordenita a partir da Al-SBA-15**.Dissertação (mestrado) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2015.

VAN DER WAAL, J. C., RIGUTTO, M. S., VAN BEKKUM H., Zeolite Titanium Beta: A selective catalyst for the gas-phase Meerwein–Ponndorf–Verley, and Oppenauer reactions, **Chemical Communications**, p.1241, 1994.

VINU, A.,MURUGESAN, V.,BÖHLMANN, W., HARTMANN, M., An Optimized Procedure for the Synthesis of AISBA-15 with Large Pore Diameter and High Aluminum Content. **J. Phys. Chem. B**, vol. 108, pag. 11496-11505, 2004.

WADLINGER, R. L. ; KERR, G. T. e ROSINSKI, E. J. **US Patent** 3,308,069, 1967.

WADLINGER, R.L. et al., **US Pat.** 3375205, 1968.

WEITKAMP, J., Zeolites and Catalysis. **Solid State Ionics**, v. 131, n. 1, p. 175–188, 2000. 91

XU, W.; J. DONG, J. LI, F. WU J. Chem. Soc., **Chem. Commun.** p. 755. 1990.

ZAIDI, S. S. A. e ROHANI, S. **Reviews in Chemical Engineering** Vol. 21, No. 5, 2005 .

ZHANG, H.; LI, Y. Preparation and characterization of Beta/MCM-41 composite zeolite with a stepwise-distributed pore structure. **Powder Technology**, v.183, p. 73–78, 2008.

ZHAO, D.; J. FENG, Q. HUO, N. MELOSH, G.H. FREDRICKSON, B.F. CHMELKA, G.D. STUCKY, **Science** 279, 548. 1998.

ZHAO, Y. X.; BAMWENDA, G. R.; GROTEN, W. A.; WOJCIECHOWSKI, B. W. The chain mechanism in catalytic cracking: the kinetics of 2-methylpentane cracking. **Journal of Catalysis**, v. 140, n. 1, p. 243-161, 1993.

ZHIDOMIROV, G. M., *et al.* Molecular models of catalytically active sites in zeolites. Quantum chemical approach. **Catalysis Today**, v.51, p. 397-410, 1999.

APÊNDICE A

Para o cálculo das massas dos reagentes foi utilizado as planilhas em Excel, expostas nas Figuras 56 a58.

(60 SiO ₂ :1,0 P123:172,5 H ₂ SO ₄ :6000H ₂ O)					
Reagente	Massa Molecular	N° Moles	Massa	Massa receita (g)	Massa Receita corrigida (g)
			0,00	0,00	0,00
SiO ₂	208,33	60,00	12499,80	21,50	21,50
			0,00	0,00	0,00
P123	5800,00	1,00	5800,00	9,98	9,98
H ₂ SO ₄	98,07	172,50	16917,08	29,10	29,10
H ₂ O	18,01	4500,00	81045,00	139,42	139,42
			116261,88	200,00	200,00
					Massa total (g)
					4,45

Massa desejada:	200,00
-----------------	--------

Figura 56- Planilha de cálculos para síntese das amostras SBA-15.

(25 SiO ₂ :1,0Al ₂ O ₃ :1,5Na ₂ O:4,5 TEAOH:240H ₂ O)					
Reagente	Massa Molecular	N° Moles	Massa	Massa receita (g)	Massa Receita corrigida (g)
			0,00	0,00	0,00
SiO ₂	60,08	25,00	1502,00	134,89	337,23
Al ₂ O ₃	101,98	1,00	203,96	18,32	18,32
TEAOH	147,26	4,50	662,67	59,51	148,78
NaOH	40,00	2,96	0,01	0,00	0,00
H ₂ O	18,01	240,00	4312,20	387,27	95,66
			6680,84	600,00	600,00
					Massa total (g)

Massa desejada:	600,00
-----------------	--------

Figura 57- Planilha de cálculos para síntese da amostra BETA.

GEL	SiO ₂	Al ₂ O ₃	AlCl ₃	AlCl ₃ .6H ₂ O	NaOH	TEAOH 20%
MM g/mol	60.08	101.96	133.34	241.432	39.997	147.26
n de mol gel	60	1	2	2	6.32	30.3
massa	3604.8	101.96	266.68	482.864	252.781	4461.978
massa de SiO ₂	10.1575	0.2873	0.7514	1.3606	0.7123	12.5728
m corrigida					0.7123	62.86415548

Figura 58 - Planilha de cálculos para síntese das amostras B-Si e Aluminização e síntese das amostras B-Al-Si.

APÊNDICE B

Neste apêndice são apresentados os gráficos de distribuição de tamanho de poros obtidos a partir das análises BJH de adsorção de nitrogênio e são expostas nas Figuras 58 a 68.

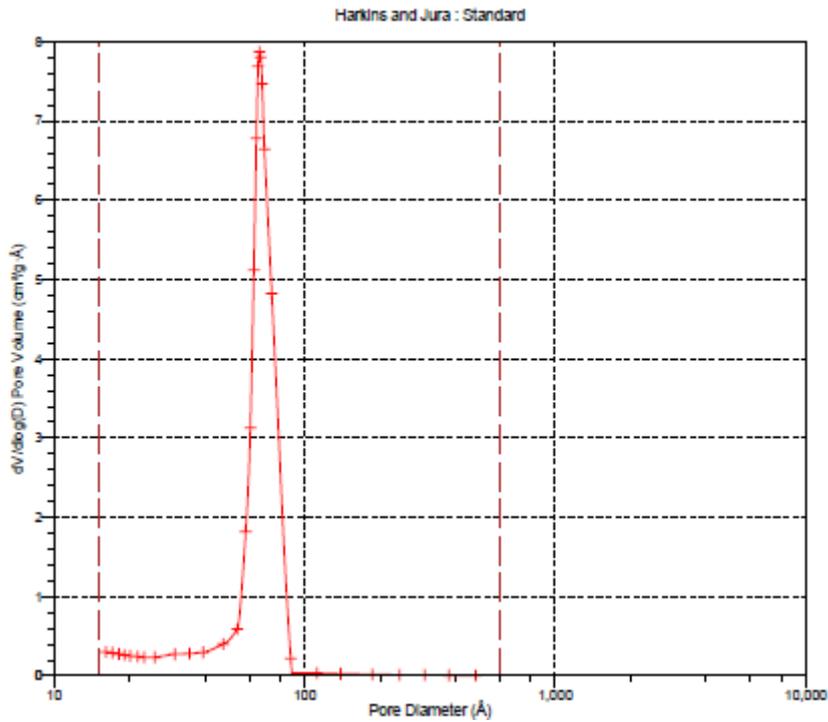


Figura 59- gráfico de distribuição de tamanho de poros da amostra SBA-15 C.

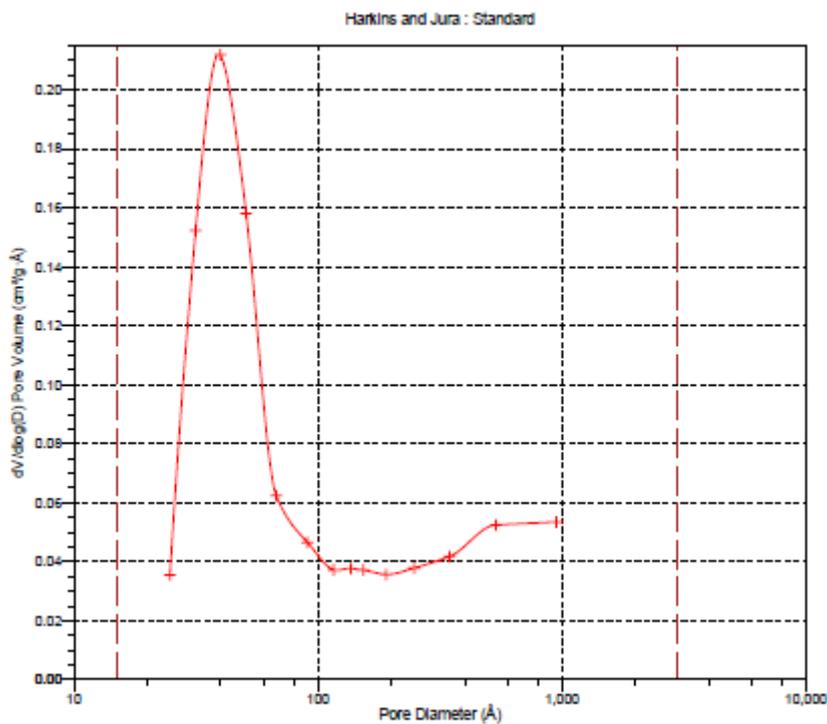


Figura 60- gráfico de distribuição de tamanho de poros da amostra BETA.

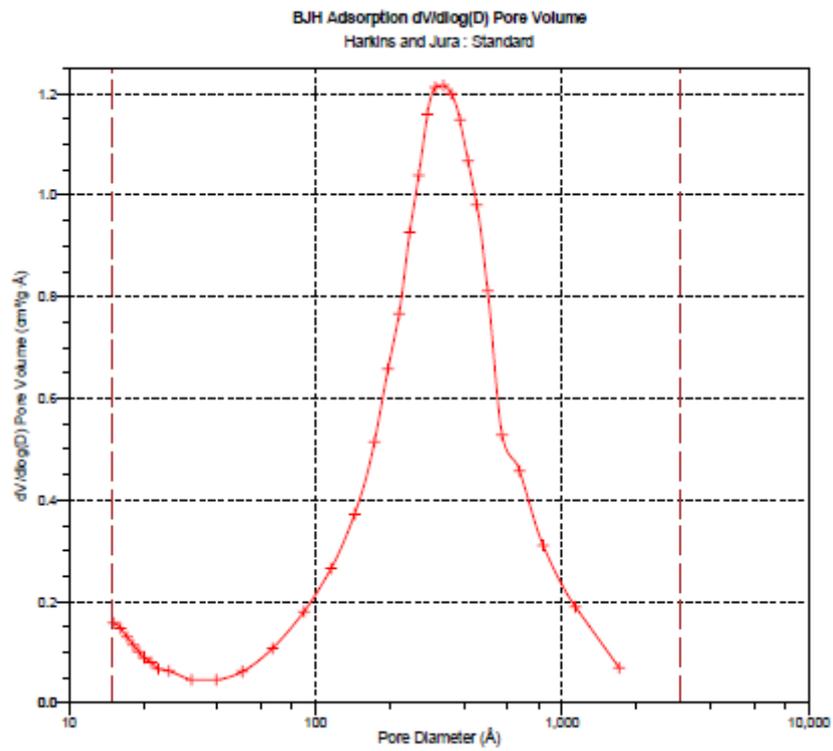


Figura 61- gráfico de distribuição de tamanho de poros da amostra BETA SAC 15.

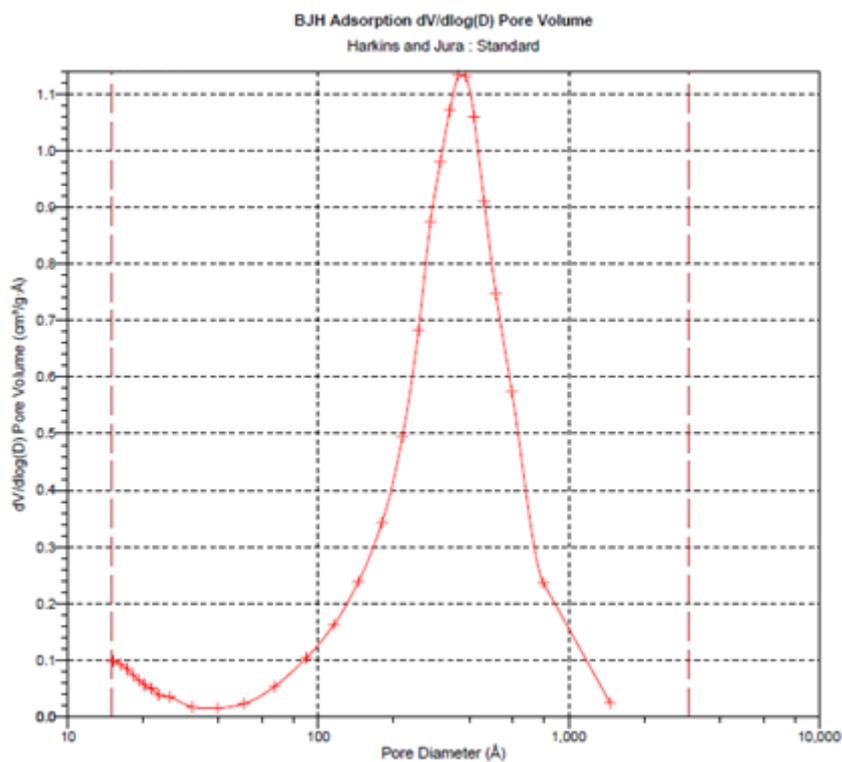


Figura 62- gráfico de distribuição de tamanho de poros da amostra BETA SAC 24.

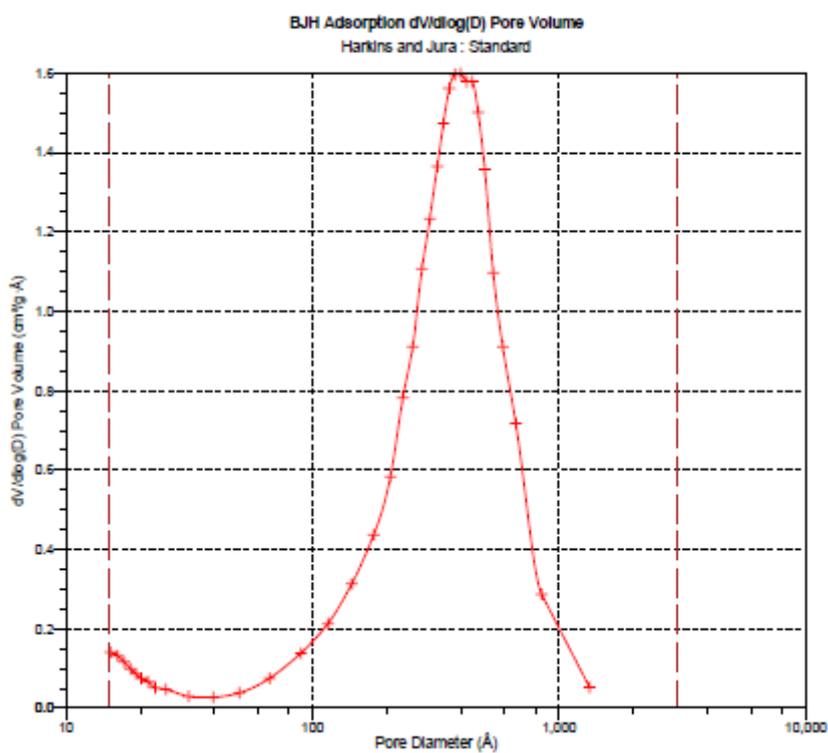


Figura 63- gráfico de distribuição de tamanho de poros da amostra BETA SAC 48.

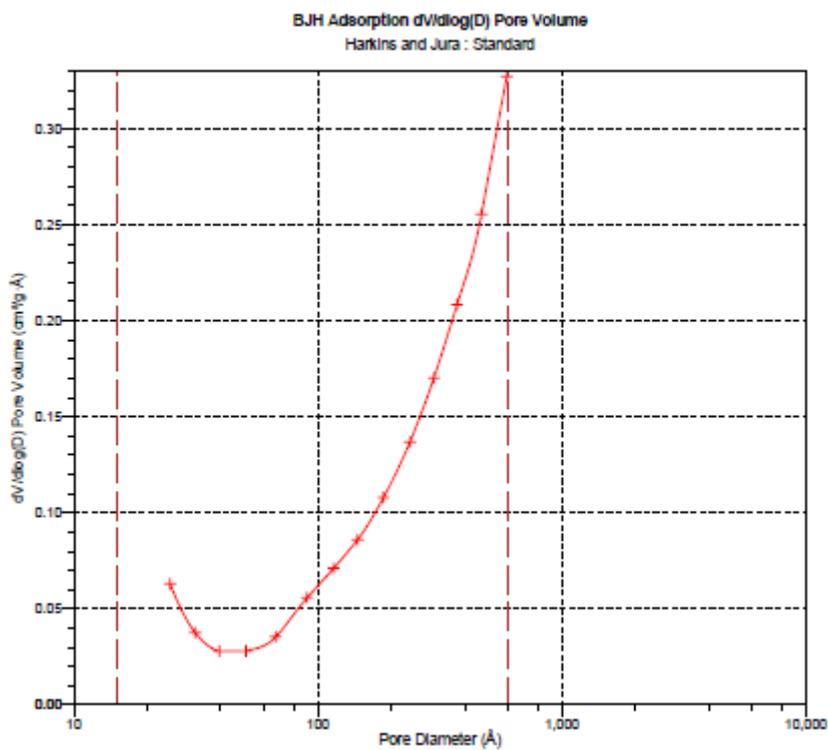


Figura 64- gráfico de distribuição de tamanho de poros da amostra B-Si-C2-48.

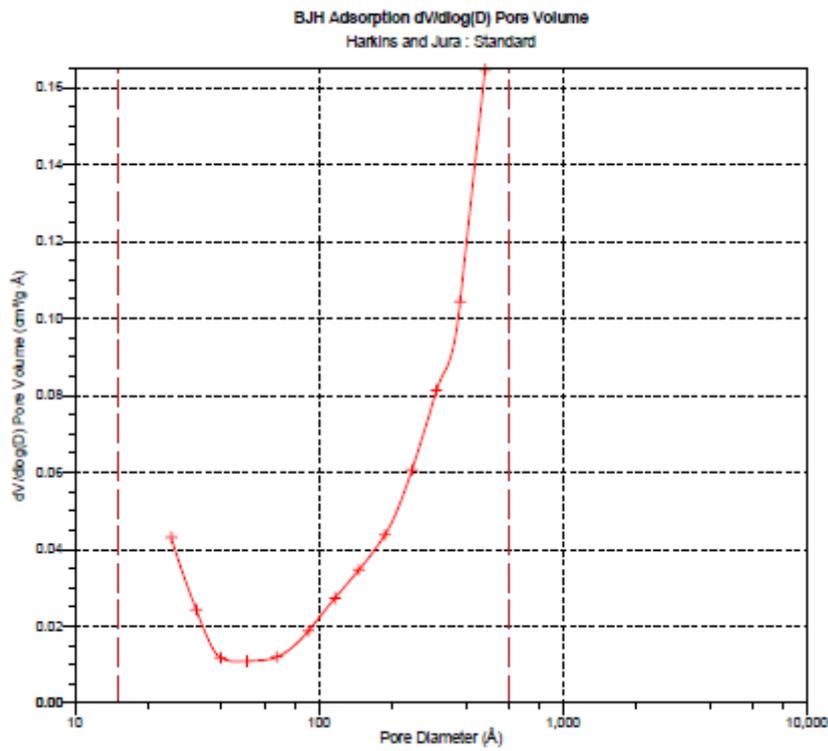


Figura 65- gráfico de distribuição de tamanho de poros da amostra B-Si-C2-72.

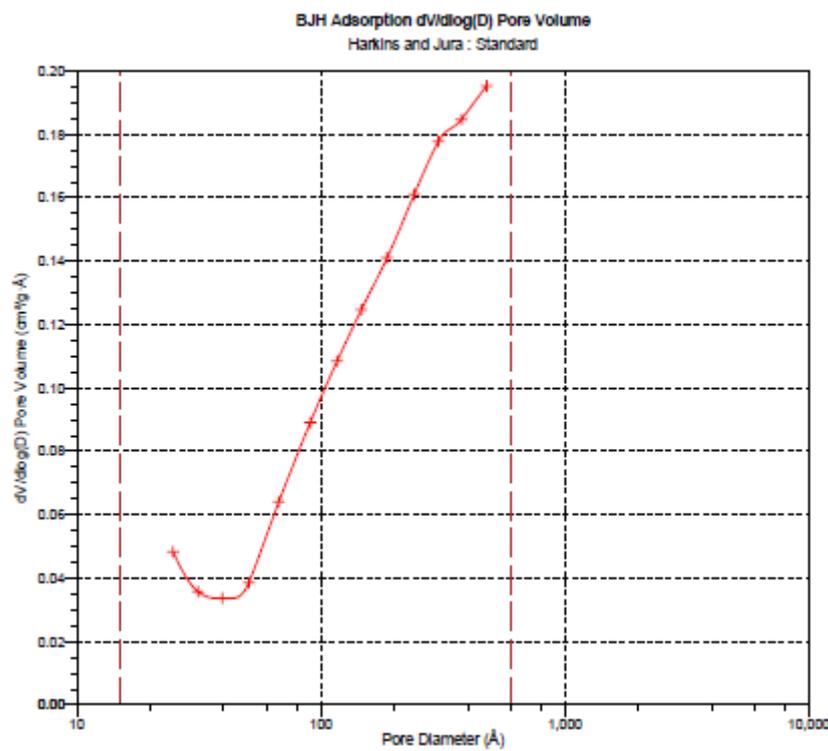


Figura 66- gráfico de distribuição de tamanho de poros da amostra B-Al-Si-C2-24.

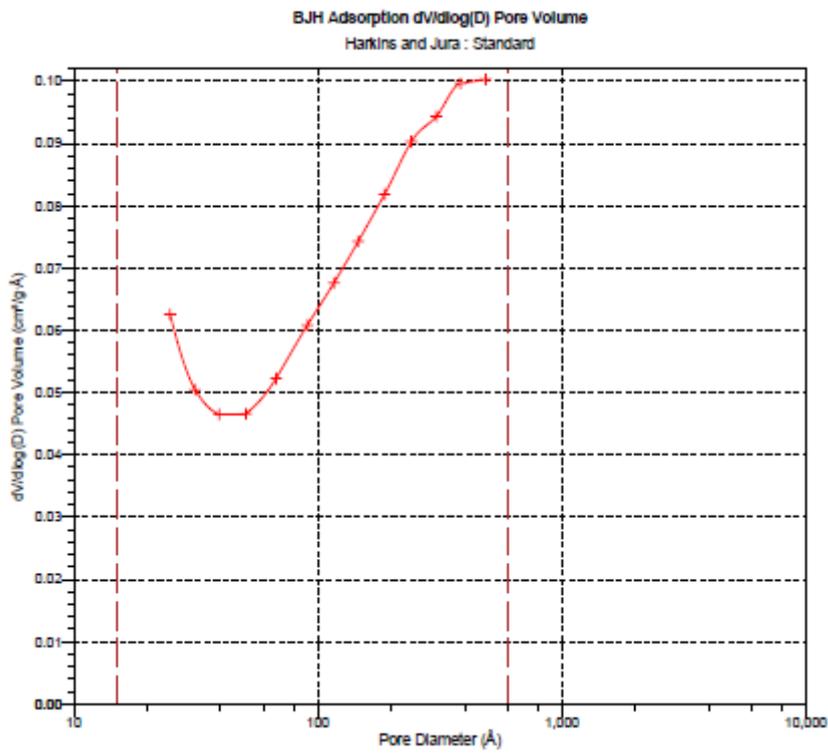


Figura 67- gráfico de distribuição de tamanho de poros da amostra B-Al-Si-C2-48.

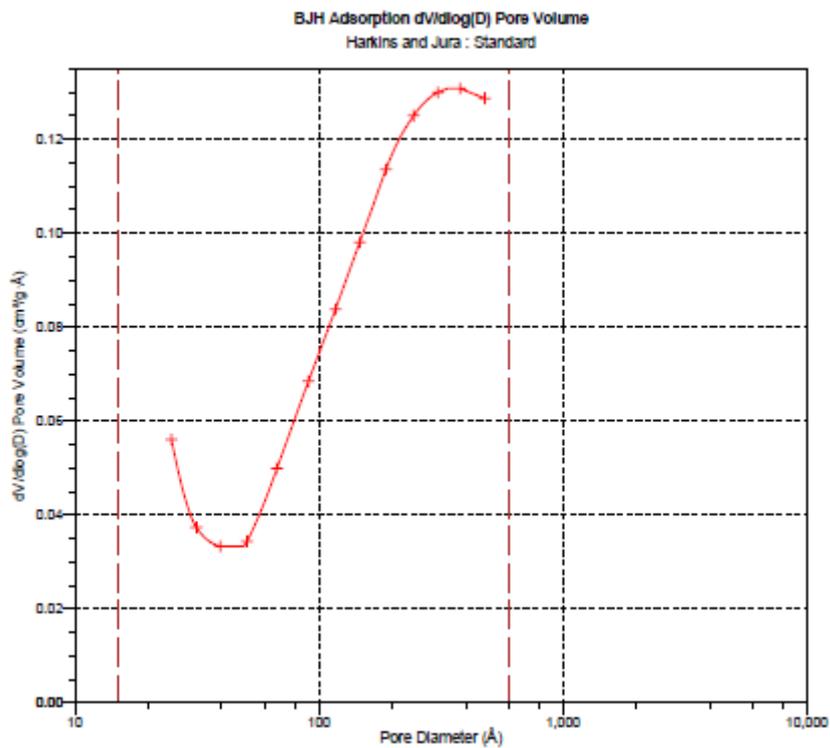


Figura 68- gráfico de distribuição de tamanho de poros da amostra B-Al-Si-C2-72.