

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

DISSERTAÇÃO

**ESTUDO DAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS NA SÍNTESE DA
PENEIRA MOLECULAR MESOPOROSA Al-SBA-15**

NATHALIA FERREIRA DE ARAÚJO

2013

660.28

A663e

T

Araújo, Nathalia Ferreira de, 1988-
Estudo das variáveis operacionais
na síntese da peneira molecular
mesoporosa Al-SBA-15 / Nathalia
Ferreira de Araújo. - 2013.
76 f. : il.

Orientador: Lindoval Domiciano
Fernandes.

Dissertação (mestrado) -
Universidade Federal Rural do Rio
de Janeiro, Curso de Pós-Graduação
em Engenharia Química, 2013.

Bibliografia: f. 49-54.

1. Peneiras moleculares -
Síntese - Teses. 2. Materiais
mesoporosos - Síntese - Teses. 3.
Adsorção - Teses. 4. Processos
químicos - Teses. 5. Engenharia
química - Teses. I. Fernandes,
Lindoval Domiciano, 1965-. II.
Universidade Federal Rural do Rio
de Janeiro. Curso de Pós-Graduação
em Engenharia Química. III. Título.



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

**ESTUDO DAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS NA SÍNTESE DA
PENEIRA MOLECULAR MESOPOROSA AI-SBA-15**

NATHALIA FERREIRA DE ARAÚJO

Sob a Orientação de
Lindoal Domiciano Fernandes

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

Seropédica, RJ.
Julho de 2013

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

NATHALIA FERREIRA DE ARAÚJO

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

DISSERTAÇÃO APROVADA EM __/__/_____

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

Donato Alexandre Gomes Aranda, D.Sc.

Yiu Lau Lam, Ph.D

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao meu marido e a minha família, que tanto contribuíram para meu progresso.

AGRADECIMENTOS

Agradeço sempre primeiramente a Deus, que sem ele este trabalho não seria possível.

Agradeço a São Miguel Arcanjo e a Virgem Maria.

Agradeço ao meu marido Alex pela compreensão e incentivo durante todo o período de escola, faculdade e também de pós-graduação. Te amo.

Aos meus pais que tanto amo, Maurillo e Claudia, por todos os ensinamentos morais, pessoais e profissionais.

Ao meu irmão Netinho, que também muito contribuiu para meu crescimento pessoal e profissional.

Ao meu orientador Professor Lindoval, por toda compreensão, atenção e ensinamentos transmitidos durante o período do mestrado.

A Claudia Carvalho, diretora da PROCAT, pelos ensinamentos e pela compreensão.

A todos os professores da UFRRJ, que tanto me ensinaram no período de graduação e pós-graduação.

Aos técnicos da PROCAT, que contribuíram na realização dos testes experimentais.

Agradeço aos membros do Laboratório de Catálise da UFRRJ.

Aos estagiários, técnicos e alunos do LADEQ/UFRRJ que contribuíram nas análises dos testes experimentais deste trabalho.

RESUMO

ARAUJO, Nathalia Ferreira. **Estudo das variáveis operacionais na síntese da peneira molecular mesoporosa Al-SBA-15**. 2013. 63p Dissertação (Mestrado em Ciências). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2013.

Neste trabalho foi realizado um estudo da síntese da peneira molecular mesoporosa SBA-15 em autoclaves agitadas, tendo o alumínio incorporado de forma direta. Para esta síntese foram preparados géis apresentando a seguinte composição molar : 14 SiO₂ : 1 Al₂O₃: 0,235 P123 : 1800 H₂O. Estes géis eram envelhecidos a 40°C por um determinado tempo e depois aquecidos a 100°C. Foi feito um estudo do tempo de envelhecimento, do tempo de síntese, da temperatura e da agitação na síntese desta peneira molecular. As amostras resultantes foram analisadas por difração de raio X, adsorção de nitrogênio, difração de raio laser e microscopia de transmissão eletrônica. Foi observado que o envelhecimento do gel de síntese por 15 horas a temperatura de 40°C influencia significativamente as propriedades texturais das amostras obtidas. As amostras obtidas sem envelhecimento apresentaram volume de mesoporos inferiores e uma distribuição do tamanho de poros mais larga que aquelas obtidas com o envelhecimento. No estudo da agitação, observou-se que as amostras com agitação mais vigorosa apresentaram valores de volume de mesoporos ligeiramente superiores. Foi observado também que as amostras agitadas eram formadas em tempos mais curtos de síntese. A amostra sintetizada a uma temperatura de 120°C apresentou valor de volume de mesoporos maior e poros mais largos que aquelas obtidas a temperatura de 100°C. Foi feito um experimento aumentando a escala de reatores de 300mL para reatores de 5L. Foi observado que a amostra resultante deste estudo apresentou um volume de mesoporos primários levemente inferior ao da amostra obtida em condições similares em reatores de 300mL. Por microscopia de transmissão eletrônica foi observado que as amostras apresentaram mesoporos regularmente arranjados no espaço.

Palavras chave: Al-SBA-15, mesoporos, agitação.

ABSTRACT

ARAUJO, Nathalia Ferreira. **Operating study of variables in the synthesis of mesoporous Al-SBA-15 molecular sieve.** 2013, 63p. Dissertation (Science Master). Technology Institute, Chemical Engineering Department, Seropédica: UFRuralRJ, 2013.

A study was made of the synthesis of mesoporous SBA-15 molecular sieve in stirred autoclaves, with directly incorporated of aluminum. This synthesis gels were prepared with molar composition: 14 SiO₂: 1 Al₂O₃: 0.235 P123: 1800 H₂O. These gels were aged at 40 ° C for a certain time and then heated to 100 ° C. A study was made of the aging time, synthesis time, temperature and agitation in the synthesis of molecular sieve. The resulting samples were analyzed by X-ray diffraction (XRD), nitrogen adsorption-desorption at 77 K, transmission electron microscopy (TEM) and laser diffraction. It was observed that the aging of the synthesis gel for 15 hours at a temperature of 40 ° C significantly affect the textural properties of the samples. The samples showed no aging lower volume of mesopores and a pore size distribution wider than those obtained with aging. In the study of stirring, it was observed that the samples with more vigorous agitation had values slightly higher volume of mesopores. It was also observed that the samples were shaken formed in shorter times synthesis. The sample synthesized at a temperature above 120 ° C showed a value higher volume of mesopores and pores larger than those obtained at a temperature of 100 ° C. It was an experiment done by increasing the scale reactors 300mL to 5L reactors. It was observed that the sample resulting from this study had a volume of mesopores primary slightly lower than the sample obtained under similar conditions in reactors of 300mL. For transmission electron microscopy it was observed that the samples had mesopores regularly arranged in space.

Key Words: Al-SBA-15, mesopores, agitation.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Dados texturais das amostras obtidas através da síntese a 100°C, por diferentes períodos de tempo, com agitação de 300 RPM, com e sem envelhecimento do gel de síntese.	36
Tabela 2- Dados texturais das amostras em diferentes agitações e tempos de síntese.	41
Tabela 3- Dados texturais das amostras MP 18 e MP 21.	43
Tabela 4- Dados texturais das amostras MP 18 e MP 30.	45
Tabela 5 - Todos os experimentos realizados neste trabalho.	55

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estruturas mais comuns dos materiais da família M41S: A–hexagonal, B–cúbica e C–lamelar [14].	6
Figura 2- Estrutura hexagonal dos canais da MCM-41 e SBA-15 [16].	6
Figura 3- Estrutura TEOS [17].	7
Figura 4 -Representação esquemática de diferentes estruturas de copolímeros: (A) copolímero randômico, (B) copolímero dibloco, (C) copolímero tribloco, (D) copolímero enxertado e (E) copolímero estrela [33]. ...	9
Figura 5- Estrutura do P123 [36].	10
Figura 6 - Representação esquemática das estruturas de agregação formadas por copolímeros em bloco [33].	11
Figura 7- Mecanismo de Formação SBA-15 [15].	12
Figura 8- Linhas de fluxo características das diferentes componentes de fluxo: a) radial; b) axial; c) tangencial ou rotacional [50].	14
Figura 9- Impelidores: a) Naval; b) Pá inclinada; c) alta eficiência; d) pá reta; e) Rushton; f) Pá de ponta; g) Moinho de colóides; h) Disco Cawles [51].	15
Figura 10- Difratoograma de raio X característico da SBA-15 [53].	17
Figura 11- Isotermas (n versus P/P_0) do tipo I ao tipo VI [56].	19
Figura 12- Curvas calculadas a partir da equação de BET para: (A) $c = 1$; (B) $c = 11$; (C) $c = 100$; (D) $c = 10.000$, onde n/n_m é equivalente a V/V_m [56].	21
Figura 13- Isotermas do tipo IV (linha contínua) e do tipo II (linha tracejada) [56].	22
Figura 14- Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 característica da SBA-15 [14].	22
Figura 15- Fluxograma do procedimento de síntese da SBA-15 pura segundo Zhao <i>et al.</i> [15].	25
Figura 16- Fluxograma do procedimento de síntese Al-SBA15 proposto por Lin <i>et al.</i> [47].	26
Figura 17- Fluxograma de formação da Al-SBA-15 proposto por este trabalho.	27
Figura 18- Foto da autoclave utilizada na síntese estática.	28
Figura 19- Foto dos Reatores 300 mL da Parr Instruments modelo 4566.	29
Figura 20- Foto do impelidor dos reatores de 300 mL.	29
Figura 21- Reator de 5L da Parr Instruments modelo 4584.	30
Figura 22- Foto do impelidor do reator de 5L.	31
Figura 23- Difratoograma de raio X das amostras obtidas no estudo do envelhecimento do gel de síntese a 300RPM. (a) 48 horas de síntese, (b) 24 horas de síntese, (c) 12 horas de síntese e (d) 8 horas de síntese. ...	35
Figura 24- Isoterma de adsorção de nitrogênio das amostras com e sem envelhecimento do gel de síntese.	36
Figura 25- Difratoograma de raio X das amostras sintetizadas com diferentes rotações e tempos de síntese onde (a), (b) e (c) referem-se a 24, 12 e 8 horas de síntese.	39

Figura 26- Isoterma de adsorção/desorção para o estudo do agitação e do tempo de síntese.....	40
Figura 27- Difractometria de raio X- Efeito para o estudo do efeito da temperatura de síntese.....	42
Figura 28- Isoterma de adsorção/dessorção para o estudo do efeito da temperatura de síntese.....	42
Figura 29- Difractograma de raio X das amostras MP 18 e MP 30.....	44
Figura 30- Isoterma de adsoção/dessorção das amostras MP 18 e MP 30.	44
Figura 31- Imagens obtidas por MET mostrando o arranjo hexagonal de poros (a) e canais unidirecionais (b).	46
Figura 32- Distribuição do tamanho da partícula da amostra MP 5/4.....	57
Figura 33- Distribuição do tamanho da partícula da amostra MP 4/4.....	57
Figura 34- Distribuição do tamanho da partícula da amostra MP 5/3.....	58
Figura 35- Distribuição do tamanho da partícula da amostra MP 4/3.....	58
Figura 36- Distribuição do tamanho da partícula da amostra MP 5/2.....	58
Figura 37- Distribuição do tamanho da partícula da amostra MP 4/2.....	58
Figura 38- Distribuição do tamanho da partícula da amostra MP 5/1.....	59
Figura 39- Distribuição do tamanho da partícula da amostra MP 4/1.....	59
Figura 40- Distribuição do tamanho da partícula da amostra MP 3.....	59
Figura 41- Distribuição do tamanho da partícula da amostra MP 12.....	60
Figura 42- Distribuição do tamanho da partícula da amostra MP 6.....	60
Figura 43- Distribuição do tamanho da partícula da amostra MP 11.....	60
Figura 44- Distribuição do tamanho da partícula da amostra MP 29.....	61
Figura 45- Distribuição do tamanho da partícula da amostra MP 28	61
Figura 46- Distribuição do tamanho da partícula da amostra MP 18.....	61
Figura 47 - Distribuição do tamanho de partícula da amostra MP 3/5.....	62
Figura 48- Distribuição do tamanho da partícula da amostra MP 12.....	62
Figura 49- Distribuição do tamanho da partícula da amostra MP 16.....	62
Figura 50- Distribuição do tamanho da partícula da amostra MP 21.....	63
Figura 51- Distribuição do tamanho da partícula da amostra MP30.....	63

LISTA DE ABREVIACOES DE SÍMBOLOS

SBA- Santa Bárbara Amorphus

PROCAT -Unidade Protótipo de Catalisadores

FCC - *Fluid Catalytic Craking*

CMC- Concentração Micelar Crítica

LCA- Limite de Concentração Agregacional

SUMÁRIO

OBJETIVO	1
CAPÍTULO I	2
1. INTRODUÇÃO.....	2
CAPÍTULO II.....	3
2. REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1 A catálise.....	3
2.2 Materiais porosos	4
2.2.1 Peneiras moleculares microporosas.....	5
2.2.2 Peneiras moleculares mesoporosas	5
2.3 Direcionadores de estruturas.....	8
2.3.1 Copolímeros utilizados como direcionadores	9
2.3.1.1 Copolímeros triblocos PEO-PPO-PEO	9
2.4 SBA-15	11
2.5 Incorporação de heteroátomos na SBA-15	12
2.6 Estudo da agitação	13
2.7 Métodos de caracterização	16
2.7.1 Difractometria de raio X (DRX)	16
2.7.2 Área superficial	18
2.7.2.1 Adsorção física ou fisissorção.....	18
2.7.2.2 Adsorção química ou quimissorção	18
2.7.2.3 Isoterma de adsorção	19
2.7.3 Distribuição do tamanho de partícula	24
CAPÍTULO III	25
3. MATERIAL E MÉTODOS	25
3.1 Preparação da Al-SBA-15 em reatores estáticos.....	27
3.2 Preparação da Al-SBA-15 em reatores 300mL	28
3.3 Preparação da Al-SBA-15 em reatores 5000 mL.....	29
3.4 Caracterizações	31
3.4.1 Difração de raio X.....	31
3.4.2 Adsorção e dessorção de nitrogênio	31
3.4.3 Tamanho de partícula.....	31
3.4.4 Microscopia de transmissão eletrônica	32

CAPÍTULO IV	33
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
4.1 Formação da AI-SBA-15	33
4.1.1 Estudo do efeito do envelhecimento do gel de síntese.....	33
4.1.2 Estudo do efeito da agitação e do tempo de síntese	38
4.1.3 Estudo do Efeito da temperatura de reação	41
4.1.4 Estudo do aumento de escala	43
CAPÍTULO V	47
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	47
5.1 CONCLUSÕES	47
5.2 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	48
CAPÍTULO VI	49
6. BIBLIOGRAFIA	49
ANEXO I	55

OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo geral o estudo das variáveis na síntese da peneira molecular mesoporosa Al-SBA-15 em reatores agitados afim de viabilizar o aumento de escala. Para atingir o objetivo geral, foram propostos os seguintes objetivos específicos:

- Estudo do efeito da agitação.
- Estudo do efeito da temperatura de síntese.
- Estudo do efeito do tempo de síntese.
- Estudo do efeito do tempo de envelhecimento do gel de síntese.
- Caracterizações do produto final através difração de raio X, adsorção de nitrogênio, difração de raio laser e microscopia de transmissão eletrônica.

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

A catálise é importante devido ao grande número de aplicações dos processos catalíticos na indústria como por exemplo a indústria química, a petroquímica e bioquímica. Existe hoje uma grande preocupação com meio ambiente, com isso são crescentes os investimentos em pesquisas para desenvolvimento de novas tecnologias. Há boas perspectivas para o desenvolvimento de novos catalisadores, de catalisadores alternativos e de processos de catálise ambiental, química fina, hidrotratamento de óleos pesados, geração de hidrogênio, novos materiais e biomassa [1].

Atualmente, a preparação de catalisadores com características inovadoras, que possibilitem maior produção de produtos com alto valor agregado e menor produção de produtos secundários ou até mesmo a rápida degradação de produtos não desejáveis, é uma constante. A catálise pode contribuir tanto na questão econômica quanto na ecológica, e porque não dizer, nas duas concomitantemente. Desta forma, a preparação e o estudo das características de novos catalisadores é uma necessidade do mercado.

Zeólitas são aluminosilicatos microporosos classificados mineralogicamente de tectossilicatos porosos [2]. As zeólitas tiveram aplicação pioneira em 1962 em processos de craqueamento de petróleo e assumiram hoje a posição de catalisadores mais importantes na indústria química [2]. Porém, as zeólitas apresentam dimensões dos poros tais que permitem a adsorção de moléculas apresentando certas dimensões, enquanto rejeitam outras de dimensões maiores. Surgiu então a necessidade de materiais com diâmetro de poros maiores para utilização no processamento de moléculas mais volumosas, típicas de craqueamento de petróleo, produtos farmacêuticos e na química fina.

Visando compensar a limitação das zeólitas no processamento de moléculas mais volumosas, foram desenvolvidas as peneiras moleculares mesoporosas. Estes sólidos têm sido estudados há mais de 15 anos [3] e apresentam um número potencial de novas aplicações devido a um sistema de poros de tamanho bem definidos e arranjos regularmente no espaço na forma de fases tetragonal, cúbica, hexagonal ou lamelar. Outra razão para o seu potencial aplicativo é a possibilidade de controlar o tamanho do poro com a utilização de direcionadores de estrutura específicos [4].

Com estas diversas características, estes novos materiais têm despertado a comunidade científica devido suas diversas aplicações. Neste aspecto, a SBA-15 tem ganhado grande visibilidade, pois apresenta características como elevada área superficial (600-1000 m²/g), estreita distribuição de tamanho de poro, e diâmetro de poro grande. Este trabalho tem como objetivo estudar o processo de síntese da SBA-15 incorporada com Al em reatores agitados afim de viabilizar o aumento de escala.

Este trabalho está dividido em seis capítulos, sendo primeiro capítulo uma introdução sobre o assunto, o capítulo II destina-se a uma fundamentação teórica a respeito dos catalisadores, materiais porosos, a formação da SBA-15 e as caracterizações comumente utilizadas. Os capítulos subsequentes III e IV respectivamente destinam-se a expor os testes experimentais e os resultados obtidos. Já o capítulo V apresenta as conclusões obtidas com este trabalho. Por último, no capítulo VI são apresentadas às bibliografias utilizadas na compreensão e realização de todas as etapas desta dissertação.

CAPÍTULO II

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 A catálise

A importância da catálise deve-se ao grande número de aplicações em processos catalíticos na indústria química e petroquímica, na geração de energia, na preservação do meio ambiente e no desenvolvimento de novos materiais. Processos conhecidos há algumas décadas podem ser otimizados, melhorando os seus desempenhos e suas estabilidades e a pesquisa é fundamental para o desenvolvimento de novas tecnologias.

Inicialmente, o preparo de catalisadores era visto como uma alquimia mas, atualmente essa ciência resulta da junção de conhecimentos em diversas áreas, principalmente física, matemática, materiais e química (analítica, orgânica, inorgânica e físico-química). Sendo, hoje, uma área de extrema importância e, principalmente, em expansão, logo, poder-se-ia ampliar o termo catalisador para material catalítico, uma vez que seu uso agora não se restringe somente à catálise mas, em outras áreas como: sensores de gases, equipamentos eletrônicos, adsorventes, meio ambiente e outras.

Os catalisadores são classificados de acordo com o procedimento de preparação em: catalisadores mássicos e impregnados. Nos catalisadores mássicos o próprio material já é a fase ativa, tais como: catalisadores metálicos, constituídos exclusivamente por metais em pó, carbetos e nitretos mono ou multimetálicos de elementos de transição. Nos catalisadores impregnados, a fase ativa é introduzida, ou fixada, em um sólido já desenvolvido por um processo específico. Por exemplo, um catalisador metálico suportado é constituído por um metal depositado sobre a superfície de um suporte, normalmente, um óxido. O desenvolvimento desse catalisador envolve muitos processos, desde a escolha da fase ativa até o método de formação das partículas precursoras do suporte [5].

Um catalisador já é desenvolvido visando sua aplicação em uma reação específica, e um bom catalisador tem que reunir algumas propriedades fundamentais e outras consideradas secundárias.

As propriedades fundamentais dos catalisadores são[6]:

1) Atividade – uma elevada atividade implica diretamente em obter uma velocidade de reação elevada, ou seja, quantidade de produto formado por volume de catalisador por hora; também pode ser expresso como frequência de rotação (moléculas do reagente transformadas por sitio ativo, na unidade de tempo). Normalmente um bom catalisador deve apresentar elevadas atividade.

2) Seletividade – uma boa seletividade permite obter um bom rendimento do produto desejado e impedir a formação dos indesejáveis. Ser seletivo é direcionar a reação para o mecanismo de interesse e conseguir obter maior quantidade do produto formado, podendo ser expressa em mols de produto desejado por mol de reagente convertido. A alta seletividade reduz o custo de separação, purificação e tratamento dos rejeitos.

3) Estabilidade – uma boa estabilidade do catalisador está relacionada com a quantidade de produto químico processado durante sua vida útil. Atualmente, sabe-se que o catalisador permanece inalterado apenas teoricamente, pois, na realidade durante a sua utilização industrial ocorrem diminuições da atividade e seletividade, ocasionadas pelos seguintes fenômenos: deposição de coque nos sítios ativos dos catalisadores, pela presença de reações indesejáveis, tais como hidrogenação e polimerização; ataques aos sítios ativos pelos agentes ácidos (solubilização); ataques aos sítios ativos por agentes voláteis, como o

cloro presente em uma reação de reforma; recobrimento dos sítios metálicos, ocasionado pela mudança da estrutura cristalina do suporte; adsorções progressivas de venenos presentes nas impurezas dos reagentes ou produtos formados.

Como características secundárias podem-se citar [6]:

1) Morfologia – as características morfológicas externas do catalisador, que são sua forma e sua granulometria, devem atender as necessidades do processo catalítico a que se destina o catalisador preparado. Por exemplo: são recomendados catalisadores esféricos para serem utilizados em um leito turbulento, limitando, assim perdas do material por atrito. Já em um leito fixo podem ser utilizados catalisadores na forma de pastilhas, extrudados cilíndricos ou esferas, desde que apresentem elevada resistência mecânica à compressão.

2) Resistência mecânica – uma boa resistência mecânica engloba elevadas resistências ao atrito e ao esmagamento, propriedades que permitem ao catalisador resistir, quando no leito catalítico, às diversas ações mecânicas existentes.

3) Estabilidade térmica – em algumas reações endotérmicas ou exotérmicas, uma boa condutividade térmica da massa catalítica permite diminuir o gradiente de temperatura tanto no interior do grão como no leito catalítico, favorecendo as transferências de calor.

4) Regenerabilidade – conforme foi colocado na estabilidade, sabe-se que só teoricamente um catalisador é retirado do reator completamente intacto após o seu tempo de campanha. O processo de regeneração ocorre quando o catalisador torna-se ineficiente, ou seja, perde sua atividade ou sua seletividade. Neste caso, ele precisa ser regenerado, sendo para isto submetido a condições que permitem sua recuperação parcial ou total.

5) Reprodutibilidade – é uma propriedade que, embora, esteja relacionada com a etapa de preparação do catalisador, somente pode ser avaliada após as etapas de caracterização e avaliação catalítica. Uma vez que o preparo de um catalisador envolve várias etapas e inúmeros parâmetros, a reprodutibilidade é de difícil maximização.

6) Preço – Quando utilizado industrialmente o catalisador deve apresentar baixo custo de produção, porém em alguns casos ele pode apresentar alto custo e, ainda sim, é considerado atrativo. Esses catalisadores de custo elevado são geralmente utilizados como prova de alguns conceitos. O desenvolvimento de catalisadores mais ativos contribui com a redução dos gastos operacionais. Em alguns casos, a redução operacional ocasionada pela diminuição de poucos graus em um processo catalítico, representa uma grande economia para a empresa.

Conseqüentemente, todo o investimento feito em pesquisa por empresas da área, seja de caráter tecnológico ou acadêmico, representa uma grande visão de futuro, uma vez que o conhecimento dos detalhes das características dos catalisadores é tão importante para a ciência quanto para a operação eficiente dos processos industriais.

2.2 Materiais porosos

Segundo a IUPAC (1972), os materiais porosos podem ser classificados em sólidos microporosos, que são aqueles que apresentam diâmetro de poros menor ou igual a 2 nm, sólidos mesoporosos, que são aqueles que apresentam diâmetro de poros entre 2 e 50nm e os macroporosos que são aqueles que apresentam diâmetro de poros maior que 50 nm [7]. Dentre os sólidos porosos existe uma classe de materiais que apresentam poros com uma distribuição de tamanho e, por isto, são chamados peneiras moleculares. Inicialmente este termo se referia aos sólidos cristalinos microporosos que tinham a sua porosidade determinada pela estrutura cristalina. A partir de 1992, este termo foi estendido aos materiais mesoporos formados com a utilização de arranjos micelares de moléculas de

surfactante como direcionadores. Assim, atualmente tem-se duas classes de peneiras moleculares, as microporosas e as mesoporosas.

2.2.1 Peneiras moleculares microporosas

O maior exemplo de materiais microporosos são as zeólitas. As zeólitas englobam um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características comuns. São aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos (principalmente sódio, potássio, magnésio e cálcio), estruturados em redes cristalinas tri-dimensionais, compostas de tetraedros do tipo TO_4 ($T = Si, Al$) unidos nos vértices através de átomo de oxigênio. Além das zeólitas existem outras peneiras moleculares que apresentam em sua estrutura outros tipos de átomos que não o Al, como B, Fe, P, Co, etc. Dentre as peneiras moleculares microporosas incorporadas com átomos pode-se citar os aluminofosfatos e silícioaluminofosfatos cristalinos e derivados.

As características espaciais dos poros e canais conferem a capacidade específica de peneiramento molecular, pela seletividade a entrada e/ou a saídas das espécies, e também influenciam na atividade catalítica. A acessibilidade intracristalina ocorre nos anéis formados por tetraedros TO_4 , que ao longo do eixo formam canais.

Devido às propriedades das zeólitas, como cristalinidade, elevada área superficial, acidez, capacidade de troca iônica e seletividade [8], estas são utilizadas em uma variedade de aplicações como: processos de separação de gás, catálise, adsorventes e trocadores iônicos de alta capacidade e seletividade [9].

Atualmente a indústria de petróleo utiliza no processo de FCC um catalisador que tem como principal componente ativo a zeólita Y ultra estabilizada [10,11]. Entretanto, esta zeólita está limitada em processar moléculas que apresentem diâmetro cinético inferiores ao diâmetro das aberturas de $7,4 \text{ \AA}$ que dão acesso aos sítios ativos localizados em suas cavidades. Para contornar esta limitação, utiliza-se uma matriz ativa que apresenta atividade de craqueamento inferior a das zeólitas, além de gerar coque no craqueamento. Esta matriz ativa é capaz de processar moléculas maiores quebrando-as em moléculas menores capazes de ter acesso ao interior do poro da zeólita Y. Nos catalisadores de FCC comerciais, normalmente é utilizada uma alumina como matriz ativa. No entanto, existem estudos no intuito de sua substituição por peneiras moleculares mesoporosas, já que espera-se que estes materiais melhorem a atividade e a seletividade devido aos seus sítios.

2.2.2 Peneiras moleculares mesoporosas

Segundo CHIOLA *et al.* [12], a primeira síntese de peneiras moleculares mesoporosas ordenadas foi relatada na literatura em 1969, porém devido à falta de análise esta descoberta não foi reconhecida. Foi então que KRESGE [3] e colaboradores, em 1992, sintetizaram uma nova família de materiais, chamados peneiras moleculares mesoporosas da família M41S. Estes sólidos foram preparados por reações hidrotérmicas de géis de aluminossilicato em presença de tensoativos catiônicos (sais de amônio quaternário), sendo que o tamanho de seus poros pôde ser controlado pelo tamanho da cadeia carbônica do tensoativo.

Variando-se as condições de síntese como por exemplo o pH, a temperatura, o tempo e a agentes direcionadores de estrutura, pode-se obter materiais mesoporosos com estruturas diferentes entre elas, a forma hexagonal (MCM-41), cúbica (MCM-48) e lamelar (MCM-50). Estes novos sólidos despertaram um grande interesse devido à uniformidade

dos tamanhos de poros, além do arranjo espacial dos poros a longo alcance [3,13]. A Figura 1 mostra as estruturas mais comuns dos materiais da família da M41S.

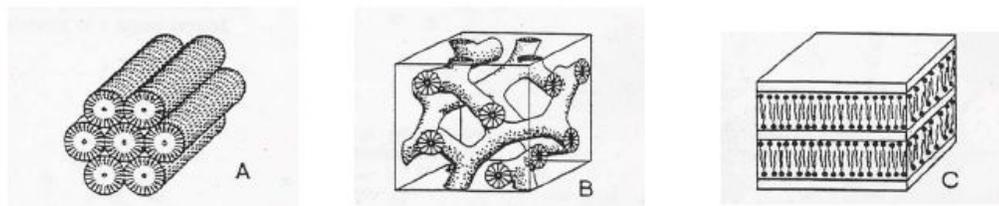


Figura 1- Estruturas mais comuns dos materiais da família M41S: A–hexagonal, B–cúbica e C–lamelar [14].

Na síntese inicial, foram usados surfactantes catiônicos quaternários de amônio, como o brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr) como direcionador de estrutura na síntese do material altamente organizado. Mais tarde, os polímeros anfifílicos mostraram também serem excelentes direcionadores de estrutura. Hoje há uma variedade destes agentes e uma diversidade de rotas de síntese.

Foi no ano de 1998 que Zhao *et al.* [15] descobriram uma nova família de materiais porosos, denominados SBA (*Santa Bárbara Amorphus*). Dentre estes materiais o que mais ganhou visibilidade foi a SBA-15, principalmente devido sua estrutura hexagonal.

A SBA-15 contém mesoporos com arranjos hexagonais uniformes e paredes espessas, o que proporcionam uma maior estabilidade térmica e hidrotérmica que a sílica mesoporosa convencional MCM-41, conforme mostrado na Figura 2. Os agentes direcionadores de estruturas utilizados para a síntese da SBA-15 são relativamente mais baratos, não tóxicos e biodegradáveis, quando comparados aos usados na preparação da MCM-41 [15].



Figura 2- Estrutura hexagonal dos canais da MCM-41 e SBA-15 [16].

Os alcóxidos de silício são precursores orgânicos extremamente importantes para o processo sol-gel na obtenção de materiais à base de sílica. Os mais utilizados neste processo são o tetraetilortosilicato (TEOS) e o tetrametilortosilicato (TMOS). A estrutura do TEOS está mostrada na Figura 3.

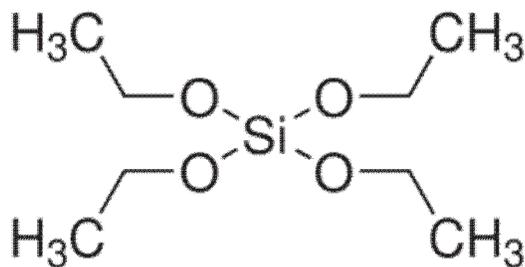
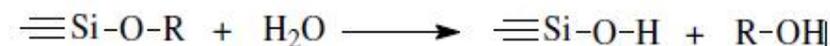


Figura 3- Estrutura TEOS [17].

As principais vantagens na utilização de alcóxidos na rotina sol-gel estão na possibilidade de obtenção de material final de alta pureza e na diversidade de dopagem com praticamente qualquer material, em virtude das temperaturas relativamente baixas envolvidas no processo.

Em solução, os alcóxidos são inicialmente hidrolisados e em seguida polimerizados para formar a estrutura da sílica consistindo de um átomo silício, um átomo de oxigênio e um de hidrogênio, ligados formando os grupos chamados silanois. Em reações posteriores, como a funcionalização do material, estes grupos são de grande importância para a sua reatividade. A polimerização pode ser descrita através das seguintes reações:

a) Hidrólise:



b) Condensação:



onde R é um grupo alquil.

Na reação de polimerização, a ligação entre o ácido e a base é catalisada. Esta depende diretamente do pH da solução devido ao ponto isoelétrico da sílica que ocorre em pH 2,0. Em condições ácidas, existe a rápida protonação do grupo OR ou OH ligados ao silício. Em condições básicas, os ânions hidróxido ou silanol são atacados pelo Si diretamente. Então pode-se concluir que a polimerização da sílica pode ser controlada através do solvente, do pH e do uso de um catalisador. O íon fluoreto tem se mostrado um ótimo catalisador na síntese de sílicas mesoporosas, por proporcionar uma reação mais rápida por atuar como auxiliar no ordenamento da estrutura do material [18,19].

Existe várias aplicações para os materiais mesoporosos, das quais podemos citar: a utilização para remoção de metais pesados de águas residuais [20], em alquilações do tipo Friedel-Crafts que são reações industrialmente importantes utilizadas para a produção de vários produtos intermediários e na química fina [21], na transesterificação do óleo para produzir óleo de canola [22], imobilização de enzimas [23], catalisadores [24], adsorventes [25,26] e dispositivos para a liberação controlada de fármacos [27,28,29].

2.3 Direcionadores de estruturas

Uma molécula constituída por uma parte polar (hidrofílica) e uma parte não polar (hidrofóbica) é o que chamamos de tensoativo. Esta molécula tem a tendência de migrar para interfaces, reduzindo a tensão superficial e a energia livre superficial e, por estas características também pode ser chamadas de surfactantes (agente ativação superficial).

Os surfactantes podem ser classificados de acordo com as cargas localizadas na cabeça do grupo, podendo ser chamados de iônicos ou não iônicos. Os surfactantes iônicos dissociam-se em solução aquosa liberando seu contra íon. Os surfactantes iônicos podem ser ainda classificados em aniônicos e catiônicos. Esta classificação se baseia na carga localizada na cabeça da cadeia após a dissociação, sendo positiva ou negativa. Há também surfactantes iônicos que ao invés de apresentar apenas uma cadeia de carbono, apresentam duas cadeias em bloco. Outros grupos de surfactantes são os lipídeos (surfactantes naturais de baixo peso molecular encontrado nas células) e grandes moléculas de surfactantes chamados de copolímeros.

A fim de minimizar o desfavorecimento em interações, as moléculas dos surfactantes se agregam espontaneamente numa baixa concentração em solução formando diferentes arranjos ou agregados. Estes agregados são chamados de micelas. A menor concentração na qual a micela é formada é chamada de concentração micelar crítica (CMC). Abaixo desta concentração são formados monômeros livres. Diversos parâmetros afetam a CMC do surfactante. Os surfactantes não iônicos têm, por exemplo, menores valores de CMC do que os iônicos. Além disso, o CMC diminui fortemente com o aumento do comprimento da cadeia carbônica. As micelas contêm um número característico de moléculas chamado de número de agregação, N .

Os surfactantes utilizados na síntese de compostos mesoporosos podem se classificar em função da natureza do grupo polar em vários tipos [30]:

- **Surfactantes Catiônicos:** São aqueles que apresentam uma cabeça com carga positiva e uma cauda formada por uma cadeia de hidrocarbonetos que normalmente é a parte hidrofóbica da molécula. Os sais de alquil-trimetil amônio são surfactantes deste tipo e normalmente são os mais empregados na síntese de materiais mesoporosos da família M41S.
- **Surfactantes Aniônicos:** São aqueles que apresentam uma cabeça polar com carga negativa e uma calda formada por um hidrocarboneto de cadeia longa.
- **Surfactantes Anfóteros:** São aqueles bipolares em que existem dois grupos, um aniônico e outro catiônico, dependendo das condições de síntese a carga se encontra em um ou em outro, podendo ser positiva, neutra ou negativa.
- **Surfactantes Não Iônicos:** São aqueles constituídos por moléculas não iônicas ou não ionizáveis em condições normais. As cadeias hidrofóbicas formam geralmente uma cadeia de polioxidoetileno e a cauda alifática, alquilaromática ou um polioxidopropileno [31].

- **Surfactantes Neutros:** São os que apresentam cabeça polar formada por um grupo amino, que pode ou não protornar-se dependendo das condições de síntese, e uma cauda que costuma ser uma cadeia de hidrocarbonetos longa.

2.3.1 Copolímeros utilizados como direcionadores

Os polímeros em solução são amplamente usados para controlar as propriedades da solução como a viscosidade (por exemplo, no xampu). Cadeias de polímeros em solução podem adotar diferentes configurações, dependendo de vários parâmetros como a natureza do solvente, a flexibilidade da cadeia do polímero e a sua concentração. As três configurações extremas de polímeros são a forma de uma esfera compacta, espiral ramificado e o círculo rígido. Em um bom solvente, o espiral ramificado se expande e, em um fraco, o espiral se contrai.

Os polímeros em solução podem ser divididos em três regimes de concentração, chamados de diluído, semidiluído e solução concentrada. Em uma região diluída, os polímeros não estão em contato entre si. Quando o limite da concentração dos polímeros em solução - *overlap* de concentração é aumentado para a região semidiluída, os espirais do polímero estão em contato com os outros. Para a última situação, em que a solução do polímero tem uma alta concentração a cadeia é semelhante a um polímero fundido.

Muitas substâncias em soluções aquosas tornam-se mais solúveis quando a temperatura é aumentada. Contudo, para os polímeros que consistem de poli (óxido de etileno) quando a temperatura é aumentada o sistema forma fases separadas. A temperatura onde isto ocorre é chamada de ponto de névoa do sistema, e depende de outros parâmetros, como a concentração e a adição, por exemplo, de um sal. A separação de fase ocorre devido à carga conformacional do polímero com a temperatura, conduzindo a uma molécula polar menor [32].

A Figura 4 apresenta diferentes estruturas de copolímeros.

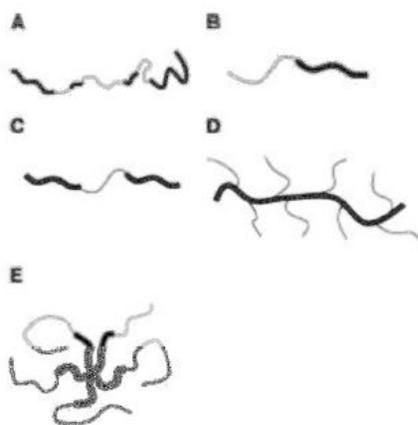


Figura 4 -Representação esquemática de diferentes estruturas de copolímeros: (A) copolímero randômico, (B) copolímero dibloco, (C) copolímero tribloco, (D) copolímero enxertado e (E) copolímero estrela [33].

2.3.1.1 Copolímeros triblocos PEO-PPO-PEO

Um grupo de surfactantes poliméricos que tem uma grande importância na química de superfície é a família de surfactantes copolímeros em blocos poli (óxido de etileno)-poli (óxido de propileno) –(PEO-PPO-PEO) - comercialmente chamados de copolímero Plurônico [34].

Os surfactantes poliméricos mostram muitas similaridades com surfactantes em solução. Os blocos hidrofílicos PEO e os mais hidrofóbicos PPO dão origem a uma anfifilicidade.

Existem várias espécies diferentes destes polímeros, mas daqui por diante se fará referência ao Plurônico, onde a razão de composição PEO/PPO como peso molecular pode variar. Cada Plurônico tem seu nome específico, onde cada um trás informações sobre a quantidade relativa dos diferentes blocos, quanto o peso molecular. Além disso, o nome de partida com letra indica se a micela no interior está na forma de um líquido (L), pasta (*paste*-P) ou escamas (*flakes*-F). Por exemplo, o plurônico P 123 é um copolímero na forma de pasta com 30% de PEO (do número 3 em 123), enquanto o número 12 nos informa o que chamamos de “grade plurônico” onde a molécula do bloco PPO pode ser encontrada [36]. A estrutura do P123 esta apresentada na Figura 5.

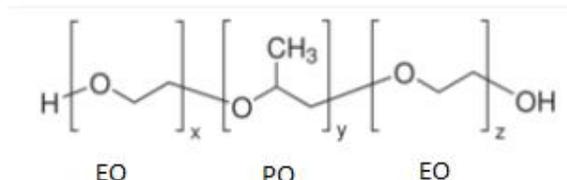


Figura 5- Estrutura do P123 [36].

Os polímeros plurônicos são conhecidos como sendo polidispersantes e eles não têm uma nítida CMC, mas a agregação ocorre sobre um limite de concentração amplo, referido como limite de concentração agregacional LCA. Também o plurônico pode conter impurezas como os correspondentes homopolímeros e copolímeros diblocos de PEO e PPO.

As micelas de plurônico consistem de um núcleo PPO e uma coroa PEO. As micelas são esféricas ou alongadas dependendo da temperatura. A formação da micela do Plurônico em solução é fortemente dependente da razão de composição PPO/PEO, como também da temperatura. Quando há um grande domínio hidrofóbico forma-se micelas de baixas concentrações, apesar de que alguns plurônicos com pequena cadeia PEO não formarem micelas. Já em altas concentrações de PEO, podem ser formadas estruturas cristalinas líquidas hexagonais reversíveis e lamelares.

Em geral, micelas esféricas de plurônicos são construídas tendo um raio hidrodinâmico cerca de 10 nm, enquanto o raio gerado de monômeros livres em solução é de aproximadamente 1 nm. O número de agregação é da ordem de 50, mas é muito dependente da temperatura. O plurônico claramente mostra que quando alcançado o ponto de neblina sobre aquecimento, ocorre a separação de fase, onde a fase hidrofóbica, forma o núcleo da esfera e a hidrofílica forma a coroa da micela. Com a adição da fonte de sílica a mesma irá se concentrar no centro da micela e com o decorrer da síntese irá migrar para a coroa, se condensando sob a mesma formando assim a fase desejada. Um tratamento hidrotérmico em autoclave favorece esta migração, resultando assim num material mais organizado.

As estruturas de agregação formadas por copolímeros em bloco em solução estão presente na Figura 6, sendo: (A) unímero de copolímero, (B) micela esférica em um solvente seletivo para os blocos terminais, (C) micela esférica em um solvente seletivo para os blocos intermediários, (D) formação de rede em um solvente seletivo para blocos intermediários, (E) arranjo hexagonal de micelas cilíndricas, (F) estrutura lamelar.

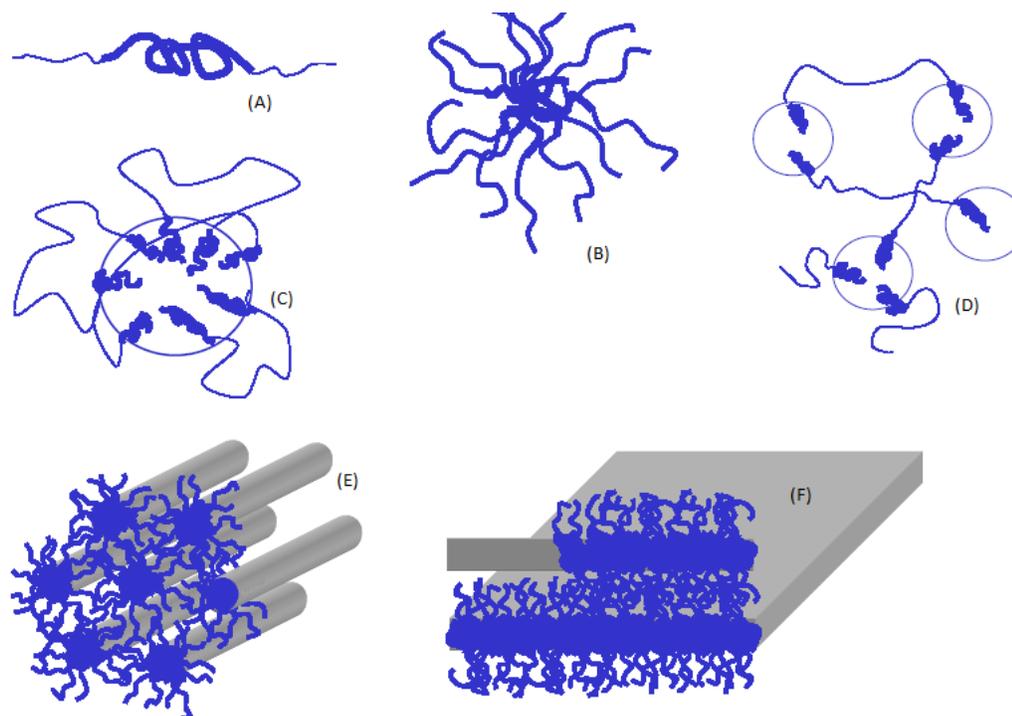


Figura 6 - Representação esquemática das estruturas de agregação formadas por copolímeros em bloco [33].

2.4 SBA-15

Em soluções aquosas, os copolímeros formam micelas que dependendo das condições de síntese podem ser cilíndricas e se organizarem em fases altamente ordenadas. Com a adição de precursor de silicato à solução do surfactante, o silicato condensa e se polimeriza preenchendo o espaço entre as micelas do surfactante. Finalmente com a remoção do surfactante, obtém-se uma estrutura oca com grande superfície específica e volume de poros. O copolímero, que é composto por três partes de polímero com segmentos hidrofílicos e hidrofóbicos, é utilizado como direcionador de estrutura em meio ácido elevado. Na Figura 7 abaixo está ilustrado a formação da SBA-15.

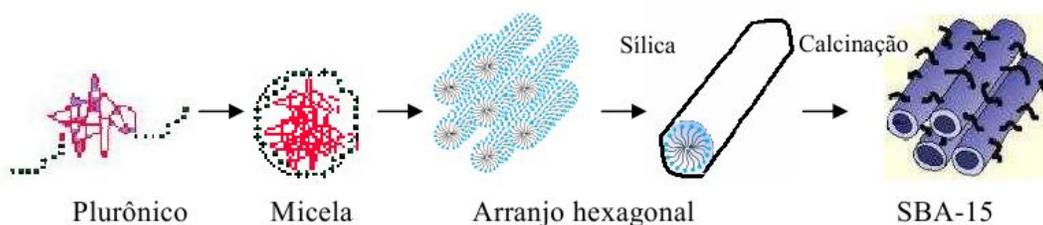


Figura 7- Mecanismo de Formação SBA-15 [15].

Os materiais constituídos por sílica pura são de uso limitado para aplicações catalíticas, devido à falta de sítios catalíticos ativos e relativamente baixa estabilidade hidrotérmica. Para seu uso como catalisador faz-se necessário a incorporação de heteroátomos [37].

2.5 Incorporação de heteroátomos na SBA-15

Um dos métodos mais empregados para modificar as propriedades dos materiais mesoporosos é incorporar heteroátomos na rede de sílica. Este procedimento pode acontecer por diferentes métodos e o objetivo é obter materiais mesoestruturados semelhantes aos que contém só silício, mas com novas propriedades resultantes da incorporação de um heteroátomo [38].

- Método Hidrotérmico ou síntese direta: É um método de síntese direta que consiste na condensação do precursor do íon metálico junto com o precursor da espécie de silício na presença do surfactante antes da etapa de síntese hidrotérmica. O objetivo que se pretende é substituir isomorficamente na rede da sílica os átomos de silício pelos correspondentes íons metálicos.
- Método de Impregnação: É o método convencional utilizado para preparação de catalisadores suportados e é provável que seja um dos mais usados para incorporar diferentes tipos de fases ativas. No entanto, não se pode assegurar de que com este método os componentes ativos se encontram localizados exclusivamente nos canais dos materiais mesoporosos.
- Deposição química a vapor: Este é um processo pós síntese onde os precursores inorgânicos ou organometálicos são depositados na superfície dos materiais mesoporosos mediante sublimação a vácuo.

Quando o cátion trivalente como Al^{+3} , B^{+3} , Ga^{+3} , Fe^{+3} , substitui o silício na parede de sílica mesoporosa, a estrutura é carregada negativamente podendo ser compensada com um próton, de forma que o sólido apresentará grupos ácidos, permitindo a aplicação destes materiais em catálise ácida.

Existem diferenças significativas entre as zeólitas com heteroátomo e os materiais mesoporosos com átomos de silício substituídos por íons metálicos. Em particular, enquanto que na maioria das zeólitas as posições ativas se encontram todas expostas sobre a parede interna dos canais e são acessíveis aos substratos que participam da reação, já nos materiais mesoporosos uma grande parte destas posições se encontra ocluída na parede sendo inacessível aos substratos [38].

Muitos são os estudos para sintetizar a SBA-15 incorporada de um heteroátomo. Por exemplo, Cheng *et al.* [39] e O'Neil *et al.* [40] estudaram a incorporação de alumínio

na SBA-15 pós síntese e na síntese direta. Yue *et al.* [41] relataram a primeira síntese direta de Al-SBA-15, em condições ácidas e encontraram que a atividade catalítica no craqueamento de cumeno é maior do que da Al-MCM-41. Wu *et al.* [42] introduziram Al e Ti na SBA-15 em meios fortemente ácidos, e os resultados mostraram uma mesoestrutura altamente ordenada. Li *et al.* [43] sintetizaram diretamente Al-SBA-15 através de hidrólise controlada na presença de flúor. Além disso, Vinu *et al.* [44] sintetizaram uma série de Al-SBA-15 simplesmente ajustando a concentração do ácido clorídrico no gel inicial.

Nas vias de síntese acima mencionadas, ácidos fortes geralmente são utilizados, porém algumas das preparações são complexas. Por conseguinte, busca-se atualmente encontrar um rota fácil e ambientalmente amigável para sintetizar diretamente a SBA-15 substituída com heteroátomos para formar um material com elevada regularidade estrutural e de estabilidade. Chen *et al.* [45] desenvolveram um método para sintetizar SBA-15 incorporando cátions tais como Zr^{4+} e Sn^{4+} sem a adição de resíduos perigosos ácidos. A acidez gerada a partir da hidrólise dos sais de metal em água permitiu a formação dos materiais mesoporosos, com a ordem de longo alcance significativamente melhorada pela adição de sais. Wu *et al.* [46] utilizando a acidez produzida pela hidrólise do nitrato de alumínio relataram a síntese da Al-SBA-15.

Relata-se um estudo da síntese de Al-SBA-15 mesoporosa, em condições diferentes das anteriormente citadas, e sem adição de ácidos, álcool ou outros sais além do sulfato de alumínio. Lin *et al.* [47] sistematicamente investigaram a influência de diversos parâmetros de síntese (razão atômica Si / Al, proporção molar P123/SiO₂ e a temperatura de envelhecimento), as propriedades dos materiais finais e também a estabilidade hidrotérmica. Nas condições estudadas, o papel das espécies de alumínio combinado com o controle da etapa de hidrólise provou ser eficaz para a obtenção de Al-SBA-15 altamente ordenada, com o alumínio localizado principalmente em sítios de coordenação tetraédricos apresentando alta estabilidade hidrotérmica. A ordenação aumentou com quantidades crescentes de sulfato de alumínio.

Este trabalho baseou-se no trabalho realizado por Lin *et al.* [47] porém buscou-se um estudo do efeito da agitação durante a síntese. Algumas condições foram também alteradas buscando-se um estudo aprofundado na síntese de Al-SBA-15 sem a utilização de ácidos fortes.

2.6 Estudo da agitação

Até o momento não foi relato estudos sobre o efeito da agitação na síntese da Al-SBA-15. Segundo Lin *et al.* [47] e a maioria dos pesquisadores até o momento, a síntese da Al-SBA-15 ocorria em reatores estáticos durante 48 horas, porém este tempo de síntese se torna inviável quando refere-se a escala industrial. Em uma escala industrial, o tempo de síntese tem relação direta com o custo de produção.

Os líquidos são agitados com vários propósitos, dentre os principais têm-se:

- suspensão de partículas sólidas;
- mistura de líquidos miscíveis;
- dispersão de um gás através de um líquido na forma de pequenas bolhas;

- dispersão de um líquido em um outro imiscível, para a formação de emulsão ou suspensão de gotículas muito finas;
- transferência de calor entre líquido e superfície aquecida, tal como serpentina, camisa de aquecimento, etc.

Na dinâmica de fluidos são encontradas tanto as forças de contato quanto as de campo. As forças de contato atuam nas fronteiras de um meio através de contato direto. As forças desenvolvidas sem contato físico e distribuídas por um volume de fluido são denominadas de forças de campo, como exemplo as forças gravitacionais [48].

Quando se considera a atuação de impelidores em sistemas de agitação, as forças de contato são as forças de interesse, sendo que forças superficiais normais são aquelas que geram característica de bombeamento no sistema enquanto as forças superficiais de cisalhamento estão relacionadas com a ação de mistura dispersiva.

Dependendo do objetivo do processo de mistura, é necessário dar prioridade ao cisalhamento ou bombeamento. O bombeamento é definido como a quantidade de material descarregado por um impelidor rotativo, sendo que a vazão volumétrica gerada de material descarregado por um impelidor é proporcional a velocidade de rotação e ao cubo do diâmetro do impelidor. A ação de cisalhamento gerada por um impelidor depende da intensidade dos gradientes locais de velocidade que é capaz de gerar. Como por uma dada geometria do impelidor, o gradiente de velocidades é proporcional a velocidade de rotação, a ação de cisalhamento aumenta quando aumenta a velocidade de giro do agitador. Em regiões que se afastam do impelidor as tensões de cisalhamento são menores pela redução dos gradientes locais de velocidade [49].

A análise dos gradientes de velocidades gerados por uma dada geometria de impelidor e das contribuições relativas de ação de bombeamento e cisalhamento gerados por um dado agitador é bastante complexa, pois necessita obter o coeficiente angular do perfil de velocidades. Consequentemente, este tipo de análise envolve geralmente a utilização de dados experimentais e/ou utilização de fluidodinâmica computacional.

Devido as forças mencionadas anteriormente, um sistema de agitação pode apresentar em geral, as três componentes básicas de fluxo (velocidade): axial, tangencial e radial. Essas componentes são representadas esquematicamente na Figura 8, podem ser da mesma magnitude ou haver predomínio de alguma delas.

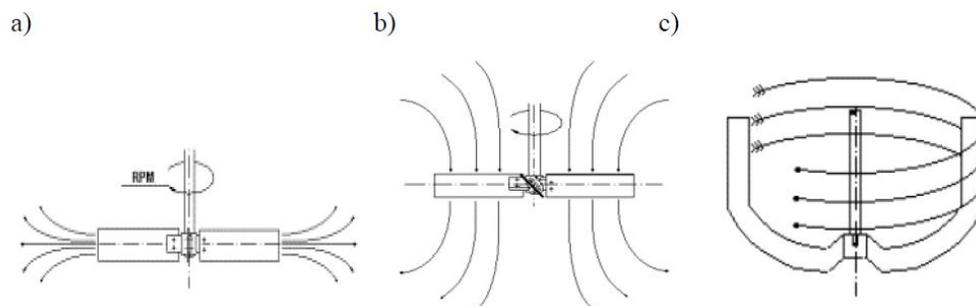


Figura 8- Linhas de fluxo características das diferentes componentes de fluxo: a) radial; b) axial; c) tangencial ou rotacional [50].

O fluxo radial impulsiona o volume de fluido contra as paredes do tanque, caracterizando-se por alto consumo de energia, alto cisalhamento e portanto, alta

capacidade dispersiva. Em função do elevado cisalhamento gerado, impelidores com elevados valores da componente de fluxo radial podem apresentar maior agressividade ao produto, dependendo das características deste. Normalmente são aplicados em processos em que se requerem ações dispersivas, tais como dispersão gasosa, transferência de massa, dissolução de materiais sólidos agregados e mistura em tanques com baixo nível de líquido.

O fluxo axial impulsiona a massa líquida para o fundo do tanque. Os impelidores com predominância deste tipo de fluxo apresentam menor consumo de energia e geram um bom nível de mistura distributiva em todo o volume do tanque de mistura, diminuindo a incidência de zonas estagnadas, principalmente na presença de chicanas. Também se caracterizam por apresentarem baixa agressividade aos produtos. São os impelidores aplicados na maioria dos processos agitados, tais como mistura de produtos líquidos, sólidos em suspensão e transferência de calor.

Os impelidores com predominância de fluxo tangencial operam preferencialmente em regime laminar, sendo destinados a misturar produtos com alta viscosidade, normalmente acima de 50 Pa.s. Não produzem considerável movimento radial ou axial, mais sim impulsionam a massa a um movimento circular paralelo do tanque de mistura. Devido às suas características são impelidores de alto consumo de energia e, por operarem com baixas rotações exigem acionamentos de alto torque e, por conseguinte, de alto custo de investimento. A Figura 9 mostra as diferentes tipos de hélices de impelidores.

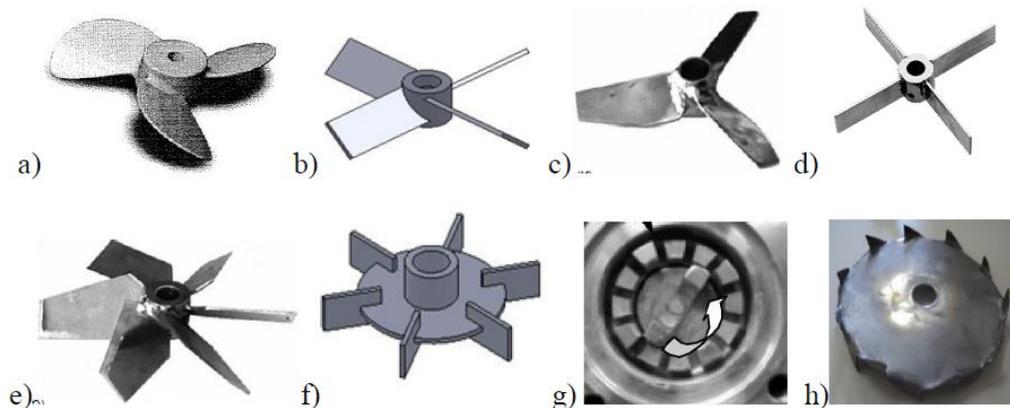


Figura 9- Impelidores: a) Naval; b) Pá inclinada; c) alta eficiência; d) pá reta; e) Rushton; f) Pá de ponta; g) Moinho de colóides; h) Disco Cawles [51].

O impelidor do tipo hélice naval possui formato de pás navais, cujo fluxo predominante é o axial. Suas pás são segmentos da superfície helicoidal gerada por uma curva helicóide, que possuem passo constante e ângulo de inclinação infinitamente variável desde o cubo até a extremidade das pás. A utilização característica deste tipo de impelidor é em líquidos de baixa viscosidade e sistemas de agitação de pequeno porte, devido a sua capacidade de operar em altas rotações.

O impelidor de 4 pás com inclinação de 45° são os mais utilizados na indústria. Geram um fluxo tipo axial, possuindo um custo de operação razoavelmente elevado em fluxos tanto turbulento quanto laminar. É muito utilizado para aplicações com alta variação de viscosidade, tendo uma excelente capacidade de bombeamento, causando variação do

regime em curtos intervalos de tempo. Possui também um bom desempenho para suspensão de sólidos.

O impelidor de alta eficiência é assim chamado por produzir fluxo com característica de muitos agitadores maiores, sem acréscimo de peso ou perda de eficiência no bombeamento. Permite o uso de diâmetros maiores em tanques mais fundos, solucionando os problemas de velocidade crítica, que é aquela na qual ocorre vibração do eixo em ressonância com a vibração natural do sistema de agitação. Possuem também bombeamento axial, com baixíssimo grau de cisalhamento. Este impelidor é aconselhado para operações em misturas simples e com sólidos em suspensão, atuando em meios com viscosidade de até 5 Pa.s.

A turbina Rushton é muito eficiente para dispersão de líquidos imiscíveis ou gases em baixas concentrações. A rotação do impelidor produz um fluxo intenso na direção radial, dividindo a região da parede em duas recirculações distintas, uma acima e outra abaixo do impelidor. Sua geometria também é responsável pela criação de dois vórtices muito fortes atrás de cada lâmina. Estas áreas de alta turbulência são responsáveis pela quebra de bolhas e gotículas grandes em menores. A grande desvantagem deste impelidor é seu grande consumo de energia.

O impelidor Cawles é um disco com dentes angulares localizados na periferia, o que faz dele um impelidor de alto cisalhamento. É utilizado em dispersões a alta velocidade, como pigmentos de tintas e emulsões. Pelo fato da mistura neste tipo de impelidor ser gerada basicamente por cisalhamento, a sua eficiência de mistura aumenta proporcionalmente com a viscosidade dos fluidos processados [52].

2.7 Métodos de caracterização

Neste trabalho serão estudados alguns métodos de caracterização, conforme descritos abaixo.

2.7.1 Difratomia de raio X (DRX)

Todo o potencial da difração de raio X para análise dos materiais surge de um fato simples: o comprimento de onda da radiação X é da mesma ordem de grandeza da separação entre átomos na matéria em estado condensado. Os raios X são ondas eletromagnéticas com comprimento de onda da ordem de grandeza de 10^{-10} m. Essa é a mesma ordem de grandeza das ligações entre os átomos nos materiais líquidos ou sólidos. Assim, a matéria condensada serve como uma espécie de rede de difração para os raios X.

Na área de caracterização de catalisadores, a aplicação da difração de raio X exige atenção especial. Muitos catalisadores são formados por pequenas partículas de fase ativa suportadas em um sólido poroso. Nesses casos, o aspecto do padrão de difração é bem difuso, o que dificulta bastante sua interpretação. A aplicação da difração de raios X para caracterizar catalisadores pode ir desde a simples identificação das fases por comparação com um banco de dados de padrões de referência até a simulação e o refinamento de nanoestruturas. Por este motivo, é imprescindível conhecer os fundamentos da difração de raio X que contribuem para o entendimento das estruturas de catalisadores.

A Figura 10 mostra o difratograma de raio X padrão da SBA-15.

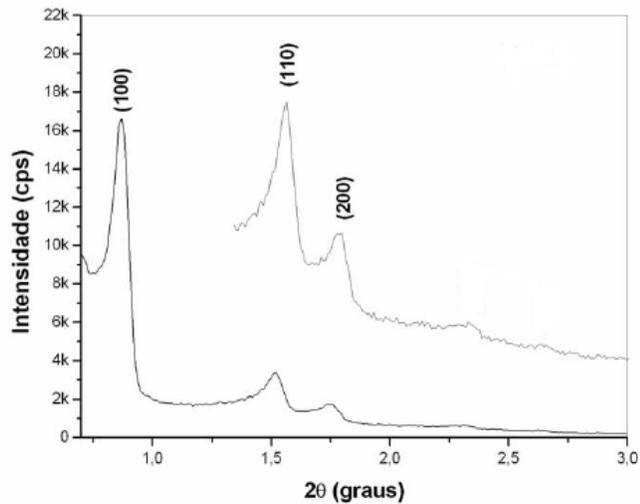


Figura 10- Difratoograma de raio X característico da SBA-15 [53].

A difração é um fenômeno de espalhamento de ondas eletromagnéticas que ocorre quando uma onda encontra obstáculos, fendas, orifícios, grades e sulcos. Se a largura da fenda for da mesma ordem de grandeza do comprimento da onda (λ), ocorrerá interferência e do outro lado da fenda surgirá uma onda de mesmo λ . Quando raios X incidem num cristal, estes são espalhados por cada átomo, produzindo ondas esféricas. Os raios X espalhados têm o mesmo comprimento de onda dos incidentes e resultam da aceleração e desaceleração de elétrons cujo movimento foi alterado pelos raios X incidentes. Este fato, somado à regularidade da distribuição dos átomos num cristal, permitem tratar este como uma rede de espalhamento tridimensional. Entre os raios refletidos ocorrerão interferências construtivas e destrutivas. A interferência construtiva dos raios X difratados ocorre quando a diferença na distância percorrida por duas ondas difratadas idênticas for um número inteiro de comprimentos de onda, de modo que as duas ondas estejam em fase.

A diferença total de caminho entre os dois raios é $2d\sin\Theta$ então, tem-se a Equação 1 [54]:

$$n\lambda = 2d\sin\Theta \quad (1)$$

A Equação 1 é conhecida como a lei de Bragg para difração de raios X, onde 'n' pode ser qualquer número inteiro. Fisicamente, a equação estabelece que λ , d e Θ devem ter valores tais que resultem valores inteiros para 'n', a fim de que se observe um pico na intensidade da radiação difratada. Obtêm-se valores apropriados de λ , d e Θ para difração do seguinte modo:

1. Obtêm-se um λ constante pelo uso de radiação X filtrada, que é aproximadamente monocromática.
2. d pode ter qualquer valor consistente com a estrutura cristalina.
3. Θ é o parâmetro variável, em função do qual se medem os picos de difração.

Numa estrutura hexagonal, o espaçamento interplanar, d_{hkl} , está relacionado com os índices de Miller do plano e com o parâmetro de rede. Os picos de difração, observados nos difratogramas, são indexados expressando-se 'd' pela Equação 2 [54]:

$$\frac{1}{d_{(hkl)}^2} = \frac{4(h^2 + hk + l^2)}{3a_0^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

Onde 'a₀' é o parâmetro de arranjo hexagonal da estrutura mesoporosa e h, k, l são os índices de Miller. Assim, a lei de Bragg pode ser reescrita na formula geral [54]:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \Theta \quad (3)$$

Onde $d_{hkl} = d/n$.

2.7.2 Área Superficial

Os métodos de adsorção são importantes para determinação de áreas superficiais, áreas metálicas, volume e distribuição de poros de materiais sólidos, muito utilizada na catálise heterogênea. Com estes métodos pode-se determinar a textura do catalisador e a área ativa de metais suportados [1].

Existem diferenças entre as propriedades físicas e mássicas, o método de adsorção determina as propriedades superficiais. Pode-se distinguir dois tipos de adsorção, dependendo da natureza e das forças de adsorção envolvidas:

2.7.2.1 Adsorção Física ou Fisissorção

É um processo caracterizado por um baixo grau de interação entre as moléculas envolvidas e a superfície do sólido. As forças envolvidas são da mesma ordem de grandeza das forças de van der Waals e a entalpia de adsorção está na faixa observada para as entalpias de condensação ou evaporação dos gases (0,5 a 5 Kcal mol⁻¹). Neste tipo de adsorção pode-se formar camadas moleculares sobrepostas [1].

A fisissorção ocorre a temperaturas baixas, e é mais pronunciada quanto mais próximo a temperatura medida está da temperatura de condensação do gás. Devido a baixa energia de interação com a superfície e a inexistência de uma energia de ativação para que a adsorção ocorra, a fisissorção atinge rapidamente o equilíbrio, sendo um processo reversível. Entretanto, em materiais que apresentam poros muito pequenos (zeólitas, carvões), a fisissorção é lenta, significando que o processo é limitado pela taxa de difusão do gás nos poros [1].

A fisissorção de gases sobre sólidos é usada na determinação das propriedades texturais de catalisadores, tais como área superficial e distribuição de tamanho de poros.

2.7.2.2 Adsorção Química ou Quimissorção

A quimissorção caracteriza-se pelo grau de interação entre as moléculas do gás e a superfície do sólido. As entalpias de quimissorção são da ordem de ~ 10 a 100 Kcal mol⁻¹ e, portanto, da mesma ordem de grandeza das ligações químicas.

Ao contrário da fisissorção, a quimissorção, é irreversível e ocorre a temperaturas bem superiores às de condensação dos gases, e por ser uma interação específica entre o gás e o sólido, forma uma só camada [1].

Na quimissorção, são necessários longo períodos de tempo para atingir o equilíbrio, especialmente a baixas temperaturas. Ocorrem dois tipos de quimissorção: ativada e não ativada. Na quimissorção ativada, a taxa de adsorção varia com a temperatura e depende da energia de ativação, expressa pela equação de Arrhenius. Na quimissorção não ativada, a adsorção ocorre rapidamente, onde a energia de ativação é praticamente nula [1].

2.7.2.3 Isoterma de Adsorção

A isoterma de adsorção é representada pela quantidade de gás adsorvido no equilíbrio em função da pressão parcial P/P^0 , para uma temperatura constante.

A quantidade de gás adsorvido por um sólido é expressa em função da massa da amostra(g) ou volume de gás nas condições padrões (pressão e temperatura), mas depende da temperatura, da pressão, do tipo de sólido e gás. Assim, a quantidade de gás adsorvido em um sólido e dada por:

$$n = f(p, T, \text{gás}, \text{sólido}) \quad (4)$$

Para um determinado gás adsorvido sobre um sólido mantido à temperatura constante, a expressão anterior será:

$$n = f(P/P^0)T, \text{ gás}, \text{ sólido} \quad (5)$$

O formato da isoterma é função do tipo de adsorção e das propriedades texturais do sólido. Várias são as formas de isotermas conhecidas até hoje porém, todas são variações de seis tipos principais. Os cinco primeiros tipos foram primeiramente sugeridos por Brunauer [55], sendo o sexto tipo proposto mais tarde. A Figura 11 mostra os seis tipos de isotermas.

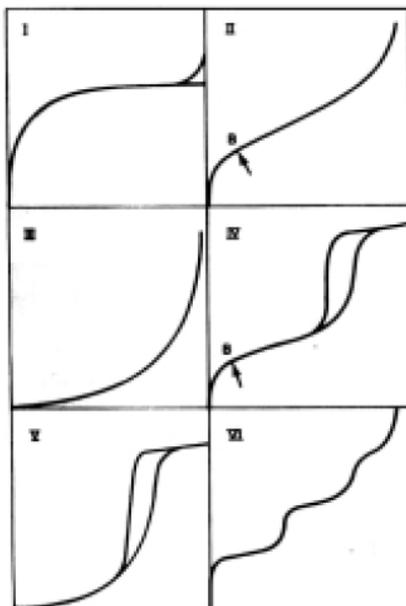


Figura 11- Isotermas (n versus P/P^0) do tipo I ao tipo VI [56].

A isoterma do tipo I é característica da adsorção química ou da adsorção física sobre sólidos microporosos. A isoterma do tipo II é característica da adsorção física, somando múltiplas camadas sobre sólidos não porosos. Esta se caracteriza pela presença de um ponto de inflexão localizado em pressões relativas em torno de 0,3. Este ponto representa a passagem da formação da primeira camada para as demais. A isoterma do tipo III é característica da adsorção física sobre sólidos não porosos em que as interações entre as moléculas de adsorvato são relativamente fortes. Dessa forma, a diferença na entalpia da formação da primeira camada para a formação das demais camadas é pequena, com isso, o ponto de inflexão não existe neste caso. As isotermas do tipo IV e V são características de adsorção física sobre sólidos mesoporosos. Essas se caracterizam por um aumento da quantidade adsorvida em pressões relativas intermediárias ($0,4 < P/P_0 < 0,9$), frequentemente acompanhada por um histerese. Este aumento na quantidade adsorvida se dá devido a condensação capilar do adsorvato poros.

Com o objetivo de se obter informações sobre as características porosas, principalmente sobre a área de um sólido a partir da isoterma de adsorção, vários métodos foram desenvolvidos com base em modelos empíricos e teóricos [57].

A primeira teoria que relaciona a quantidade de gás adsorvida com a pressão de equilíbrio do gás foi proposta por Langmuir em 1918. Essa teoria deveria ser aplicada principalmente a sistemas envolvendo adsorção química, já que se limita em considerar apenas a formação de uma monocamada do gás. O fenômeno de adsorção é atribuído à colisão não-elástica entre as moléculas do gás e a superfície do sólido. Esse fato permite a formação da monocamada por um pequeno intervalo de tempo limitado pelo retorno do adsorvato à fase gasosa [58].

Langmuir considerou a possibilidade da formação de camadas múltiplas através do mecanismo de evaporação e condensação, porém a equação para a isoterma por ele derivada era muito complexa. Na década de 30, Brunauer, Emmett e Teller derivaram uma equação para a adsorção de gases em multicamadas na superfície de sólidos. A equação, denominada BET (letras iniciais dos nomes dos três autores), se baseia na hipótese de que as forças responsáveis pela condensação do gás são também responsáveis pela atração de várias moléculas para a formação de multicamadas. Brunauer, Emmett e Teller generalizaram a equação de Langmuir considerando três hipóteses: em cada camada ocorre o equilíbrio adsorção/dessorção; a entalpia para formação da segunda camada em diante é constante e igual ao calor latente de condensação do adsorvato; quando a pressão parcial do adsorvato se iguala a sua pressão de saturação este se condensa como um líquido e o número de camadas é considerado infinito. A partir destas considerações os autores chegaram na Equação 6:

$$P/V(P^0 - P) = 1/Vmc + [(c - 1)/Vmc]P/P^0 \quad (6)$$

onde $c = \exp[(Q_1 - Q_L)/RT]$.

P = pressão;

Q_1 = calor de adsorção da primeira camada

Vmc = volume da monocamada

Q_L = calor molar de condensação

O gráfico de $P/V(P^0 - P)$ versus P/P^0 dá origem a uma reta de coeficiente angular igual a $(c - 1)/Vmc$ e coeficiente linear igual a $1/Vmc$. Essa expressão pode descrever as isotermas dos tipos I, II e III, dependendo da magnitude da contante c . Se c apresentar um

valor maior que 2, dará origem a uma curva com o formato da isoterma do tipo II. Quanto maior for o valor de c , mais pronunciada será o ponto de inflexão, o que torna mais fácil a determinação do valor de V_m , pois a parte reta da curva é mais facilmente encontrada [58].

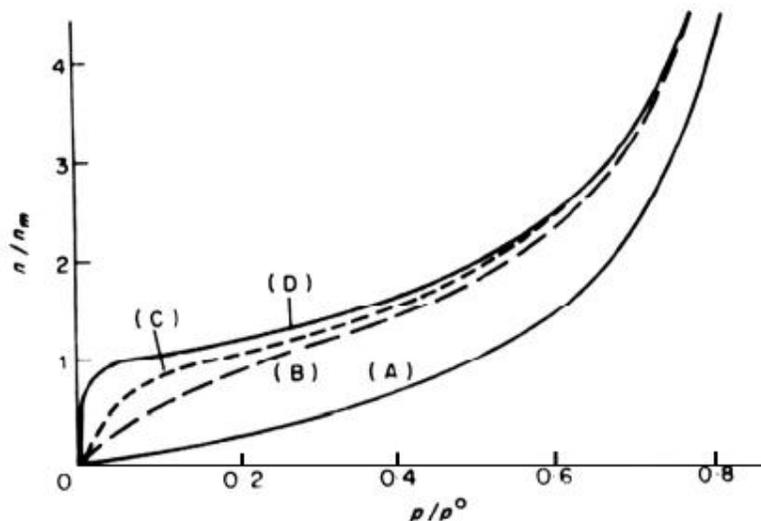


Figura 12- Curvas calculadas a partir da equação de BET para: (A) $c = 1$; (B) $c = 11$; (C) $c = 100$; (D) $c = 10.000$, onde n/n_m é equivalente a V/V_m [56].

A Figura 12 mostra que quando c excede o valor 2, a curva passa a apresentar um ponto de inflexão, que se aproxima do ponto onde a quantidade de gás adsorvida é igual à capacidade da monocamada dada pela equação de BET. À medida que c assume valores menores que 2, mas ainda positivos, a curva começa a assumir o formato da isoterma do tipo III (curva A), onde não se percebe mais o ponto de inflexão. Altos valores de c podem ser obtidos quando nitrogênio é utilizado como adsorvente, o que leva à preferência da utilização deste gás para a maioria dos sólidos.

A utilização da forma aproximada da equação de BET é avaliada considerando-se a aceitação do erro a ela associada. Normalmente, para se obter valores aproximados de área, a rapidez desse método se torna uma vantagem que se sobrepõe ao erro considerado.

A equação de BET foi desenvolvida com o objetivo de relacionar valores obtidos a partir das isotermas de adsorção com a área específica de um sólido. Todo o tratamento matemático desenvolvido leva em consideração a formação de multicamadas, porém, observou-se que a equação não é válida em toda a faixa de valores de pressão. A relação linear só é obedecida, para a maioria dos sistemas adsorvente/adsorvato, na faixa de valores de pressão relativa entre 0,05 e 0,35. O valor máximo dessa faixa determina o ponto onde começa a formação de camadas múltiplas. Mesmo em sistemas com valores de c altos, para os quais o início da formação da multicamada é bastante evidente, a faixa de validade da equação se mantém a mesma, diminuindo quando c assume valores menores que 100 ou maiores que 200 [56].

Sólidos mesoporosos dão origem a isotermas do tipo IV (Figura 13), onde a histerese está relacionada com diferenças entre os processos de adsorção e dessorção, como já dito anteriormente. Esse comportamento está associado ao fenômeno de condensação capilar, que justifica o aumento da adsorção em sólidos mesoporosos quando comparados a sólidos não-porosos. Em 1911, Zsigmondy definiu o fenômeno de

condensação capilar como sendo a condensação de um líquido nos poros de um sólido a uma pressão relativa P/P_0 menor que a unidade a uma dada temperatura [56].

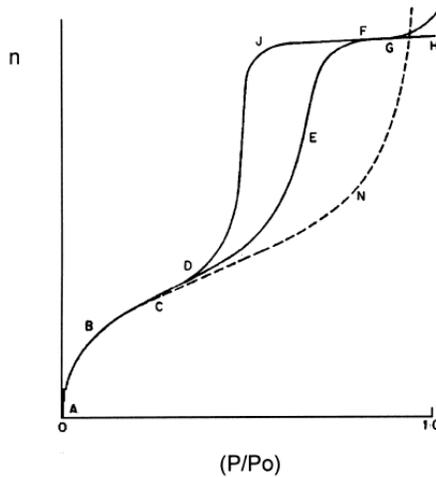


Figura 13-Isothermas do tipo IV (linha contínua) e do tipo II (linha tracejada)[56].

A Figura 14 mostra uma isoterma típica de um material mesoporoso, a SBA-15.

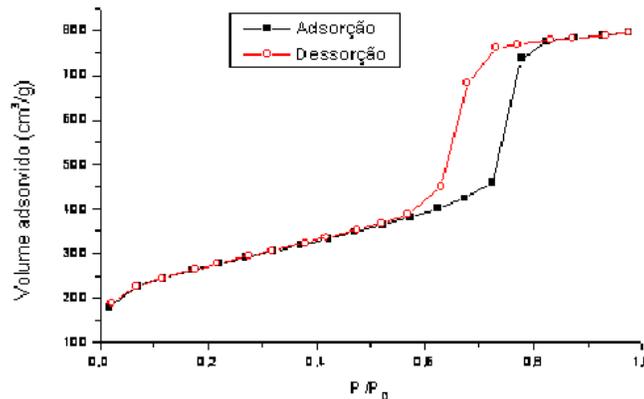


Figura 14-Isotherma de adsorção/dessorção de N2 característica da SBA-15 [14].

O modelo de Zsigmondy assume que na parte inicial (ABC) da isoterma da Figura 13 a adsorção se restringe à formação de um filme fino de adsorvente nas paredes do sólido. A partir do ponto D começa a ocorrer condensação capilar nos poros mais estreitos. Com o aumento progressivo da pressão, os poros mais largos vão sendo preenchidos até que, quando a pressão de saturação é atingida, todos os poros já estão totalmente preenchidos com o líquido. Assumindo-se poros de formato cilíndrico, o ângulo de contato passa a ser igual a zero (menisco hemisférico) e o raio de curvatura médio r_m se torna igual ao raio do poro rk menos a espessura t do filme formado sobre as paredes do sólido ($r_m = rk - t$). Por meio da equação de Kelvin, é possível calcular, em função da pressão relativa no ponto D, o raio mínimo de poro onde a condensação capilar pode ocorrer.

Normalmente, o valor mínimo de diâmetro onde ocorre a condensação capilar está em torno de 10 Å, limite este verificado experimentalmente. O limite máximo de aplicação

da equação de Kelvin é da ordem de 250 Å, determinado pela dificuldade em se medir experimentalmente decréscimos muito pequenos da pressão de vapor [56].

Devido ao fenômeno de histerese, a isoterma do tipo IV apresenta dois valores de pressão relativa para cada valor de quantidade adsorvida, sendo possível, portanto, calcular dois valores diferentes para r_m a partir da equação de Kelvin. A interpretação de cada um desses valores de pressão parcial é feita por meio de um tratamento termodinâmico para os dois equilíbrios. No primeiro caso, no qual ocorre o fenômeno de adsorção, para que o vapor condense em uma pressão abaixo de sua pressão de saturação é necessária a presença de uma superfície sólida que sirva como ponto de nucleação. Em um poro, o filme de adsorvente formado nas paredes serve como tal. Portanto, a condensação do vapor é dependente da formação desse filme. Já no processo inverso de evaporação, a passagem do líquido para a fase vapor ocorre espontaneamente a partir do menisco, sendo função apenas da diminuição da pressão do sistema. Esse fato faz com que a curva de dessorção seja preferida para o cálculo do tamanho dos poros.

A ocorrência de histerese é função do formato do poro e do menisco do líquido. Para poro de formato cilíndrico fechado em uma das extremidades a condensação capilar começa no fundo do poro, formando um menisco hemisférico. A evaporação se inicia a partir desse menisco na mesma pressão que a condensação ocorreu, gerando uma isoterma sem histerese. Já para poros cilíndricos com as duas extremidades abertas, a condensação começa nas paredes do cilindro gerando um menisco também cilíndrico e prossegue até o preenchimento total do poro. O processo de evaporação se inicia a partir das duas extremidades onde o menisco apresenta, agora, o formato hemisférico. Portanto, os dois processos não serão reversíveis entre si e uma isoterma com histerese será observada.

Um terceiro tipo de poro, comumente observado, é o de formato “pote de tinta”. Este tipo é uma variação do poro cilíndrico com uma extremidade fechada, no qual a extremidade aberta apresenta um raio menor que o corpo do poro. Pode também ser encontrado com variações do diâmetro ao longo do corpo. Nesse tipo de poro o ramo inferior da curva com histerese, ou seja, o ramo de adsorção, determina o raio do corpo do poro, enquanto que o ramo de dessorção leva ao raio da extremidade aberta.

Poros com formatos cônico ou de canal em “v” dão origem a isotermas sem histerese. Poros formados por canais entre partículas se comportam como os de formato “pote de tinta”, originando isotermas com histerese [56,60].

Em 1951, Barret, Joyner e Halenda [62] propuseram um método matemático denominado BJH que é utilizado até hoje no cálculo da distribuição dos tamanhos de poro. O método utiliza a equação de Kelvin e assume o esvaziamento progressivo dos poros cheios de líquido com o decréscimo da pressão. Pode ser aplicado tanto ao ramo de adsorção como ao de dessorção da isoterma, desde que o decréscimo da pressão se inicie do ponto onde os poros sejam considerados totalmente preenchidos, normalmente para P/P^0 igual a 0,95 ou uma pressão igual a 95% da pressão de saturação.

A quantidade de adsorvato evaporada a cada decréscimo de pressão, após conversão de volume de gás para volume de líquido, representa o volume de poro sem considerar o filme de adsorvente nas paredes do sólido. A espessura t do filme pode ser calculada pela Equação de Harkins & Jura [62]: $t = [13,90/(0,034 - \log(P_0/P))]^{1/2}$ onde os valores numéricos são valores estatísticos que podem variar de acordo com o adsorvente utilizado.

Outras equações foram também derivadas para fornecer valores de t , porém a equação de Harkins & Jura é a mais utilizada [57]. Se $r_m = rk - t$ para poros cilíndricos, conhecendo-se o valor de t e de r_m , pode-se obter o valor do raio do poro rk por meio da Equação de Kelvin. Para cada decréscimo de pressão, pode-se então relacionar o volume do poro com o diâmetro e , com vários pontos, obtém-se um diagrama de volume de poro

versus diâmetro de poro, que caracteriza a distribuição de tamanhos de poro. Este método apresenta as mesmas limitações que a equação de Kelvin, já que o cálculo do raio do poro utiliza essa equação.

O método comparativo entre uma isoterma padrão e a isoterma da amostra é muitas vezes utilizado no cálculo da área. Esse método denominado *t-plot*, considera o fato de que cada sistema adsorvente-adsorvato apresenta uma isoterma de adsorção única. Portanto, materiais de mesma natureza química porém com valores de área específica diferentes apresentarão isotermas semelhantes. Uma isoterma padrão pode ser obtida por meio da adsorção do gás sobre um sólido não poroso e servirá como referência para comparação com outros materiais de mesma natureza.[57].

Dentre os métodos de determinação de distribuição de tamanhos de poro citados, a escolha do mais apropriado é função do tipo de porosidade apresentado pelo sólido. A porosimetria por intrusão de mercúrio é a mais utilizada para a caracterização de sólidos macroporosos, pois se aplica a poros com diâmetros de 30 Å até milhares de ângstroms, se equipamentos de alta pressão forem utilizados [57]. A caracterização desse tipo de porosidade por intrusão de mercúrio exige pressões muito altas. Para poros com diâmetros menores que 30 Å são necessárias pressões maiores que 414 MPa ou 60.000 psia, o que torna o método nada atrativo. A adsorção de nitrogênio utilizando o método BJH é mais aplicada na caracterização de sólidos microporosos e mesoporosos com tamanhos de poro de até 400 Å, aproximadamente [63,64].

2.7.3 Distribuição do tamanho de Partícula

A análise granulométrica determina, em escala macroscópica, a distribuição relativa do tamanho das partículas dos materiais que se apresentem na forma de pó ou grãos. Existem diferentes métodos para se estudar essa distribuição de tamanho de partículas, dependendo de suas dimensões, sendo que, quanto menor for a partícula, mais complexa é a técnica utilizada. Logo, a escolha do método de peneiramento é de acordo com as propriedades do material e as necessidades do processo.

Além disso, a determinação granulométrica de pós é muito importante para a confecção de pastilhas ou extrudados de catalisadores, pois, dependendo do resultado, tem-se ou não uma resistência mecânica satisfatória.

2.7.4 Microscopia de transmissão eletrônica

Na microscopia de transmissão eletrônica, uma onda eletrônica plana é transmitida através de um filme fino (que é a amostra). A interação elétron matéria permite, dadas as condições corretas, a formação de imagens com resolução atômica.

CAPÍTULO III

3. MATERIAL E MÉTODOS

Nesse capítulo, estão descritos todos os procedimentos e a metodologia experimental para o estudo da síntese da Al-SBA-15 em reatores agitados. As amostras de Al-SBA-15 foram preparadas a partir de um gel com a seguinte composição molar: 14 SiO₂ : 1,0 Al₂O₃: 0,235 P123 : 1800 H₂O. Todas as sínteses foram feitas a partir de procedimentos baseados nos trabalhos de Zhao *et al.*[15] e Lin *et al.* [47]. Na Figura 15 é apresentado o fluxograma de síntese de SBA-15 proposto por Zhao *et al.* [15]. Na Figura 16 é apresentado o fluxograma de síntese de Al-SBA-15 com as modificações propostas por Lin *et al.* [47] para incorporação do alumínio. O procedimento de síntese proposto por este trabalho é uma modificação da proposta de Lin *et al.* [47] e está apresentado no fluxograma da Figura 17.

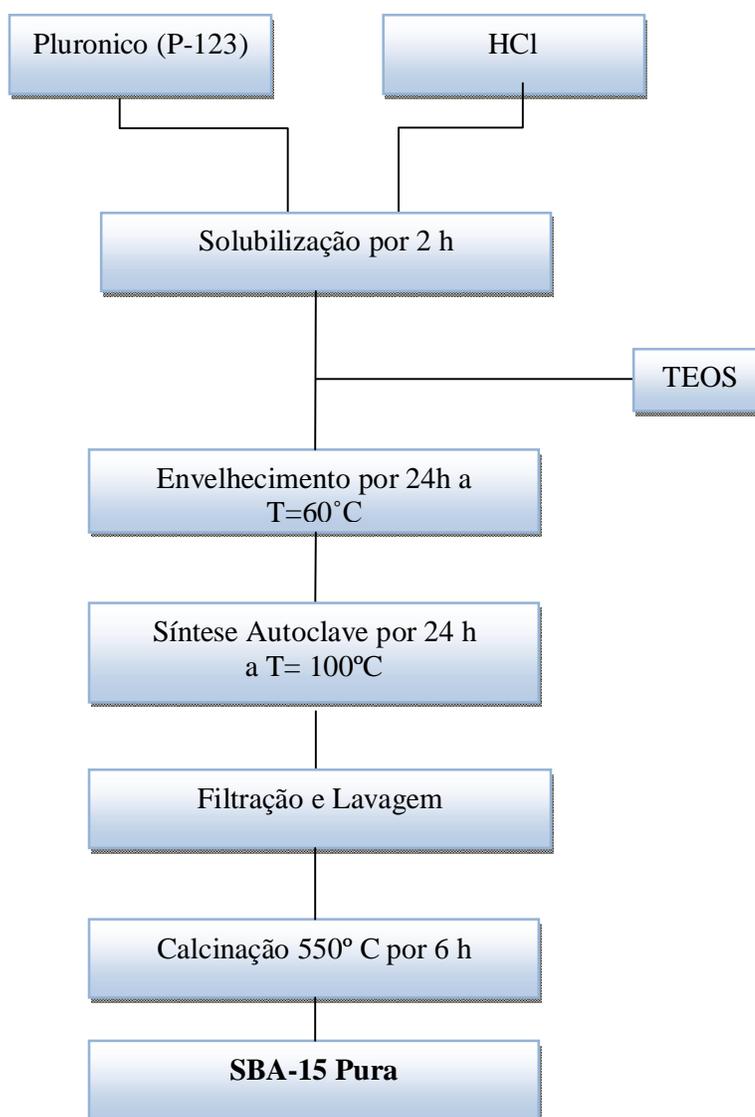


Figura 15- Fluxograma do procedimento de síntese da SBA-15 pura segundo Zhao *et al.* [15].

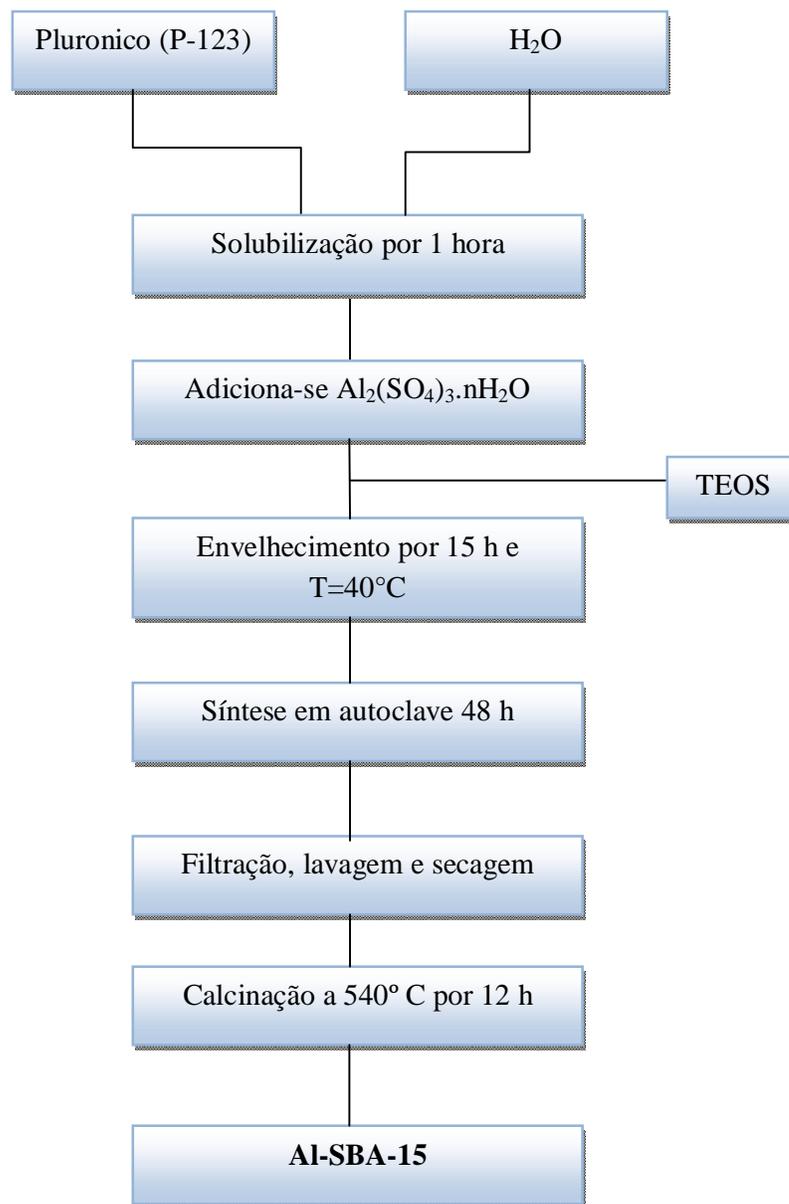


Figura 16-Fluxograma do procedimento de síntese Al-SBA15 proposto por Lin *et al.* [47].

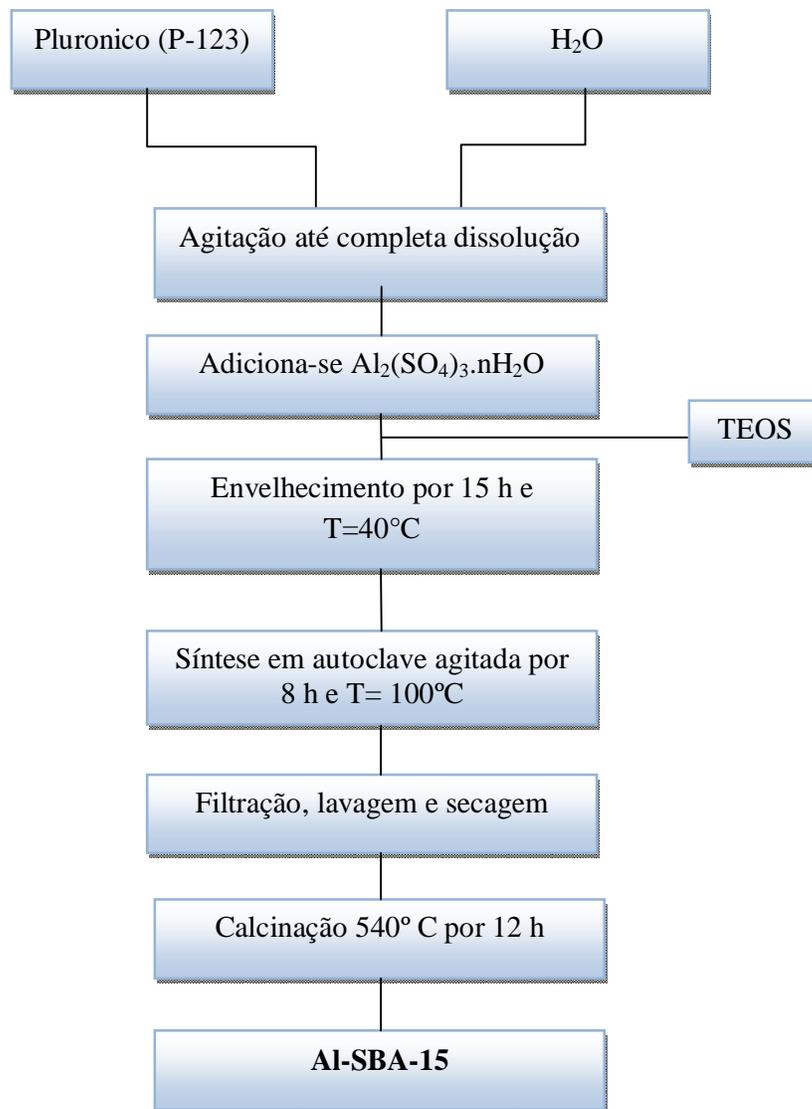


Figura 17- Fluxograma de formação da Al-SBA-15 proposta por este trabalho.

Pode-se observar que diferentemente da síntese proposta por Zhao *et al.* [15], a síntese proposta por Lin *et al.* [47] não utiliza ácido clorídrico como matéria prima, além de incorporar o alumínio por síntese direta, ou seja, mesmo durante a síntese já há a incorporação de um metal para tornar ativa a SBA-15. A não utilização de ácidos como matéria prima é um ponto positivo já que o trabalho com ácidos requer muitos cuidados na manipulação, além de aumentar os custos com matéria prima.

3.1 Preparação da Al-SBA-15 em reatores estáticos

Algumas sínteses de Al-SBA-15 foram realizadas em reatores estáticos de 100 mL como comparação, conforme mostrado na Figura 18.

Para estas autoclaves foi preparado um gel dissolvendo-se 6,24g de PPO₇₀-PEO₃₀-PEO₇₀ (PLURONIC-P123 da Sigma Aldrich) em 152,53g de H₂O deionizada até dissolução. Sobre esta solução, adicionou-se 3 mL de sulfato de alumínio (Bauminas-Cataguases) e depois adicionou-se 13,88g de tetraetilortosilicato (Sigma Aldrich). O gel obtido foi envelhecido a uma temperatura de 40°C por 15 horas e após este tempo, foi então aquecido a 100°C por diferentes tempos (8, 12, 24 e 48 horas). O material obtido foi filtrado, lavado com água, posteriormente secos a temperatura de 80°C por uma noite e calcinados para remoção do direcionador a 540°C por 12 horas.



Figura 18- Foto da autoclave utilizada na síntese estática.

3.2 Preparação da Al-SBA-15 em reatores de 300mL

Nesta síntese foram utilizados reatores de pressão agitados com capacidade para 300mL, de aço inox 316L e equipados com copo de teflon da marca Parr Instruments conforme mostrado na Figura 19.

O gel de síntese foi preparado dissolvendo-se 18,72g de PPO₇₀-PEO₃₀-PEO₇₀ (PLURONIC -P₁₂₃ da Sigma Aldrich) em 457,46 g de H₂O deionizada até dissolução. A esta solução adicionou-se 9,1 mL de sulfato de alumínio (Bauminas-Cataguases). Então, adicionou-se 41,66g de tetraetilortosilicato (Sigma Aldrich) e deixou-se o gel envelhecendo a 40°C por 15 horas. O gel obtido foi então aquecido a 100°C por um certo período de tempo em autoclaves agitadas de teflon e aço inox 316L em diferentes níveis de agitação. O precipitado obtido foi filtrado, lavado com água e posteriormente secos a temperatura de 80°C por uma noite e calcinados a 540°C por 12 horas para remoção do direcionador de estrutura.



Figura 19- Foto dos Reatores 300 mL da Parr Instruments modelo 4566.

O agitador utilizado nas sínteses de 300 mL foi do tipo pá inclinada conforme mostrado na Figura 20.

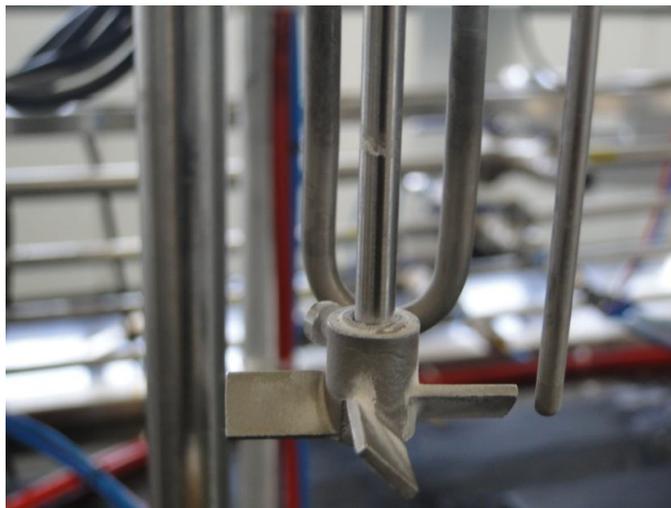


Figura 20- Foto do impelidor dos reatores de 300mL.

3.3 Preparação da Al-SBA-15 em reatores 5000 mL

Objetivando avaliar o aumento de escala, foi escolhida uma condição de síntese utilizada nos reatores de 300mL para ser realizada em reatores de 5000mL, também da marca Parr Instruments, conforme Figura 21.

Para o preparo do gel de síntese dissolveu-se 93,6g de PPO₇₀-PEO₃₀-PEO₇₀ (PLURONIC -P₁₂₃ da Sigma Aldrich) em 2.287,3g de H₂O deionizada até dissolução.

Sobre a solução obtida, adicionou-se 45,5 mL de sulfato de alumínio (Bauminas-Cataguases)., e depois adicionou-se 208,3 g TEOS. A solução obtida foi envelhecida a 40°C por 15 horas. Após este tempo, a mistura resultante foi aquecida a uma temperatura de 100°C por oito horas em autoclaves agitadas de teflon e aço inox 316L. O precipitado obtido foi filtrado, lavado com água e posteriormente secos a temperatura de 80°C por uma noite e então calcinados a 540°C por um período de 12 horas para remoção do direcionador.

A Figura 22 mostra a hélice do impelidor do reator de 5000 mL também do tipo pá inclinada.



Figura 21- Reator de 5L da Parr Instruments modelo 4584.



Figura 22- Foto do impelidor do reator de 5L.

3.4 Caracterizações

3.4.1 Difração de raio X

As amostras foram caracterizadas por difração de raios X utilizando um difratômetro da Bruker (D2PHASER), usando radiação $\text{CuK}\alpha$. Os difratogramas foram obtidos na faixa de $0,5\text{-}8^\circ$ (2θ), com resolução $0,02^\circ$ e contagem de tempo de $0,05\text{s}$ para cada ponto, utilizando um filtro de níquel de $0,1\text{mm}$ e faca de 3 mm . A faca geralmente é utilizada para análises de ângulos menores que 5° (2θ).

3.4.2 Adsorção e Dessorção de Nitrogênio

As propriedades texturais das amostras foram determinadas a partir de isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K obtidas através do equipamento ASAP 3020 (Micromeritics). Seu princípio de funcionamento baseia-se no método volumétrico, através do qual o volume adsorvido de um determinado gás é medido indiretamente pela diferença de pressão antes e durante o estabelecimento do equilíbrio de adsorção.

A partir das isotermas foram determinadas a área superficial pelo método BET, volume de mesoporos primários e área externa pelo método t e volume total de mesoporos pelo método BJH.

3.4.3 Tamanho de partícula

Afim de analisar o tamanho da partícula, todas amostras foram caracterizadas utilizando o Mastersizer 3000 (Malvern).

O Mastersizer 3000 é um aparelho utilizado para medir a distribuição do tamanho das partículas em uma amostra através da difração de raio laser, realizando uma medição rápida e confiável de ampla variedade de tipos de amostras, em um só aparelho, com alta resolução. Possui unidade de dispersão aquosa e a seco. Alguns materiais só podem ser medidos em dispersões aquosas como as argilas (esmectita, caulinita, etc), ou materiais que têm a tendência a aglomerar quando secos. Neste trabalho, todas as análises foram utilizadas com o acessório Hydro, utilizando a água com dispersante. O equipamento possui um sistema de detectores com luz vermelha, que detectam o espalhamento frontal, lateral e posterior. A fonte de luz vermelha é o Laser néon de Hélio, cujo comprimento de onda define a faixa de tamanho de partícula que o aparelho mede. Nesse caso, como $\lambda=632,8$ nm, o Mastersizer mede de 0,1 a 1000 microns.

3.4.4 Microscopia de transmissão eletrônica

As microscopias de transmissões eletrônicas (MET) dos materiais foram realizadas com o intuito de observar a sua morfologia, utilizou-se o equipamento FEI TECNAI G² F20 HRTEM. Antes das análises, as amostras foram aderidas ao porta-amostra por meio de uma fina fita de carbono.

CAPÍTULO IV

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Formação da Al-SBA-15

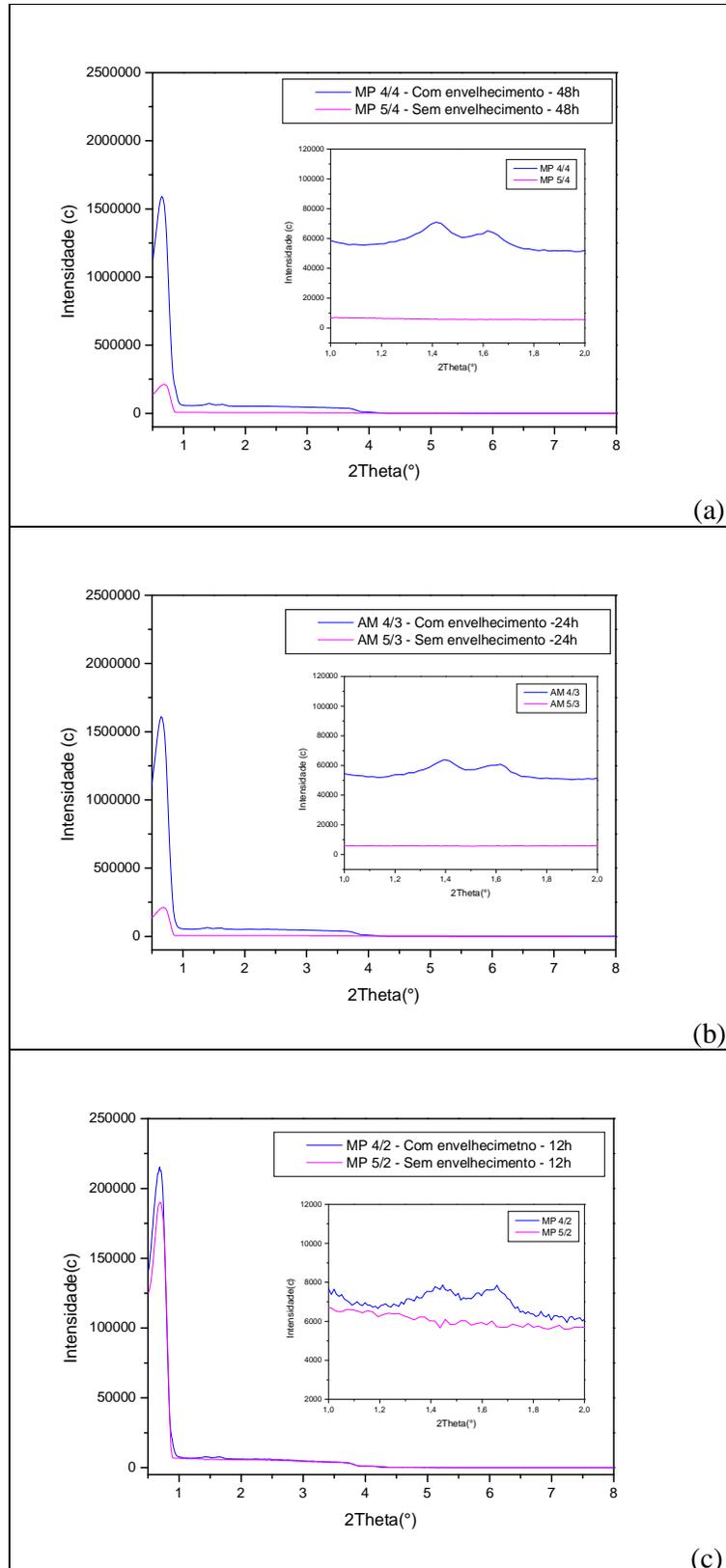
Conforme já dito anteriormente, muitos são os estudos de síntese de Al-SBA-15 em reatores estáticos por longos períodos de tempo. Com as formas de síntese atualmente realizadas se torna impossível uma reprodução em escala industrial, pois longos períodos de tempos de sínteses influenciam no custo de produção. Visando viabilizar a síntese em maior escala, a agitação é uma variável importante. Neste aspecto, a síntese da Al-SBA-15 neste trabalho foi realizada em autoclaves agitadas, para isso realizou-se um estudo analisando o efeito do tempo, da agitação e da temperatura de síntese.

Além disso, todos os pesquisadores até o momento sintetizam a Al-SBA-15 com envelhecimento do gel de síntese a temperatura ambiente ou pouco acima desta por períodos de tempo relativamente longos. Neste trabalho, buscou-se também verificar a formação da Al-SBA-15 modificando a etapa de envelhecimento do gel de síntese. No Anexo I tem-se a tabela em que mostra todos os experimentos de síntese realizados para tais estudos.

4.1.1 Estudo do efeito do envelhecimento do gel de síntese

Quando se pensa em aumento de escala é desejável que o tempo de síntese total seja o menor possível. Com o objetivo de conhecer o efeito deste envelhecimento do gel de síntese foram feitas sínteses em que não havia envelhecimento do gel de síntese e com envelhecimento por um período de 15 horas. Estes experimentos foram realizados a 100° C, sob agitação de 300 RPM e em vários períodos de tempo de duração (8, 12, 24 e 48 horas).

A Figura 23 mostra os difratogramas de raio X das amostras sintetizadas em diferentes tempos, onde as amostras MP 5/1, MP 5/2, MP 5/3 e MP 5/4 são as amostras sem envelhecimento do gel de síntese e, MP 4/1, MP 4/2, MP 4/3 e MP 4/4 são as amostras com envelhecimento do gel de síntese por 15 horas a 40°C.



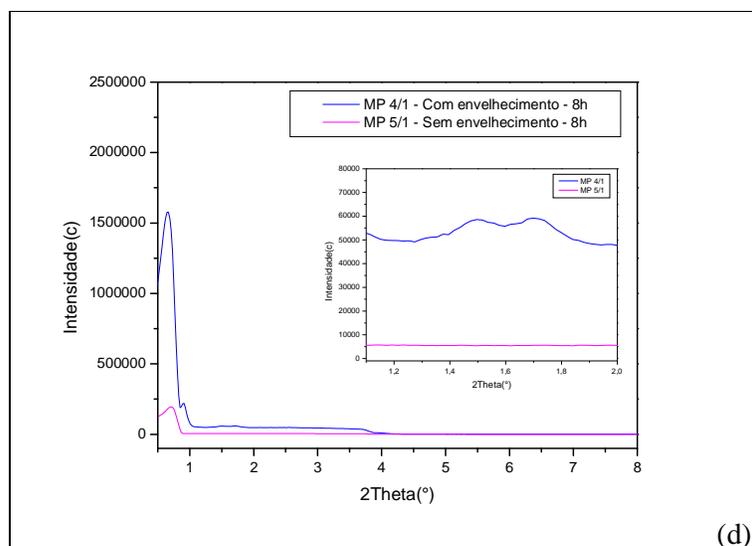


Figura 23- Difratoograma de raio X das amostras obtidas no estudo do envelhecimento do gel de síntese a 300RPM. (a) 48 horas de síntese, (b) 24 horas de síntese, (c) 12 horas de síntese e (d) 8 horas de síntese.

Analisando a Figuras 23 é possível observar que as amostras obtidas na síntese em que o gel foi envelhecido por 15 horas a 40°C apresentaram três picos de difração que podem ser atribuídos aos índices de Miller (100), (110) e (200). Estes 3 picos são característicos de uma estrutura hexagonal com simetria $p6mm$ que corresponde a estrutura da SBA-15 [15]. Por outro lado, as amostras obtidas sem envelhecimento apresentaram um único pico de difração atribuído ao índice de Miller (100). A presença de apenas um pico de difração indica que os poros destas amostras apresentam uma regularidade no espaço, porém não possuem o arranjo hexagonal característico da SBA-15.

Os resultados de difração de raio X obtidos nas amostras em que o gel de síntese foi envelhecido apresentaram uma estrutura com alto grau de ordenamento. Por outro lado, as amostras obtidas sem envelhecimento do gel de síntese, apresentaram uma estrutura com menor grau de ordenamento.

Na Figura 24 são apresentadas as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio de uma amostra obtida a partir de um procedimento de síntese em que o gel foi envelhecido por 15 horas a 40°C e de outra obtida de uma síntese sem o envelhecimento do gel de síntese ambas sintetizadas a 100°C por um período de 48 horas sob agitação de 300RPM. Na Figura pode-se observar em ambos os casos isotermas do tipo IV com histerese do tipo I. Este tipo de isoterma é característico dos sólidos mesoporosos com sólidos mesoporosos com poros cilíndricos. Observa-se que a amostra obtida com envelhecimento do gel de síntese apresenta o degrau de adsorção associado a condensação capilar maior e mais nítido que no caso da amostra obtida sem envelhecimento. Isto indica que a amostra com envelhecimento apresenta maior volume de mesoporos primários que a amostra sem envelhecimento. As isotermas das demais amostras apresentam tendências similares. A partir destas isotermas foram determinadas as propriedades texturais, que são apresentadas na Tabela 1.

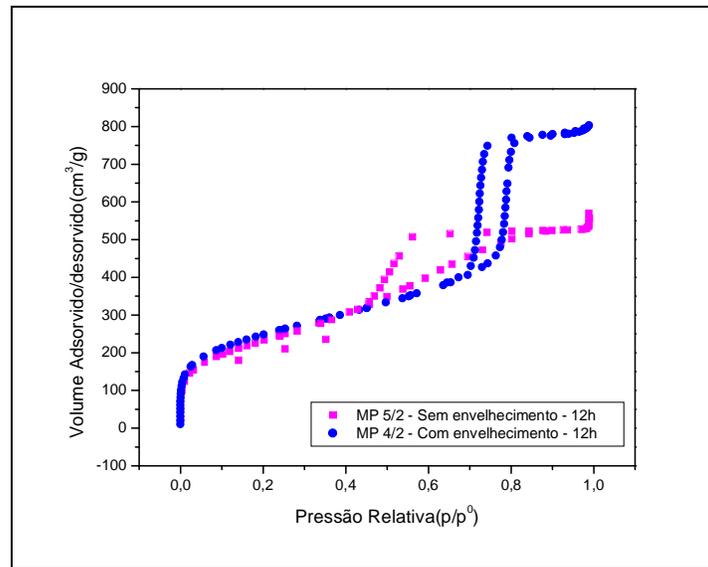


Figura 24- Isoterma de adsorção de nitrogênio das amostras com e sem envelhecimento do gel de síntese.

Tabela 1-Dados texturais das amostras obtidas através da síntese a 100°C, por diferentes períodos de tempo, com agitação de 300 RPM, com e sem envelhecimento do gel de síntese.

Amostra	Área		Volume de		Diâmetro do poro (Å)	Tamanho da Partícula (µm)
	BET	Externa	Primários	Total		
4/4-Com envelhecimento 48h	756	69	1,12	1,17	83	15,1
5/4 -Sem envelhecimento 48h	691	59	0,77	0,83	52	195
4/3- Com envelhecimento 24 h	876	68	1,15	1,15	80	13,7
5/3-Sem envelhecimento 24h	824	32	0,83	0,81	49	122
4/2-Com envelhecimento 12h	893	66	1,1	1,08	77	14,9
5/2-Sem envelhecimento 12h	849	20	0,78	0,76	49	255
4/1-Com envelhecimento 8 h	818	191	0,74	0,91	71	16,7

5/1-Sem envelhecimento 8h	776	19	0,71	0,78	48	129
--	-----	----	------	------	----	-----

Pela Tabela 1 podemos observar que o volume de mesoporos primários e total são muito próximos. Isto indica a ausência de mesoporosidade secundária em níveis significativos. Os mesoporos primários tem origem na própria estrutura da SBA-15 e se caracterizam por apresentar uma distribuição estreita de tamanho, tendo normalmente diâmetros inferiores em temperaturas como 100°C. Os mesoporos secundários ou texturais apresentam uma distribuição de tamanho larga e são originários de espaços interpartículas ou fissuras. Estes últimos geralmente apresentam diâmetros superiores a 100 Å.

No Anexo II encontram-se os gráficos referentes a distribuição do tamanho da partícula destas amostras. Analisando a distribuição do tamanho de partícula, pode-se observar que as amostras sem envelhecimento do gel de síntese apresentaram uma distribuição de tamanho mais larga quando comparadas com as amostras com envelhecimento. Além disso, apresentaram um valor de d50 muito alto, relacionado a rápida aglomeração das partículas, não sendo possível a análise de somente uma partícula e sim de aglomerados mesmo com a utilização de técnicas de desaglomeração como a aplicação de ultrassom. O d50, ou seja, o diâmetro médio, indica que 50% das partículas apresentam diâmetros menores ou iguais a este valor.

O diâmetro de poros foi calculado pelo método BJH, e a Tabela 1 mostra que as amostras com envelhecimento do gel de síntese apresentaram maior diâmetro de poros quando comparada com as amostras sem envelhecimento.

Observa-se que o volume de mesoporos primários das amostras obtidas com o envelhecimento do gel de síntese são maiores que aquelas obtidas sem envelhecimento. Isto indica um maior grau de ordenamento das estruturas das amostras sintetizadas com envelhecimento. Isto está de acordo com os dados obtidos por difração de raio X.

A área externa é caracterizada pela área externa das partículas mais a área de poros com diâmetros superiores a 100 Å. Este tipo de área aumenta quando a superfície do sólido apresenta imperfeições na forma de sulcos e fissuras com dimensões maiores em comprimento do que em profundidade. Neste trabalho a área externa foi calculada pelo método t-plot.

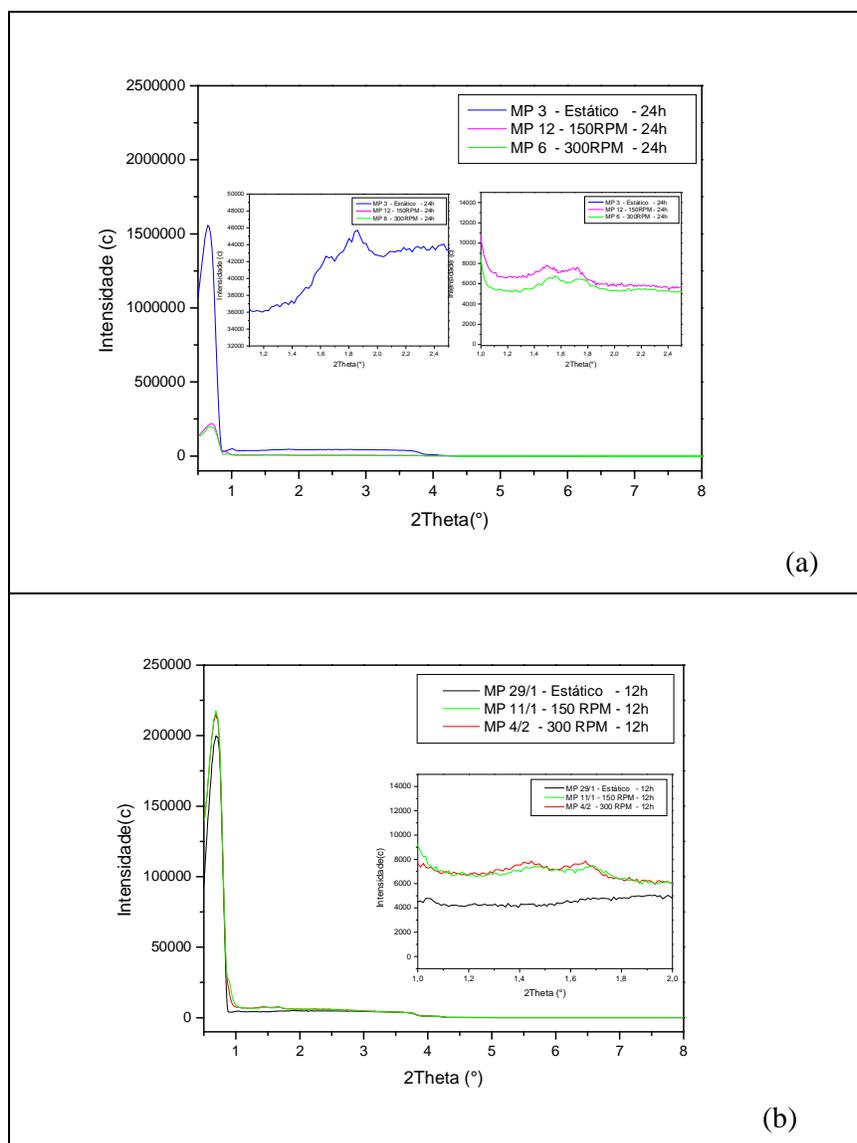
A área superficial total foi calculada pelo método BET e está relacionada com a área de mesoporos mais a área externa. As amostras com envelhecimento do gel de síntese apresentaram maior área superficial que as amostras sem envelhecimento do gel de síntese por longos períodos de tempo.

Com estas informações observa-se que o tempo de dissolução da sílica com o direcionador de estrutura tem papel importante nas propriedades do material final independentemente do tempo analisado, sendo uma etapa de fundamental importância para formação da Al-SBA-15. O efeito do não envelhecimento do gel de síntese durante longo períodos de tempo pode afetar a formação das micelas, diminuindo a formação das mesmas e, conseqüentemente, formando um material com propriedades inferiores. Para um conhecimento mais profundo do material formado sem o envelhecimento do gel de síntese sugere-se outras análises para que seja possível a identificação do material, por exemplo, a análise de microscopia de transmissão eletrônica.

4.1.2 Estudo do efeito da agitação e do tempo de síntese

Buscou-se analisar o efeito da agitação na formação da Al-SBA-15, para isto foram realizadas sínteses em reatores estáticos e em reatores agitados em diferentes rotações e por diferentes períodos de tempos. Para todas as sínteses foram realizadas análises por DRX, distribuição do tamanho de partícula e por adsorção de nitrogênio.

A Figura 24 apresenta os difratogramas de raios X das amostras obtidas no estudo do efeito da agitação em diferentes tempos de síntese. As amostras MP 3, MP12 e MP 6 foram obtidas a partir dos experimentos realizados a 100°C e 24 horas em reator estático, reator agitado 150 RPM e 300 RPM respectivamente. As amostras MP 29/1, MP 11/1 e MP 4/2 foram obtidas a partir dos experimentos realizados a 100°C e 12 horas em reator estático, reator agitado 150 RPM e 300 RPM respectivamente. As amostras MP 28, MP 18 e MP 4/1 foram obtidas a partir dos experimentos realizados a 100°C e 8 horas em reator estático, reator agitado 150 RPM e 300 RPM respectivamente.



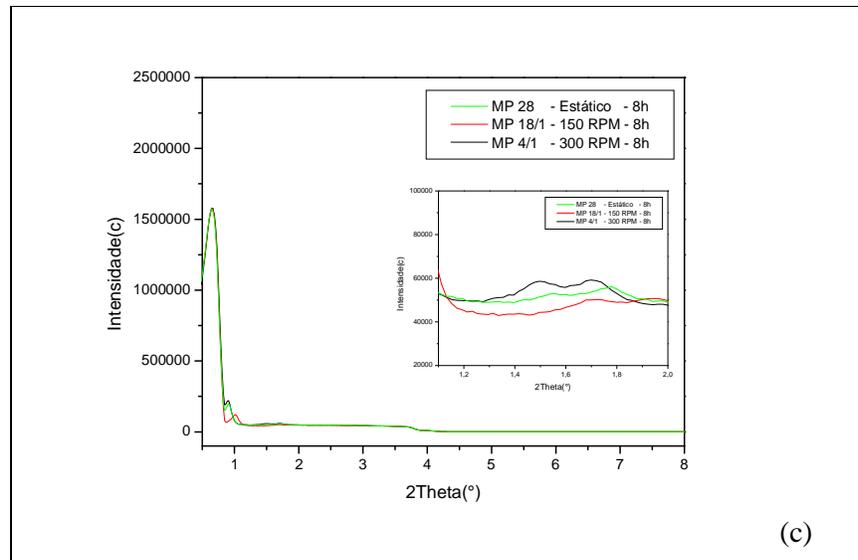


Figura 25- Difratoograma de raio X das amostras sintetizadas com diferentes rotação e tempos de síntese onde (a),(b) e (c) referem-se a 24,12 e 8 horas de síntese.

Observa-se que em todas as amostras com 12 e 24 horas de síntese houve a formação de três picos sendo um de maior intensidade e outros dois de menor intensidade. Esses picos refere-se aos índices de Miller (100), (110) e (200), típicos da estrutura mesoporosa SBA-15 segundo ZHAO *et al.* [15]. Porém, as amostras obtidas com 12 horas de síntese apresentaram picos com intensidades maiores, relacionadas ao pico com índice de Miller (100) e apresentaram picos secundários com pouca definição. Já as amostras com 8 horas de síntese, independente da agitação, apresentaram 4 picos bem definidos. Este fato pode estar relacionado com a presença de alguma fase intermediária.

Na Figura 26 são apresentadas isotermas típicas das amostras obtidas no estudo do efeito da agitação. Observa-se que houve pouco influência da agitação sobre as isotermas. Na Tabela 2 são apresentados as propriedades texturais destas amostras determinadas a partir das isotermas. Observa-se que praticamente todas as amostras apresentaram volume de mesoporos primários e totais similares. Além disso todas as amostras obtidas com tempo de síntese superiores a 12 horas possuíram volume de mesoporos primários maiores que $0,8 \text{ g/cm}^3$. Isto indica que estas amostras possuem uma estrutura mesoporosa com alto grau de organização. As amostras obtidas com 8 horas de síntese, por outro lado, apresentaram volumes de mesoporos um pouco inferiores indicando um menor ordenamento estrutural.

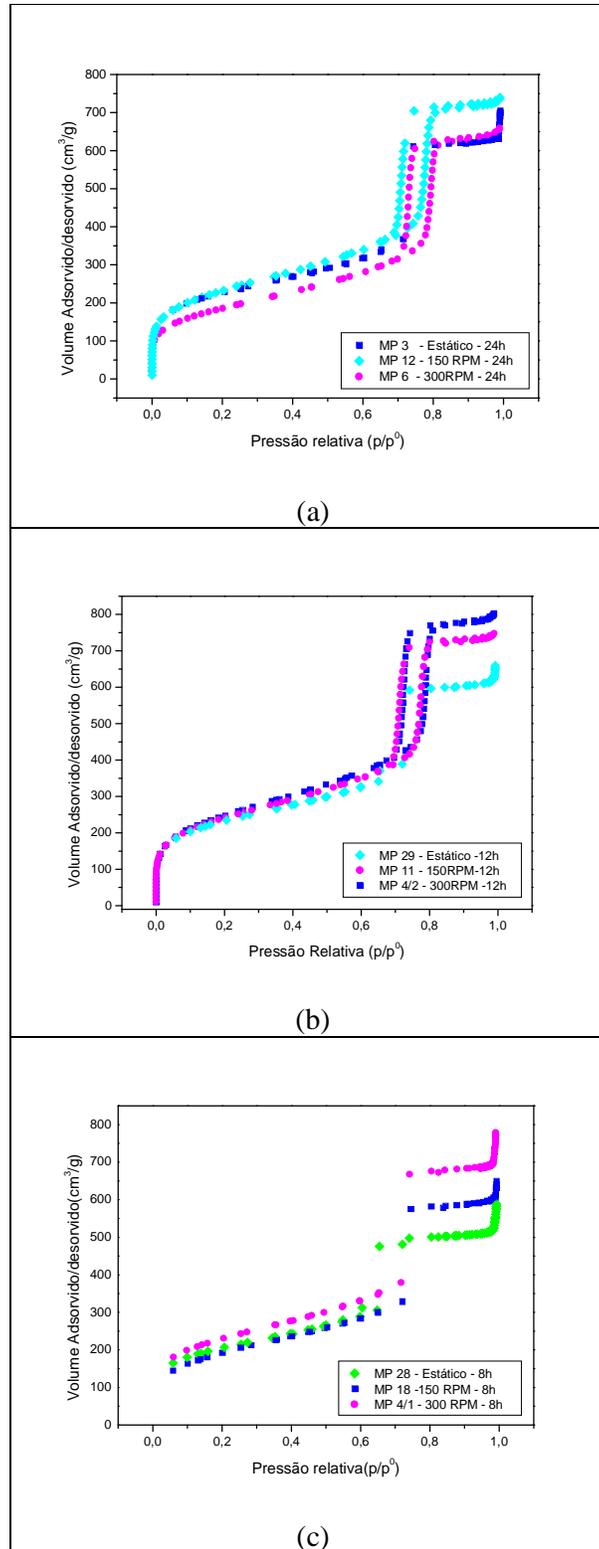


Figura 26- Isotherma de adsorção/dessorção para o estudo do agitação e do tempo de síntese onde (a),(b) e (c) referem-se a 24,12 e 8 horas de síntese.

Tabela 2- Dados texturais das amostras em diferentes agitações e tempos de síntese.

Amostra	Área Superficial(m ² /g)		Volume de Mesoporos (cm ³ /g)		Diâmetro do poro(A°)	Tamanho da Partícula (µm)
	BET	Externa	Primários	Total		
3- Estático -24 h	807	100	0,82	0,80	70	19,9
12-150 RPM-24 h	831	41	1,05	0,99	74	18,1
6 - 300 RPM-24 h	667	74	0,86	0,91	81	22,40
29 -Estático -12 h	831	53	0,86	0,77	67	11,60
11 -150 RPM-12h	867	49	1,05	1,00	76	17,3
4/2 -300RPM-12h	893	66	1,10	1,08	77	14,9
28 - Estático- 8h	728	65	0,67	0,64	59	12,2
18 - 150RPM-8h	698	87	0,79	0,81	69	24,1
4/1- 300RPM-8h	818	191	0,74	0,91	70	16,7

Os gráficos referentes a distribuição do tamanho de partículas para as amostras acima citadas estão dispostos no Anexo II, onde observa-se que as amostras com 150 RPM apresentaram distribuição de tamanho de partícula mais estreita quando comparadas a agitação de 300RPM e estático, o que significa que a maioria das partículas tem o mesmo tamanho. Em relação ao tamanho de partícula as amostras estáticas apresentaram menor tamanho de partícula quando comparadas com as amostras agitadas, era de se esperar que com o aumento da agitação as partículas diminuíssem de tamanho, fato este que não ocorreu. Não foi observado um efeito significativo do tempo de síntese nesta variável.

O diâmetro de poros foi calculado pelo método BJH, e a Tabela 2 mostra que para um mesmo tempo de síntese as amostras agitadas apresentaram maior diâmetro de poros que as amostras estáticas, porém a velocidade de agitação não influenciou no diâmetro. No estudo do tempo, quanto maior o tempo de síntese maior foi o diâmetro do poro.

A área superficial externa foi calculada pelo método t-plot e verifica-se que em tempos menores de síntese há um aumento da área externa. A agitação também influencia de forma significativa nesta variável, quanto maior a agitação maior a área externa, isso porque a agitação influencia no tamanho das partículas, podendo causar fissuras ou até mesmo rompimento de algumas partículas.

Com estas informações verifica-se que a agitação contribuiu de forma positiva para as características mesoporosas dos materiais sintetizados e que mesmo sabendo que em 8 horas de síntese há um decréscimo das propriedades texturais, ainda sim o material é considerado bom em comparação com a literatura.

4.1.3 Estudo do efeito da temperatura de reação

A fim de verificar o efeito da temperatura nas propriedades dos materiais formados buscou-se analisar a síntese em duas temperaturas. Foram analisadas duas temperaturas 100 °C e 120°C, durante 8 horas de reação e agitação constante em 150 RPM onde MP 18 foi a amostra sintetizada a 100°C e MP 21 a amostra sintetizada a 120°C.

Os difratogramas de raio X das amostras obtidas no estudo da variação da temperatura de síntese são mostrados na Figura 27. Nesta Figura, observa-se que ambas as

amostras apresentaram picos com valores de intensidade muito próximos, indicando pouca influência na temperatura sobre o grau de ordenamento das amostras. Porém observa-se um deslocamento dos ângulos de difração para valores mais baixos na amostra obtida em temperatura mais alta. Isto indica a formação de uma estrutura apresentando maior tamanho de célula unitária.

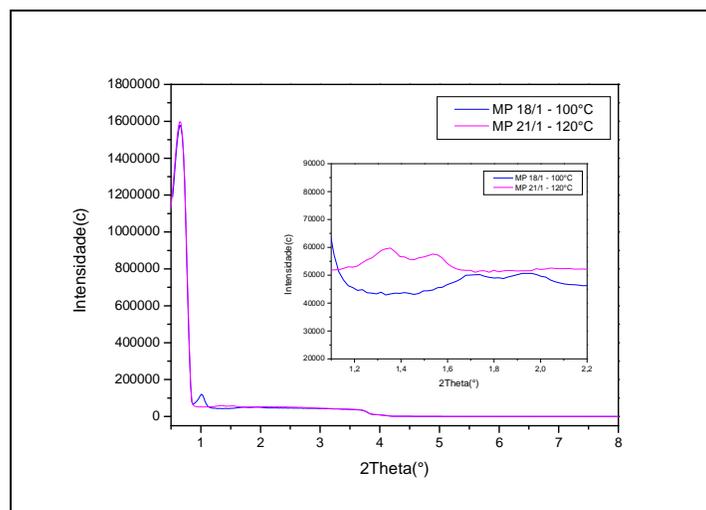


Figura 27- Difractometria de Raio X- Efeito da temperatura de reação

A Figura 28 mostra as isotermas de adsorção/dessorção para as amostras citadas. Ambas as amostras apresentaram uma isoterma do tipo IV com histereses do tipo I, de acordo com a classificação feita pela IUPAC (*Internacional Union of Pure and Applied Chemistry*), que é característica de materiais mesoporosos com poros cilíndricos. Os dados referentes as características texturais destas amostras encontram-se na Tabela 3.

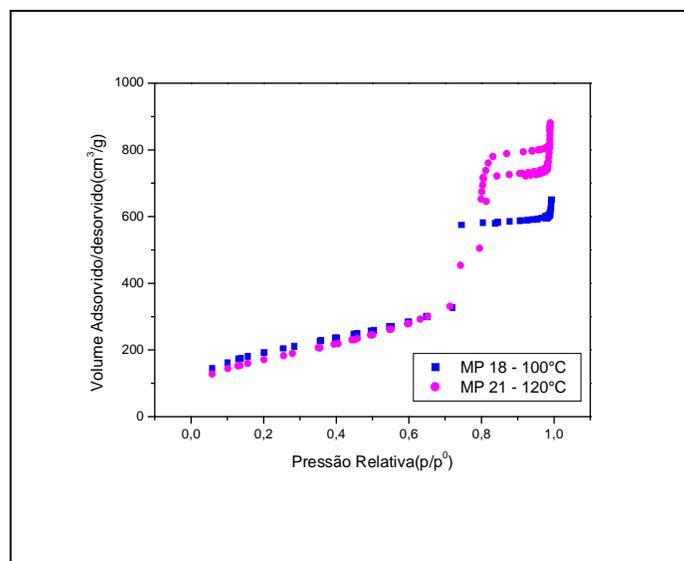


Figura 28- Isotherma de adsorção/dessorção- Efeito da temperatura de reação.

Na tabela 3 são apresentados as propriedades texturais calculadas a partir das isotermas de adsorção de N₂. Nesta tabela observa-se que o tamanho dos poros aumenta com o aumento da temperatura de síntese, confirmando os dados de difração de raio X.

Tabela 3- Dados texturais das amostras MP 18 e MP 21.

Amostra	Área(m ² /g)		Volume de Mesoporos(cm ³ /g)		Diâmetro do poro(Å)	Tamanho da Partícula(µm)
	BET	Externa	Primários	Total		
MP 18	698	87	0,79	0,81	69	24,1
MP 21	619	56	1,14	1,09	80	18,9

As mesmas amostras foram submetidas à análise do tamanho de partícula, conforme mostrado no Anexo II. A distribuição do tamanho de partícula da amostra MP 18 pode-se perceber uma distribuição de tamanho de partícula mais estreita, mostrando que a maioria das partículas são do mesmo tamanho. A amostra a 120°C apresentou um tamanho de partícula menor que a amostra a 100°C.

As amostras MP 18 e MP 28 apresentaram volume de mesoporos primários aproximadamente igual ao volume de mesoporos secundários, isso está relacionado com a formação de mesoporos com uma distribuição estreita de diâmetro de poros. As amostras sob maior temperatura apresentaram valores maiores de volume de mesoporos.

Dessa forma, pode-se verificar que o aumento da temperatura melhorou as características texturais da amostra.

4.1.4 Estudo do Aumento de Escala

A fim de aumentar a escala de produção da Al-SBA-15, buscou-se estudar a síntese em reator de 5L. Esta síntese foi realizada a 100° C, durante 8 h e 150 RPM, com envelhecimento do gel de síntese por 15 horas a 40°C. A amostra MP 18 foi a síntese em reator 300mL e a amostra MP 30 foi a síntese em reator de 5L.

A Figura 29 mostra o difratograma de raio X das duas amostras acima citadas.

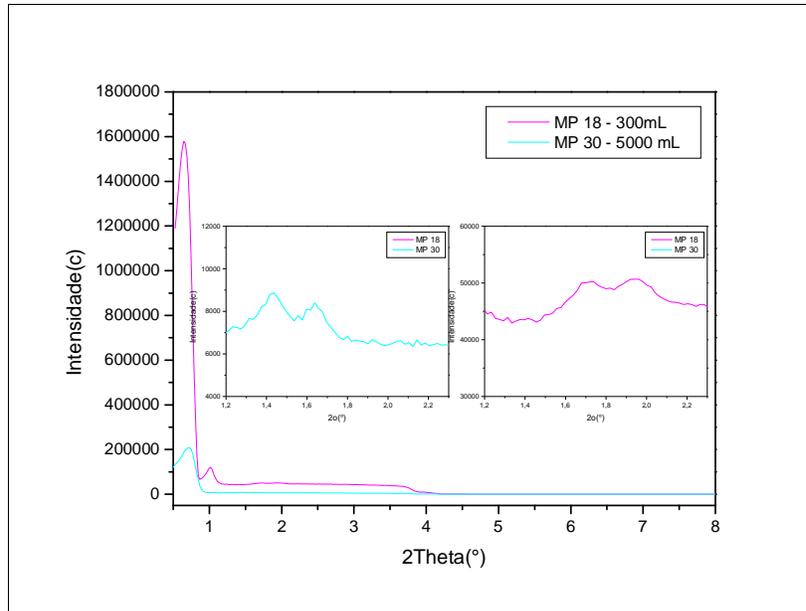


Figura 29- Difratoograma de raio X das amostras MP 18 e MP 30.

Devido a maior intensidade do pico da amostra MP 18 é possível dizer que as estruturas formadas estão mais bem organizadas que a amostra MP 30. Ambas as amostras apresentaram difratograma típico da peneira molecular mesoporosa SBA-15.

A Figura 30 mostra as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para as mesmas amostras.

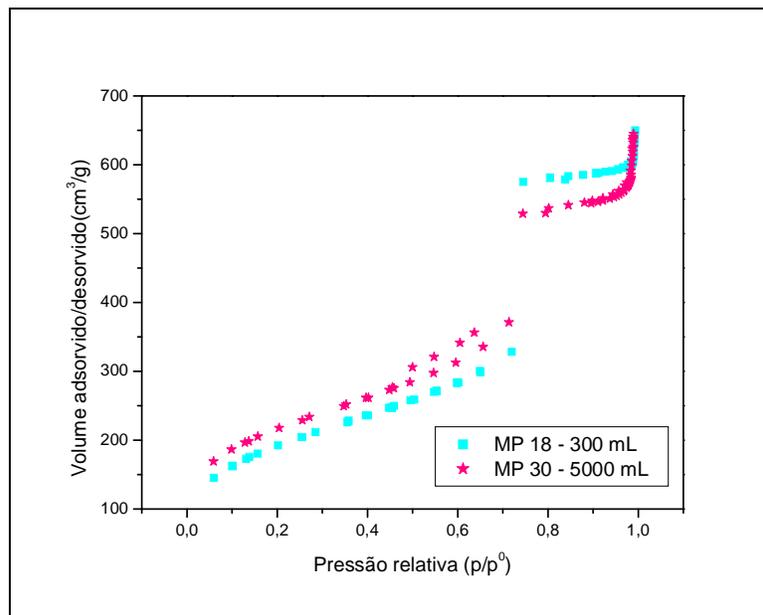


Figura 30- Isotherma adsorção/dessorção das amostras MP 18 e MP 30.

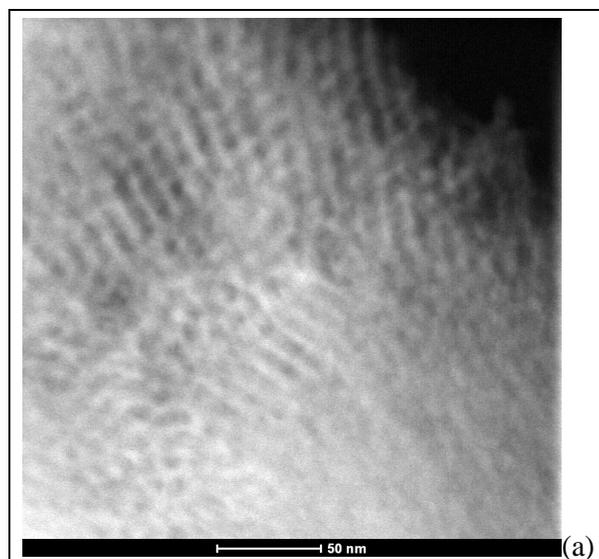
Tabela 4- Dados texturais das amostras MP 18 e MP 30.

Amostra	Área Superficial(m ² /g)		Volume de Mesoporos(cm ³ /g)		Diâmetro do poro(Å)	Tamanho da Partícula(µm)
	BET	Externa	Primários	Total		
MP 18	698	87	0,79	0,81	69	24
MP 30	776	178	0,58	0,71	62	20

As mesmas amostras foram submetidas à análise do tamanho de partícula, conforme mostrado no Anexo II, onde observa-se que a amostra sintetizada no reator de 300mL apresenta distribuição de partícula mais estreita, ou seja, mostrando que a maioria das partículas tem o mesmo tamanho, porém o d50 das amostras é considerado o mesmo.

O diâmetro de poros, volume de poros totais e área superficial também foi o mesmo para as duas amostras, havendo somente um aumento da área superficial externa provavelmente causada por uma imperfeição do material sintetizado, o que pode ser confirmado pela diferença entre o volume de mesoporos primários e volume de mesoporos secundários. Porém pode-se dizer que o aumento da escala não altera de forma significativa as propriedades do material sintetizado.

A Figura 31 mostra as imagens obtidas por MET para a amostra MP 30 que refere-se a Al-SBA-15 sintetizada em reator de 5L sob agitação e mostra a direção e os cilindros unidirecionais característicos da SBA-15. O empacotamento hexagonal de cilindros mesoporosos foi revelado considerando que o feixe eletrônico foi introduzido ao longo dos canais na direção (100) e (110) (a), enquanto que um alinhamento paralelo dos canais pode ser observado quando um feixe de elétrons foi introduzido perpendicularmente ao eixo dos canais (b).



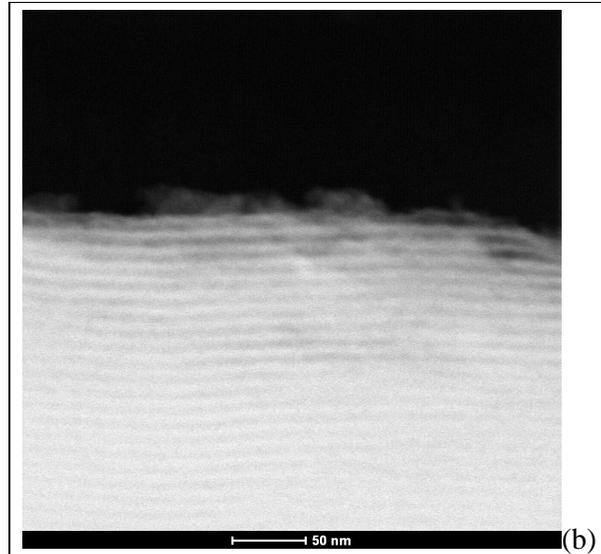


Figura 31- Imagens obtidas por MET mostrando direção (100) e (110) (a) e canais unidirecionais cilíndricos (b).

CAPÍTULO V

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi possível a obtenção de amostras de Al-SBA-15 apresentando razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 14, com bom grau de ordenamento e tendo volume de mesoporos elevados, com distribuição estreita de tamanho em sistemas com agitação e em uma escala maior que em estudos convencionais.

A maioria das amostras obtidas apresentaram difratogramas de raios X apresentando três picos de difração característicos da estrutura hexagonal da SBA-15, e níveis de volume de mesoporos na faixa de valores comumente relatados na literatura.

Foi observado que o envelhecimento do gel de síntese por 15 horas a temperatura de 40°C influencia significamente as propriedades texturais das amostras obtidas. As amostras obtidas sem envelhecimento apresentaram volume de mesoporos inferiores e uma distribuição do tamanho de poros mais larga que aquelas obtidas com o envelhecimento.

No estudo da agitação, observou-se que as amostras com agitação mais vigorosa apresentaram valores de volume de mesoporos ligeiramente superiores. Foi observado também que as amostras agitadas eram formadas em tempos mais curtos de síntese.

A amostra sintetizada a uma temperatura superior a 120°C apresentou valor de volume de mesoporos maior e poros mais largos que aquelas obtidas a temperatura de 100°C.

Foi feito um experimento aumentando a escala de reatores de 300mL para reatores de 5L. Foi observado que a amostra resultante deste estudo apresentou um volume de mesoporos primários levemente inferior ao da amostra obtida em condições similares em reatores de 300mL. Por microscopia de transmissão eletrônica foi observado que as amostras apresentaram mesoporos regularmente arranjados no espaço.

5.2 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Sugere-se a síntese da SBA-15 pura em reatores de 300 mL e 5 L.
 2. Sugere-se o estudo da modificação do surfactante e da fonte de sílica, afim de encontrar matérias primas de menor custo e já comercializadas industrialmente.
 3. Sugere-se aumentar a escala de produção da Al-SBA-15, utilizando reatores de 20L e 200L.
 4. Estudar outras razões Si/Al para verificar as características estruturais dos materiais.
 5. Realizar os testes catalíticos no material sintetizado neste trabalho.
-
-

CAPÍTULO VI

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] Schmal, M., *Catálise Heterogênea*, **Synergia**, 3 (2011).
- [2] 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.**, 1-17 (2003).
- [3] Kresge C.T.; Leonowicz M.E.; Roth W.J.; Vartuli J.C.; Beck, *Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism*, **Nature**, 710-712 (1992).
- [4] Atluri, R.; Hedin, N.; Garcia-Bennett, A. E.; *Hydrothermal Phase Transformation of Bicontinuous Cubic Mesoporous Material AMS-6*, **Chem. Mater.**, 20, 3857 (2008).
- [5] Poncelet, G.; Grange, P.; Jacob, P.A.; *Preparation of Catalysts III –Scientific Bases for the preparation of heterogeneous Catalysts*. New York: **Elsevier Science Publishers**, 523 (1983).
- [6] Le Page, J.F.; Cosyns, J.; Courty, P.; Freund, E.; Montarnal, J.P.; Sugier, A.; Van Landeghem, H.; *Applied Heterogeneous Catalysis: Design, Manufacture, Use of Solids Catalysis*, **Contact catalysis Éditions Technip**, 622 (1987).
- [7] Sing, K. S. W.; Everett D. H.; Haul R. A. W.; Moscow L., Pierotti R. A., Rouquerol, J.; Siemieniewska, T.; *Reporting physisorption data for gas; solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity*. **Pure Applied Chemistry**. v.57.n4, 603-619 (1985).
- [8] Bonilla, A.; Baudouin, D.; Pérez-Ramírez, J.; *Desilication of ferrierite zeolite for porosity generation and improve effectiveness in polyethylene pyrolysis*. **Journal os Catalysis**, v.265, n.2, 170-180 (2009).
- [9] Motuzas, J.; Julbe, A.; Noble, R.D.; Guizard, C.; Beresnevicius, Z.J.; Cot, D. *Rapid synthesis of silicalite-1 seeds by microwave assisted hydrothermal treatment*. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.80, 73–83 (2005).
- [10] Beyer, H. K.; Belenykaja, I. *A New Method for Dealumination of Faujasite-Type Zeolites*. In: B. Imelik, C. et al. (Ed.) *Studies In Surface Science and Catalysis: Elsevier* v. 5, 203-210 (1980).
- [11] Szostak, R.; *Chapter 5- Modified Zeolites*, In.; H. Van Bekkum, et al.(Ed.) *Studies in surface science and catalysis; Elsevier*, v.58, 153-199 (1991).

- [12] Chiola, V.; Ritsko, J.E.; Vanderpool C.D. **US Patent** No. 3 556 725, (1971).
- [13] Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; Mccullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L., *A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates*, **J. Am. Chem. Soc.**, 114, 10834 (1992).
- [14] Tattershall, C.E.; Jerome, N.P.; Budd, P.M.; *Oxyethylene/oxybutylene block copolymers as structure directing agents in the preparation of mesoporous silica*. **J. Mater. Chem.** 2979-2984 (2001).
- [15] Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G.H.; Chmelka, B.F.; Stucky, G.D.; *Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores*, **Science** 279, p 548, (1998).
- [16] Ogura, M.; Zhang, Y.; Elangovan, S.P.; Naik, S.P.; Okubo, T.; *Preparation of zeolitic mesoporous aluminosilicate by vapor phase transport method*, **Stud. Surf. Sci. Catal.** 158, p. 493-500 (2005).
- [17] Site acessado em 21 de janeiro as 17:24. (<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/759414?lang=pt®ion=BR>).
- [18] Kim, J. M.; Sakamoto, Y.; Hwang, Y, K.; Kwon, Y. U.; Terasaki, O.; Park, S. E.; Stucky, G. D.; *Structural design of mesoporous silica by micelle-packing control using blends of amphiphilic block copolymers*, **Phys. Chem. B**.106, p. 2552 (2002).
- [19] Kim, J. M.; Stucky, G. D.; *Synthesis of highly ordered mesoporous silica materials using sodium silicate and amphiphilic block copolymers* **Chem. Commun.**; 1159 (2000).
- [20] Enshirah, D.; Abdelhamid, S. *Adsorption of heavy metals on amine-functionalized SBA-15 prepared by co-condensation: Applications to real water samples*. **Elsevier** , 62-67 (2012).
- [21] Topka, P.; Karban J.; Soukup, K.; Jiratova, K.; Solcova, O.. *Preparation of Al-SBA-15 pellets with low amount of additives: Effect of binder content on texture and mechanical properties Application to Friedel-Crafts alkylation*. **Chemical Engineering Journal** 168, 433-440 (2011).
- [22] Liang, C.; Wei, M.; Tseng, H.; Shu, E.. *Synthesis and characterization of the acidic properties and pore texture of Al-SBA-15 supports for the canola oil transesterification*. **Chemical Engineering Journal** 223, 785-794 (2013).

- [23] Park, M.; Park, S. S.; Selvaraj, M.; Zhao, D.; Ha, C-S.; *Hydrophobic mesoporous materials for immobilization of enzymes*, **Micropor. Mesopor. Mater.**, 124, 76, (2009).
- [24] Tron On, D.; Desplandier-Giscard, D.; Danumah, C.; Kaliaguine, S.; *Perspectives in catalytic applications of mesostructured materials*, **Appl. Catal. A: Gen.**, 222, 299, (2001).
- [25] Yue, M. B.; Sun, L. B.; Cao, Y.; Wang, Z. J.; Wang, Y.; Yu, Q.; Zhu, J.H.; *Promoting the CO₂ adsorption in the amine-containing SBA-15 by hydroxyl group*, **Micropor. Mesopor. Mater.**, 114, p. 74, (2008).
- [26] Xue, X.; Li, F.; *Removal of Cu(II) from aqueous solution by adsorption onto functionalized SBA-16 mesoporous silica*, **Micropor. Mesopor. Mater.**, 116, 116-122, (2008).
- [27] Vallet-Regí, M.; Doadrio, A. L.; Sousa, E. M. B.; Doadrio, J. C.; Pariente, J. P.; Izquierdo-Barba, I.; *Hexagonal ordered mesoporous material as a matrix for the controlled release of amoxicillin*, **Solid State Ionics**, 172, p. 435 (2004).
- [28] Vallet-Regí, M.; Ramila, A.; Real, R. P.; Perez-Pariente, J.; *A new property of MCM-41: Drug delivery system*, **Chem. Mater.** 13, p. 308-311, (2001).
- [29] Bui, T. X.; Choi, H.; *Influence of ionic strength, anions, cations, and natural organic matter on the adsorption of pharmaceuticals to silica*, **Chemosphere**, 80, 681-686, (2010).
- [30] Huo, Q.; Margolese, D.I.; Stucky, G.D.. *Surfactant control of phases in the synthesis of mesoporous silica-based materials*. **Chemistry Materials**, v.8, 1147-1160 (1996).
- [31] Wahlen, J.; Vos, D. E. D.; Jacobs, P. A.; Nardello V.; Aubry, J. M.; Alsters, P. L. *Lanthanum-doped zine hydroxycarbonates for the catalytic disproportionation of hydrogen peroxide into singlet oxygen*. **Journal of Catalysis**. v.249, n.1, 15-23 (2007).
- [32] Myers, D., *Surfactant Science and Technology*. New York: **VCH Publishers**, 2, (1992).
- [33] Loh, W.; *Block Copolymer Micelles*. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, **Marcel Dekker** (2002).
- [34] Kibbe, A. H.; *Handbook of Pharmaceutical Excipients*. **American Pharmaceutical Association**, Washington, 8, 368 (2000).

- [35] Holmberg, B. A.; Wang, H.; Yan, Y. S. , *High silica zeolite Y nanocrystals by dealumination and direct synthesis*, **Microporous Mesoporous Mater.** 74, 189–198 (2004).
- [36] Pasquali, R. C.; Chiappetta, D. A.; Bregni, C.; *Los Copolímeros en Bloques Anfífilicos y sus Aplicaciones Farmacéuticas*, **Acta Farm. Bonaerense**, 24, p. 610, (2005).
- [37] Tagushi, A.; Schüth, F.; *Ordered mesoporous materials in catalysis*, **Micropor. Mesopor. Mater.** 77, p. 1-45, (2005).
- [38] Solange Assunção Quintella, *Síntese, caracterização e propriedades catalíticas da peneira molecular nanoestruturada modificada com lantânio*, Tese de Doutorado, **UFRN** (2009).
- [39] Cheng, M.; Wang, Z.; Sakurai, K.; Kumata, F.; Saito, T.; Komatsu, T.; Yashima, T.; *Creation of Acid Sites on SBA-15 Mesoporous Silica by Alumination*, **Chem. Lett.** p 131-132, (1999).
- [40] O'neil, A.S.; Mokaya, R.; Poliakoff, M., *Supercritical fluid-mediated alumination of mesoporous silica and its beneficial effect on hydrothermal stability*, **Am. Chem. Soc.** 124 p. 10636, (2002).
- [41] Yue, Y.; Gédéon, A.; Bonardet, J.L.; Melosh, N.; D'Espinoza, J.D.; Fraissard, J.; *Direct synthesis of AlSBA mesoporous molecular sieves: characterization and catalytic activities*, **Chem. Commun.** p 1967, (1999).
- [42] Wu, S.; Han, Y.; Zou, Y.C.; Song, J.W.; Zhao, L.; Di, Y.; Liu, S.Z.; Xiao, F.S.; *Synthesis of Heteroatom Substituted SBA-15 by the "pH-Adjusting"*, **Method Chem. Mater.** 16, 486, (2004).
- [43] Li, Y.; Zhang, W.; Zhang, L.; Yang, Q.; Wei, Z.; Feng, Z.; Li, C.; *Direct Synthesis of Al-SBA-15 Mesoporous Materials via Hydrolysis-Controlled Approach*, **J. Phys. Chem. B** 108, p. 9739 (2004).
- [44] Vinu, A.; Murugesan, V.; Böhlmann, W.; Hartmann, M.; *An optimized procedure for the synthesis of AlSBA-15 with large pore diameter and high aluminum content*, **J. Phys. Chem. B** 108, 11496 (2004).
- [45] Chen, S.Y.; Tsai, H.D.; Chuang, W.T.; Lee, J.J.; Tang, C.Y.; Lin, C.Y.; Cheng, S.; *Direct Preparation of Thermally Stable Sn-Incorporated SBA-15 Mesoporous Materials in the Self-Generated Acidic Environment*, **J. Phys. Chem. C** 113, 15226 (2009).
- [46] Wu, Z.Y.; Wang, H.J.; Zhuang, T.T.; Sun, L.B.; Wang, Y.M.; Zhu, J.H.; *Multiple Functionalization of Mesoporous Silica in One-Pot: Direct Synthesis of*

Aluminum-Containing Plugged SBA-15 from Aqueous Nitrate Solutions, **Adv. Funct. Mater.** 18 , 82 (2008).

[47] Lin,S.; Shi ,L.; Ribeiro Carrott ,M.M.L.; Carrott ,P.J.M; Rocha ,J.; M.R. Li, X.D. Zou. *Direct synthesis without addition of acid of Al-SBA-15 with controllable porosity and high hydrothermal stability*. **Microporous and Mesoporous Materials** 142 526–534 (2011).

[48] Fox, R.W.; Mcdonald, A.T.; *Introdução a mecânica dos Fluidos*, Rio de Janeiro, E4, **Guanabara Koogan S.A.** , 662 (1992).

[49] Junior, C.F.J.; *Agitação e Mistura na industria*, 1 ed, Rio de Janeiro, **ED LTC**, 222 (2007).

[50] Thiago Luis de Martini. *Influência dos impelidores e condições de mistura na produção de insumos químicos para o setor coureiro*. Monografia **UFRGS** (2010).

[51] Fasano J.B. et al *Advanced impeller geometry boots liquid agitation*. **Chemical Engineering**, 110-116 (1994).

[52] Dietsche W. *Mix or Match; Choose The best mixers every time*. **Chemical Engineering**, vol 105, n8, 70-75 (1998).

[53] Vinu, A.; Miyahara, M.; Ariga, K.; *Biomaterial Immobilization in Nanoporous Carbon Molecular Sieves: Influence of Solution pH, Pore Volume, and Pore Diameter*, **J. Phys. Chem. B** 109, p 6436 (2005).

[54] Warren, B.E. *X-Ray Diffraction*, **Addison-Wesley Publishing Company**, (1969).

[55] Brunauer, S.; Skalny, J.; Bodor, E. E; J., *Adsorption on nonporous solids*, **Colloid Interface Sci.** 30,p. 546, (1969).

[56] Gregg, S. J.; Sing, K. S. W.; *Adsorption, Surface Area And Porosity*; **Academic Press**; London, 41 (1982).

[57] Webb, P. A.; Orr, C.; *Analytical Methods In Fine Particle Technology*; **Micromeritics Instruments Corp.**; Norcross, 24 (1997).

[58] Viviane Gomes Teixeira, Fernanda M. B. Coutinho, Ailton S. Gomes, *Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno*. **Quim. Nova**, v. 24, 6, 808-818 (2001).

[59] Howard, G. J.; Midgley, C. A.; *The formation and structure of suspension-polymerized styrene–divinylbenzene copolymers*, **J. Appl. Polym. Sci.** 26, 3845 (1981).

[60] Dabrowski, A.; *In Stud. Surf. Sci. Catal. - Part A*, **Elsevier Science**, London, p.3, (1999).

[61] Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P.; *The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms*, **J. Am. Chem. Soc.** 73, p. 373, (1951).

[62] Harkins, W. D.; Jura, G.; *Surfaces of Solids. XIII. A Vapor Adsorption Method for the Determination of the Area of a Solid without the Assumption of a Molecular Area, and the Areas Occupied by Nitrogen and Other Molecules on the Surface of a Solid*, **J. Am. Chem. Soc.** 66, p 1366-1373, (1944).

[63] Maddox, M. W.; Olivier, J. P.; Gubbins K. E., Olivier J. P.; *Characterization of MCM-41 Using Molecular Simulation: Heterogeneity Effects*, **Langmuir**, 13 (6), pp 1737–1745 (1997).

[64] Jacobelli, H.; Bartholin, M.; Guyot, A; *Styrene divinyl benzene copolymers. I. Texture of macroporous copolymers with ethyl-2-hexanoic acid in diluent*, **J. Appl. Polym. Sci.** 23, p. 927, (1979).

ANEXO I

Tabela 5 - Todos os experimentos realizados neste trabalho.

Amostra	Tempo de Reação (horas)	Rotação (RPM)	Temp. Reação(°C)	Receita	Reator
MP - 1/1	24	150	100	Com envelhecimento	300 mL
MP - 1/2	48	150	100	Com envelhecimento	300 mL
MP - 1/3	48	Estático	100	Com envelhecimento	100 mL
MP - 2/1	24	150	100	Sem envelhecimento	300 mL
MP - 2/2	48	150	100	Sem envelhecimento	300 mL
MP - 3/1	24	Estático	100	Com envelhecimento	100 mL
MP - 3/2	8	150	100	Com envelhecimento	300 mL
MP - 3/3	24	150	100	Com envelhecimento	300 mL
MP - 3/4	48	Estático	100	Com envelhecimento	100 mL
MP - 3/5	48	150	100	Com envelhecimento	300 mL
MP - 4/1	8	300	100	Com envelhecimento	300 mL
MP - 4/2	12	300	100	Com envelhecimento	300 mL
MP - 4/3	24	300	100	Com envelhecimento	300 mL
MP - 4/4	48	300	100	Com envelhecimento	300 mL
MP - 5/1	8	300	100	Sem envelhecimento	300 mL
MP - 5/2	12	300	100	Sem envelhecimento	300 mL
MP - 5/3	24	300	100	Sem envelhecimento	300 mL
MP - 5/4	48	300	100	Sem envelhecimento	300 mL
MP - 6	24	300	100	Com envelhecimento	300 mL
MP - 7	48	300	100	Com envelhecimento	300 mL
MP - 8	12	300	100	Sem envelhecimento	300 mL

MP - 9	24	300	100	Sem envelhecimento	300 mL
MP - 10	48	300	100	Sem envelhecimento	300 mL
MP - 11	12	150	100	Com envelhecimento	300 mL
MP - 12	24	150	100	Com envelhecimento	300 mL
MP - 13	48	150	100	Com envelhecimento	300 mL
MP - 14	12	150	120	Com envelhecimento	300 mL
MP - 15	12	50	100	Com envelhecimento	300 mL
MP - 16	12	150	100	Com envelhecimento	300 mL
MP - 17	12	150	100	Com envelhecimento	300 mL
MP - 18	8	150	100	Com envelhecimento	300 mL
MP - 19	12	150	100	Com envelhecimento	300 mL
MP - 20	12	150	100	Com envelhecimento	300 mL
MP - 21	8	150	120	Com envelhecimento	300 mL
MP - 22	8	150	120	Com envelhecimento	300 mL
MP - 23	8	Estático	100	Com envelhecimento	100 mL
MP - 24	12	Estático	100	Com envelhecimento	100 mL
MP - 25	8	300	100	Com envelhecimento	300 mL
MP - 26	8	300	100	Com envelhecimento	300 mL
MP - 27	8	150	100	Com envelhecimento	300 mL
MP - 28	8	Estático	100	Com envelhecimento	100 mL
MP - 29	12	Estático	100	Com envelhecimento	100 mL
MP - 30	8	150	100	Com envelhecimento	5000 mL

Anexo II

Análises de distribuição de tamanho de partícula realizadas no Mastersize 3000.

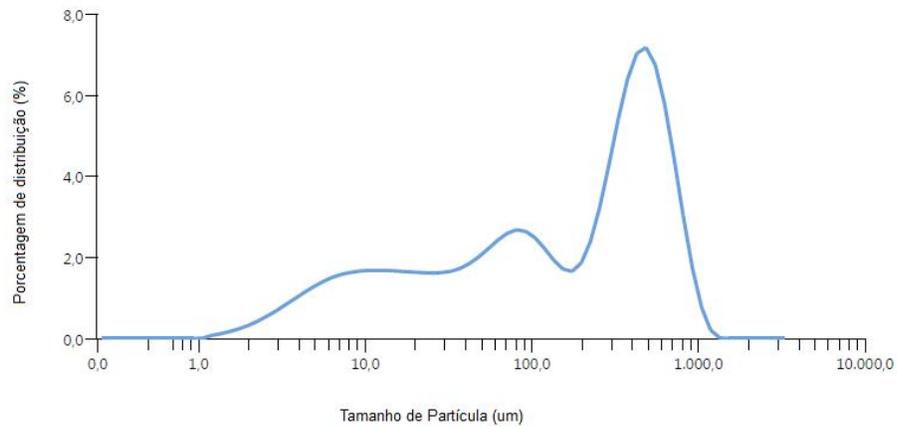


Figura 32- Distribuição do tamanho da partícula da amostra MP 5/4.

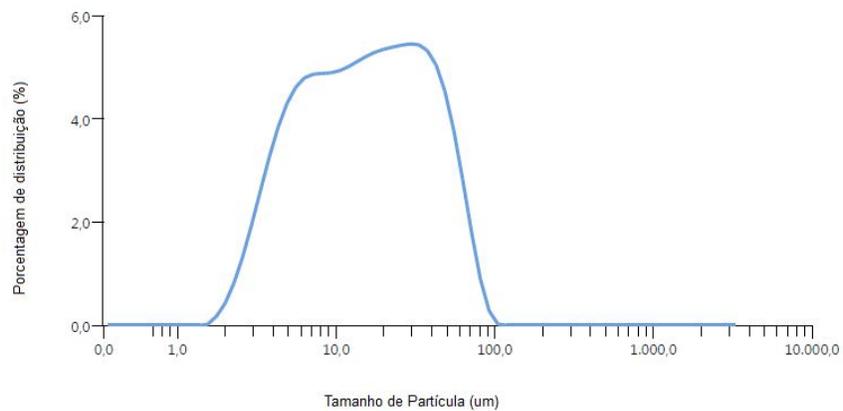


Figura 33- Distribuição do tamanho da partícula da amostra MP 4/4.

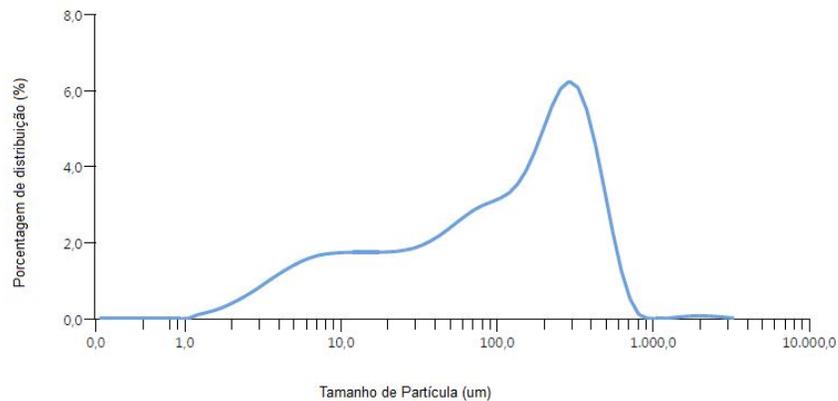
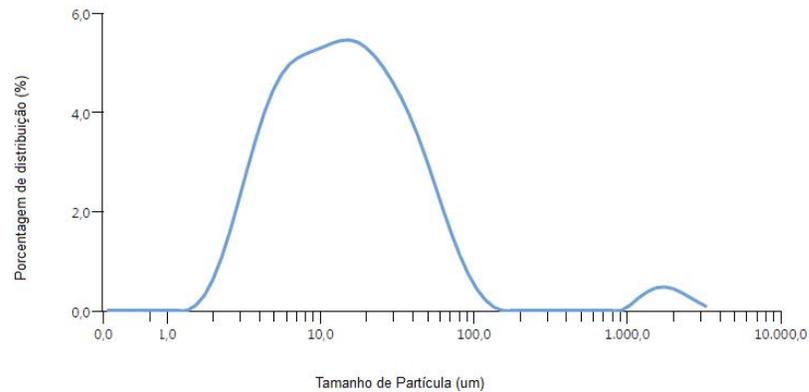
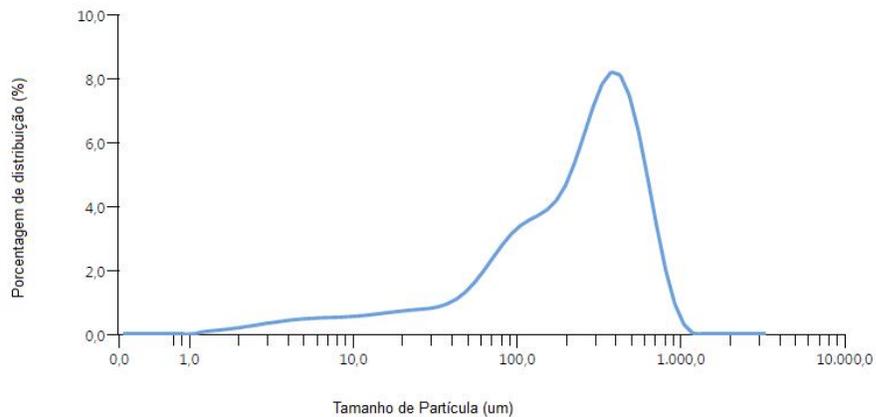
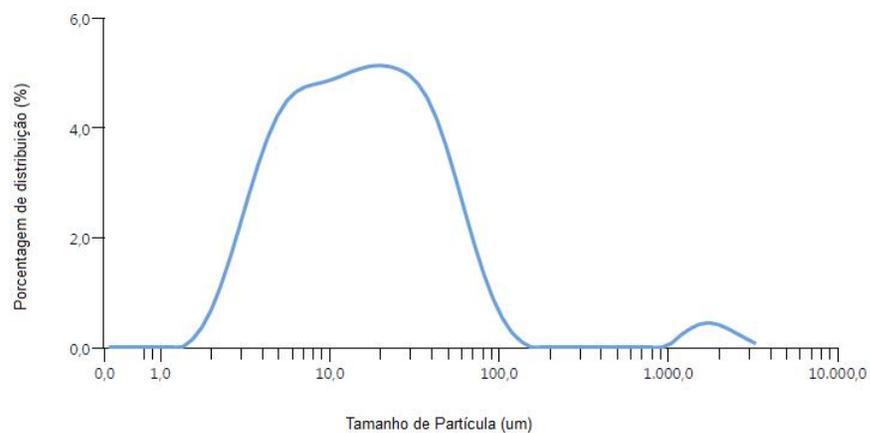


Figura 34- Distribuição do tamanho da partícula da amostra MP 5/3.**Figura 35-** Distribuição do tamanho da partícula da amostra MP 4/3.**Figura 36-** Distribuição do tamanho da partícula da amostra MP 5/2.**Figura 37-** Distribuição do tamanho da partícula da amostra MP 4/2.

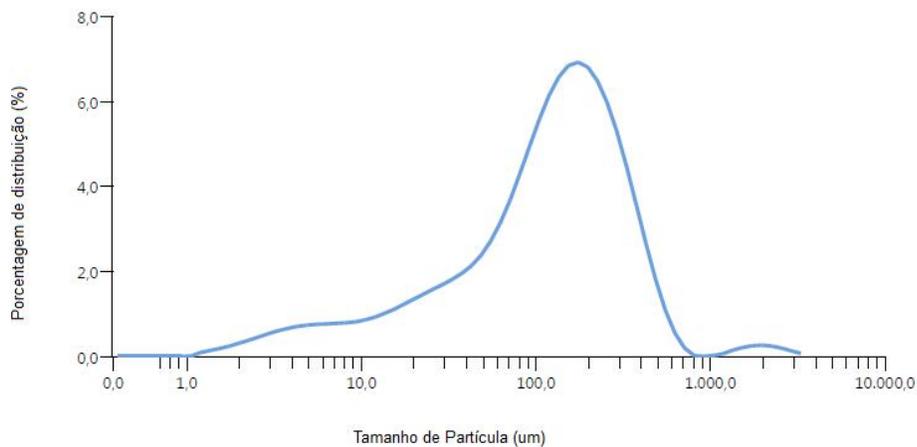


Figura 38- Distribuição do tamanho da partícula da amostra MP 5/1.

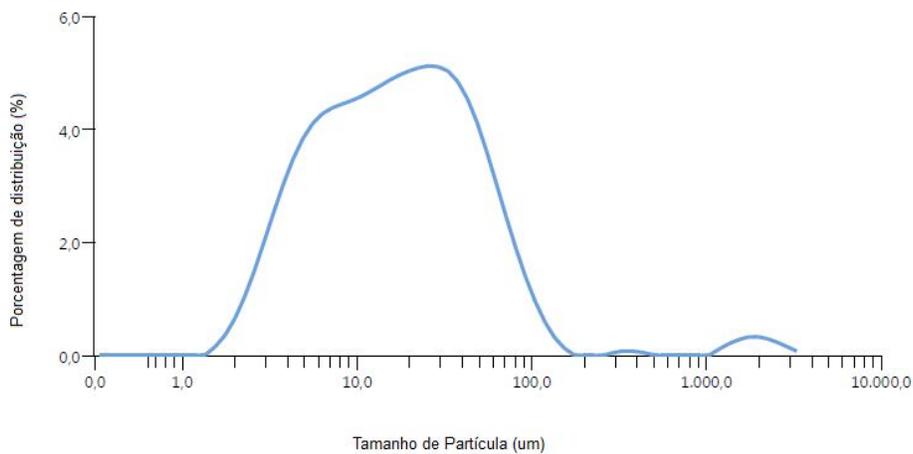


Figura 39- Distribuição do tamanho da partícula da amostra MP 4/1.

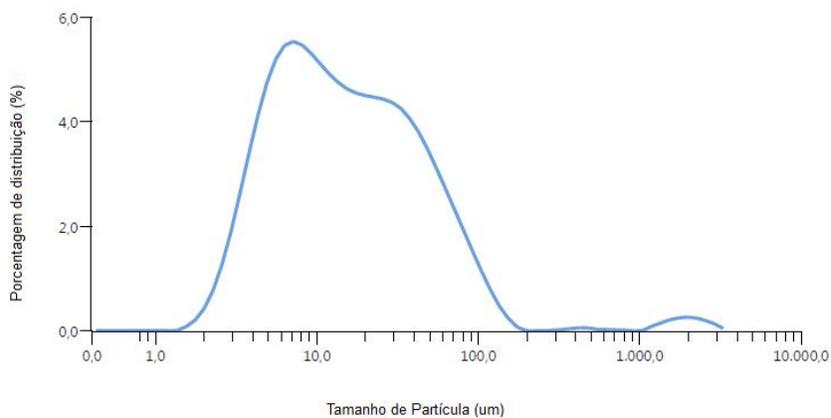


Figura 40- Distribuição do tamanho da partícula da amostra MP 3.

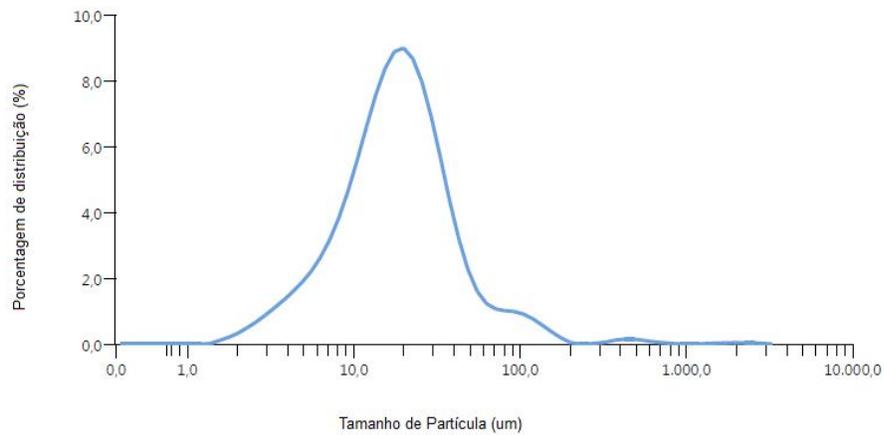


Figura 41- Distribuição do tamanho da partícula da amostra MP 12.

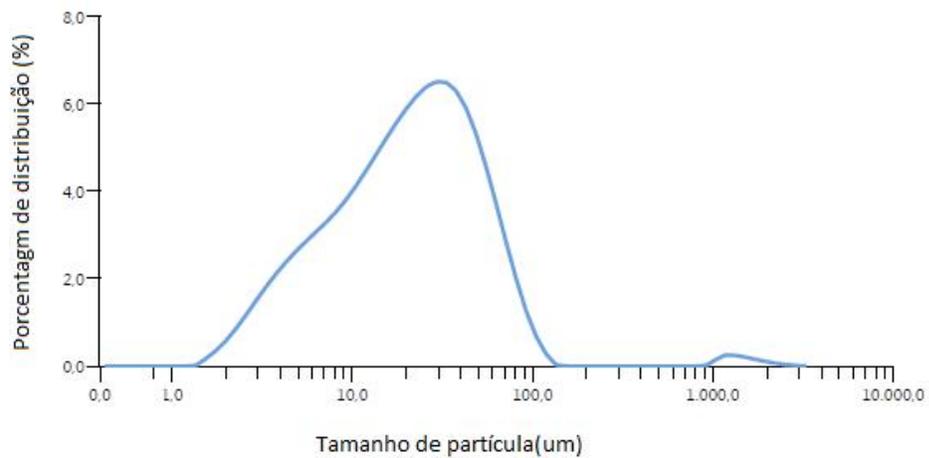


Figura 42- Distribuição do tamanho da partícula da amostra MP 6.

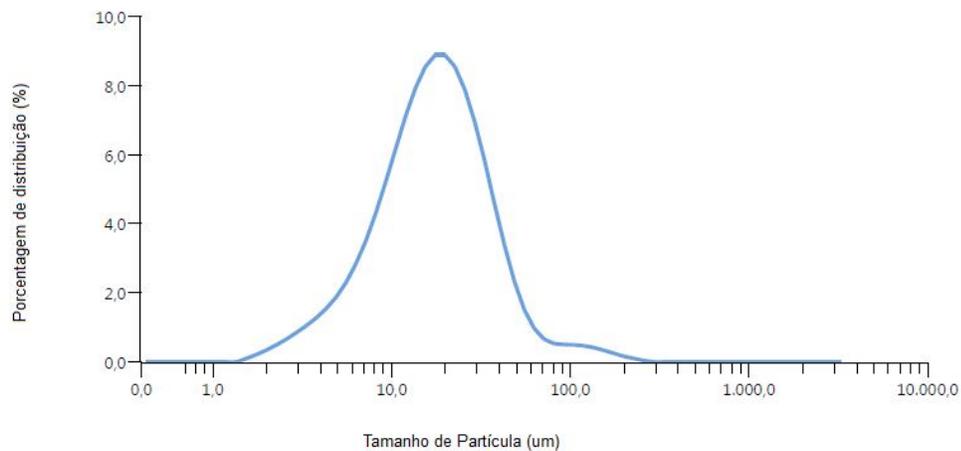


Figura 43- Distribuição do tamanho da partícula da amostra MP 11.

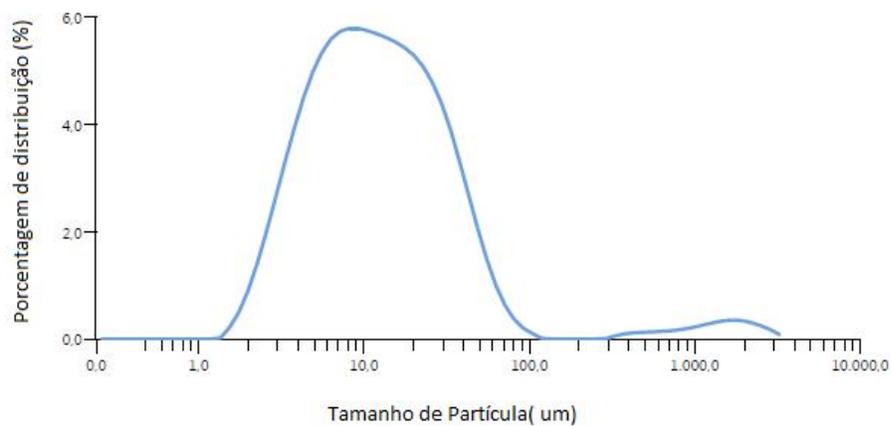


Figura 44- Distribuição do tamanho da partícula da amostra MP 29.

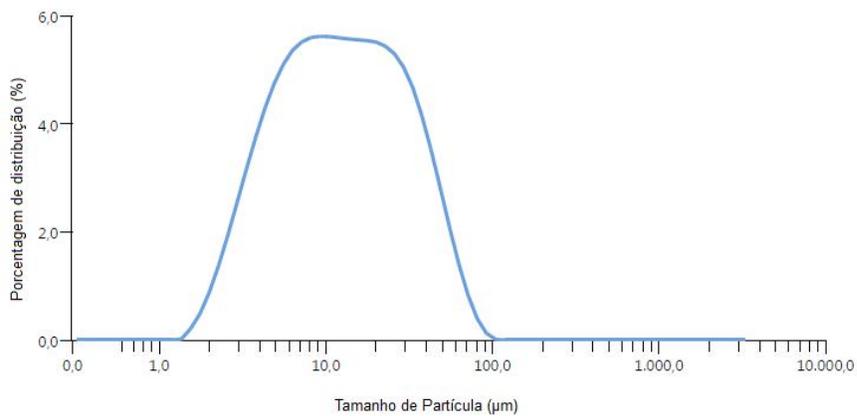


Figura 45- Distribuição do tamanho da partícula da amostra MP 28 .

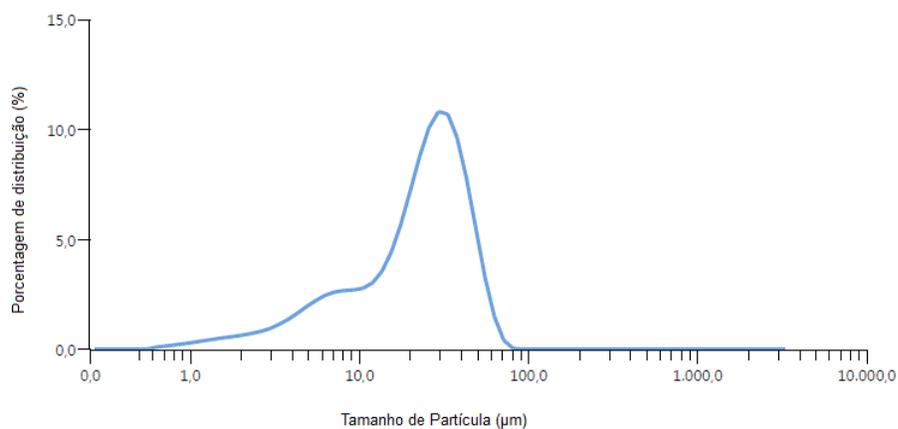


Figura 46- Distribuição do tamanho da partícula da amostra MP 18.

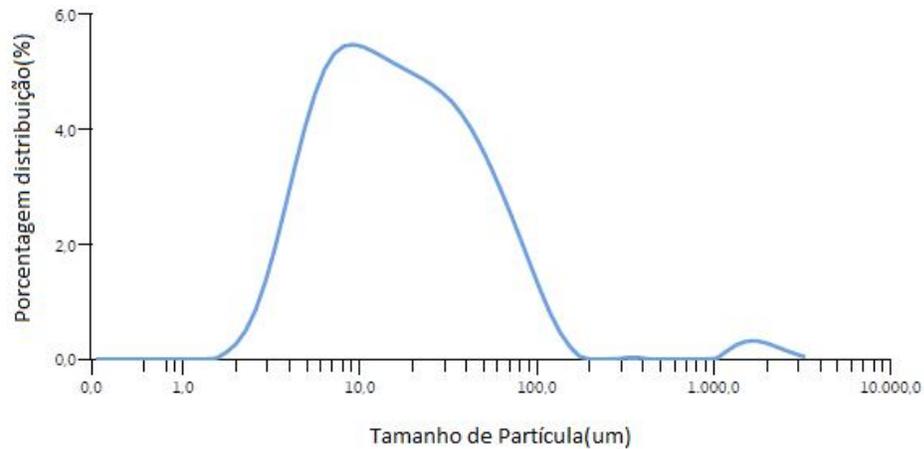


Figura 47 -Distribuição do tamanho de partícula da amostra MP 3/5.

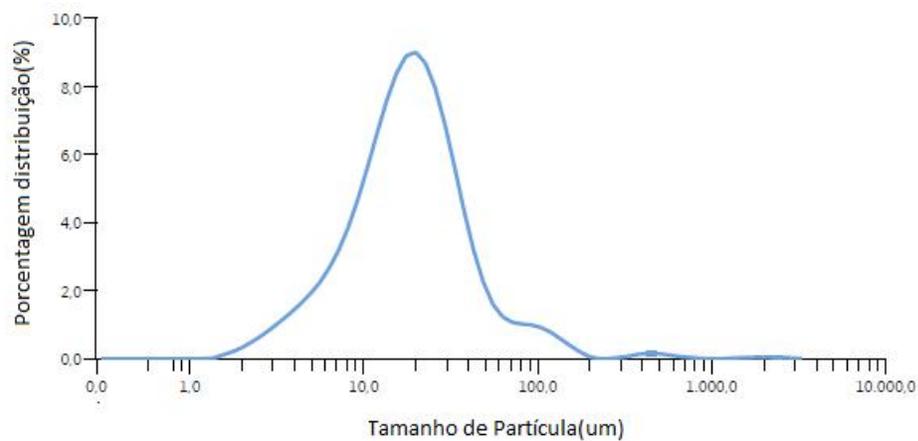


Figura 48- Distribuição do tamanho da partícula da amostra MP 12.

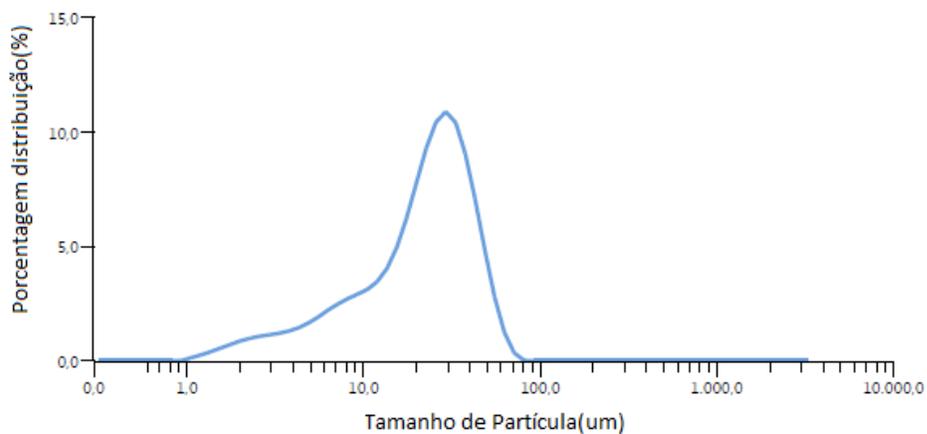


Figura 49- Distribuição do tamanho da partícula da amostra MP 16.

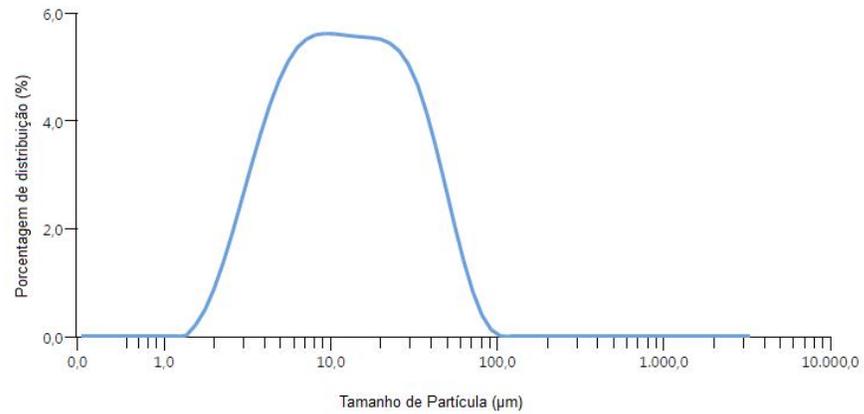


Figura 50- Distribuição do tamanho da partícula da amostra MP 21.

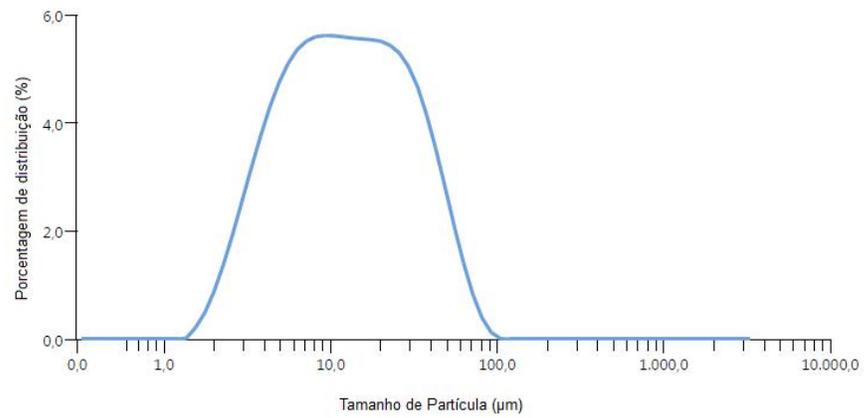


Figura 51- Distribuição do tamanho da partícula da amostra MP30.