

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Programa de Pós-Graduação
em Química



Síntese, caracterização e propriedades catalíticas da peneira
molecular nanoestruturada modificada com lantânio

Solange Assunção Quintella

Tese de Doutorado
Natal/RN, agosto de 2009

Solange Assunção Quintella

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES CATALICAS DA PENEIRA
MOLECULAR NANOESTRUTURADA MODIFICADA COM LANTANIO**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Doutor em Química

Orientador: Prof. Dr. Antonio Souza de Araújo

**Natal / RN
2009**

Divisão de Serviços Técnicos

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / Biblioteca Setorial de Química

Quintella, Solange Assunção.

Síntese, caracterização e propriedades catalíticas da peneira molecular nanoestruturada modificada com lantânio / Solange Assunção Quintella. Natal, RN, 2009.
88 f.

Orientador: Antonio Souza de Araújo

Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Química.

1. Craqueamento catalítico – Tese. 2. Materiais mesoporosos – Tese. 3. SBA-15 – Tese. 4. Catálise – Tese. 5. Lantânio. – Tese. I. Araújo, Antonio Souza de. II. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. III. Título.

RN/UFRN/BSE- Química

CDU 66.092

SOLANGE ASSUNÇÃO QUINTELLA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES CATALÍTICAS DA PENEIRA
MOLECULAR NANOESTRUTURADA MODIFICADA COM LANTÂNIO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Doutor em Química.

Aprovada em: 06 de agosto de 2009.

Comissão Examinadora:



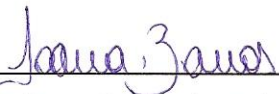
Dr. Antonio Souza de Araujo – UFRN (orientador)



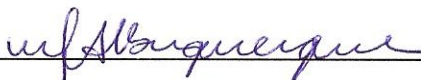
Dra. Zelma Rocha da Silva – UFRN



Dra. Regina Célia de Oliveira Brasil Delgado – UFRN



Dra. Joana Maria de Farias Barros – UFCG



Dra. Mônica Castelo Guimarães Albuquerque – UFC

DEDICATÓRIA

A DEUS...

*A meus pais Flávio Quintella (**in memória**) e Maria Amélia, pelo carinho e amor.*

Meus Filhos: Flávia e Edson, pela paciência e pelo apoio que me deram.

AGRADECIMENTOS

Os meus sinceros agradecimentos à Universidade Federal do Rio Grande do Norte e ao Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química por proporcionarem o apoio técnico e os recursos necessários para a realização desta pesquisa.

Ao Prof. Dr. Antonio de Souza Araújo pela orientação, dedicação, apoio e amizade;

À Profa. Dra. Joana Maria de Farias Barros, pela amizade e companheirismo;

À CAPES pelas bolsas de estudo concedidas;

Ao Laboratório de Catalises da Universidade Federal do Rio Grande do Norte pelo apoio;

A minha família pela compreensão e incentivo deste trabalho;

Aos amigos pela amizade e compreensão durante o desenvolvimento do trabalho, Ana Carla, Stevie, Hellyda, Ricardo, Edjane, Marcílio, Patrícia, Marcela, Anne, Geraldo, Larissa, Patrícia e todos que de uma forma ou de outra colaboraram para o desenvolvimento deste trabalho;

Ao Programa de Pós-graduação em Química da UFRN (PPGQ), especialmente ao Prof. Gurgel (*in memorian*), através do qual conheci o Programa de Pós Graduação, pelo incentivo e a secretária Gisele pelo apoio durante este trabalho;

Aos Professores do Laboratório de Catálise pela trocas de idéias científicas; Ao Laboratório de Materiais pela realização das análises de Fluorescência de Raios-X e utilização de gases essenciais às análises químicas e aos seus integrantes em especial, Profa Dulce;

Ao Centro de Ciências Exatas e da Terra (CCET) pela infra-estrutura para realização das análises de Difração de Raios-X, em especial a Thiago e Ériko;

Aos meus Filhos Flávia e Edson, que são as razões da minha vida;

À minha mãe Amélia, que sempre esta ao meu lado.

RESUMO

A peneira molecular nanoestruturada SBA-15 foi sintetizada pelo método hidrotérmico, e modificada com lantânio com razões molares Si/La de 25, 50, 75 e 100. Os materiais obtidos foram avaliados como catalisador para a reação modelo de craqueamento de n-hexano. Os materiais mesoporosos tipo SBA-15 e LaSBA-15 foram sintetizados utilizando tetraetilortosilicato, como fonte de sílica, ácido clorídrico, cloreto de lantânio heptahidratado e água destilada. Como direcionador estrutural foi utilizado copolímero tribloco Pluronic P123. As sínteses foram realizadas durante 72 horas. As amostras de SBA-15 modificadas foram avaliadas por termogravimetria para verificar as condições de calcinação para remoção do direcionador orgânico. Após a retirada do direcionador as amostras de SBA-15 modificadas com diversas razões Si/La (25, 50, 75 e 100) foram caracterizadas por análises por difração de raios-X, espectroscopia na região do infravermelho, adsorção e dessorção de nitrogênio, microscopia eletrônica de varredura e microanálise de raios X por energia dispersiva. A acidez das amostras foi determinada utilizando adsorção de n-bulinamina seguido de dessorção por termogravimetria. Verificou-se que o método de síntese hidrotérmica foi adequado à síntese dos materiais mesoporosos modificados com excelente grau de ordenação hexagonal. As reações de craqueamento catalítico do n-hexano foram realizadas em um microreator catalítico de leito fixo com fluxo contínuo acoplado em linha com um cromatógrafo a gás. A partir da avaliação catalítica, foi observado que os materiais mesoporosos contendo lantânio foram mais ativos que o SBA-15, para a reação de craqueamento do n-hexano, obtendo-se como produto hidrocarbonetos na faixa de C1 a C5. O catalisador que apresentou melhores propriedades, em relação à acidez e a atividade catalítica foi o sintetizado com a razão Si/La=50.

Palavras Chave: Materiais mesoporosos. SBA-15. Craqueamento catalítico. Lantânio.

ABSTRACT

The nanostructured molecular sieve SBA-15 was synthesized by the hydrothermal method, and modified with lanthanum with Si/La molar ratios of 25, 50, 75 and 100. The materials were evaluated as catalysts for the cracking of n-hexane model reaction. Type SBA-15 and LaSBA-15 mesoporous materials were synthesized using tetraethylortosilicato as a source of silica, hydrochloric acid, heptahydrate lanthanum chloride and distilled water. Pluronic P123 triblock. polymer was used as structure template. The syntheses were carried out by 72 hours. The obtained SBA-15 samples were previously analyzed by thermogravimetry, in order to check the conditions of calcination for removal of organic template. Then, the calcined materials were characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, adsorption and desorption of nitrogen, scanning electron microscopy and X-ray microanalysis by dispersive energy. The acidity of the samples was determined using adsorption of n-bulinamina and desorption followed by thermogravimetry. It was found that the hydrothermal synthesis method was suitable for the synthesis of the SBA-15 mesoporous materials, with an excellent degree of hexagonal ordering. The reactions of catalytic cracking of n-hexane were carried out using a fixed bed continuous flow microreactor, coupled on-line to a gas chromatograph. From the catalytic evaluation, it was observed that the mesoporous materials containing lanthanum showed different results for the reaction of cracking of n-hexane compared to the unmodified mesoporous material SBA-15. As a result of cracking was obtained as main products hydrocarbons in the range of C1 to C5. The catalyst that showed better properties in relation to the acidity and catalytic activity was LaSBA-15 with the ratio Si/La = 50.

Keywords: Mesopores materials. SBA-15. Cracking Catalytic. Lanthanum

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|----------------------|---|----|
| Figura 2.1 – | Estrutura de alguns materiais mesoporosos..... | 22 |
| Figura 2.2 – | Mecanismo de Cristal Liquido..... | 24 |
| Figura 2.3 – | Copolímero tribloco – Plurônico 123..... | 28 |
| Figura 2.4 – | SBA-15 sintetizada com copolímero tribloco P123..... | 29 |
| Figura 2.5 – | Mecanismo de formação do SBA-15..... | 30 |
| Figura 2.6 – | Dualidade porosa do SBA-15..... | 31 |
| Figura 2.7 - | Esquema representativo para formulação da Lei de Bragg..... | 35 |
| Figura 2.8 – | Difratograma de raio-x da SBA-15 | 36 |
| Figura 2.9 - | Classificação das isotermas de adsorção segundo a IUPAC..... | 37 |
| Figura 2.10 - | Perfil das histereses de adsorção de nitrogênio..... | 39 |
| Figura 3.1 - | Autoclave para síntese hidrotérmica dos catalisadores (1 = mola; 2 = placa de pressão superior; 3 = placa de pressão inferior; 4 = disco de ruptura; 5 = disco de erosão; 6 = tampa superior; 7 = tampa de teflon; 9 = disco da base; 10 = forno mufla)..... | 47 |
| Figura 3.2 - | Fluxograma da metodologia experimental da síntese dos catalisadores de sílica-lantânio..... | 48 |
| Figura 3.3 - | Representação esquemática do sistema de reação utilizado para avaliação da atividade catalítica dos materiais sintetizados. Onde: 1, 2 – Cilindros de gases (hidrogênio e nitrogênio) respectivamente, 3 – Controladores de temperatura do reator e das linhas aquecidas, 4 – Forno, 5 – Reator em U de vidro contendo a amostra, 6 – Saturador, 7 – Linha aquecida conectada ao cromatógrafo, 8 – Válvula pneumática de injeção, 9 – Cromatógrafo a gás, 10 - Saída de gases para exaustão..... | 52 |
| Figura 4.1 - | Curva termogravimétrica (TG/DTG) da amostra SBA-15..... | 55 |
| Figura 4.2 - | Curva termogravimétrica (TG/DTG) da amostra La-SBA-15 (Si/La=25)..... | 55 |
| Figura 4.3 - | Curva termogravimétrica (TG/DTG) da amostra La-SBA-15 (Si/La=50)..... | 56 |
| Figura 4.4 - | Curva termogravimétrica (TG/DTG) da amostra La-SBA-15 (Si/La=75)..... | 56 |

| | | |
|----------------------|--|----|
| Figura 4.5 - | Curva termogravimétrica (TG/DTG) da amostra La-SBA-15 (Si/La=100)..... | 57 |
| Figura 4.6 - | Difração de raio-X da SBA-15..... | 59 |
| Figura 4.7 - | Difração de raio X das amostras de catalisadores..... | 59 |
| Figura 4.8 - | Difração de raio-X das amostras de SBA-15 e dos catalisadores com varias..... | 62 |
| Figura 4.9 - | Micrografias eletrônica de varredura das amostras (a) SBA-15; (b) LaSBA-15 (Si/La=25); (c) LaSBA-15 (Si/La=50); (d) LaSBA-15 (Si/La=75) e (e) LaSBA-15 (Si/La=25)..... | 63 |
| Figura 4.10 - | Espectros de infravermelho na região 4000-400 cm ⁻¹ para as amostras de catalisadores sintetizadas com diferentes razões Si/La..... | 64 |
| Figura 4.11 - | Espectros de infravermelho na região 1500-700cm ⁻¹ para as amostras de catalisadores sintetizadas com diferentes razões Si/La..... | 65 |
| Figura 4.12 - | Isotermas de adsorção das amostras de catalisadores sintetizadas com diferentes razões Si/La..... | 66 |
| Figura 4.13 - | Curva termogravimétricas (TG/DTG) da amostra La-SBA-15 (Si/La=25) adsorvidas com n-butilamina..... | 68 |
| Figura 4.14 - | Curva termogravimétricas (TG/DTG) da amostra La-SBA-15 (Si/La=50) adsorvidas com n-butilamina..... | 69 |
| Figura 4.15 - | Curva termogravimétricas (TG/DTG) da amostra La-SBA-15 (Si/La=75) não calcinada..... | 69 |
| Figura 4.16 - | Curva termogravimétricas (TG/DTG) da amostra La-SBA-15..... | 70 |
| Figura 4.17 - | Gráfico da Conversão do suporte SBA-15 na reação de craqueamento do n-hexano..... | 72 |
| Figura 4.18 - | Gráfico da seletividade do suporte SBA-15 na reação de craqueamento do n-hexano..... | 73 |
| Figura 4.19 - | Gráfico da Conversão do catalisador LaSBA-15 com razão Si/La=25 na reação de craqueamento do n-hexano..... | 74 |
| Figura 4.20 - | Gráfico da Seletividade do catalisador LaSBA-15 com razão Si/La=25 na reação de craqueamento do n-hexano..... | 74 |
| Figura 4.21 - | Gráfico da Conversão do catalisador LaSBA-15 com razão | |

| | | |
|----------------------|--|----|
| | Si/La=50 na reação de craqueamento do n-hexano..... | 75 |
| Figura 4.22 - | Gráfico da Seletividade do catalisador LaSBA-15 com razão Si/La=50 na reação de craqueamento do n-hexano..... | 75 |
| Figura 4.23 - | Gráfico da Conversão do catalisador LaSBA-15 com razão Si/La=75 na reação de craqueamento do n-hexano..... | 76 |
| Figura 4.24 - | Gráfico da Seletividade do catalisador LaSBA-15 com razão Si/La=75 na reação de craqueamento do n-hexano..... | 76 |
| Figura 4.25 - | Gráfico da Conversão do catalisador LaSBA-15 com razão Si/La=100 na reação de craqueamento do n-hexano..... | 77 |
| Figura 4.26 - | Gráfico da Seletividade do catalisador LaSBA-15 com razão Si/La=100 na reação de craqueamento do n-hexano..... | 77 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|---------------------|--|----|
| Tabela 3.1 - | Quantidades em gramas de reagentes para síntese de La-SBA-15 com diferentes razões Si/L..... | 46 |
| Tabela 4.1 - | Etapas das perdas de massa das amostras sintetizadas e seus percentuais perdidos..... | 57 |
| Tabela 4.2 - | O valores dos ângulos 2θ com suas respectivas distâncias interplanares ($d_{(hkl)}$) no plano (hkl) e o parâmetro mesoporoso a_0 para o plano (100) para as amostras SBA-15 e LaSBA-15 com diferentes razões Si/La..... | 61 |
| Tabela 4.3 - | Características morfológicas dos materiais sintetizados..... | 67 |
| Tabela 4.4 - | Números de Sítios ácidos médios e fortes dos catalisadores sintetizados com diferentes razões Si/La..... | 71 |

LISTA DE ABREVIATURAS

| | |
|--------|---|
| ALPO | Aluminofosfato |
| ASTM | Do inglês: <i>American Standards Technical Methods</i> |
| BET | Brunauer-Emmett-Teller |
| BJH | Barret-Joiyner-Halenda |
| CTI | Do inglês: <i>California Institute of Tecnology</i> |
| DRX | Difração de raios-X |
| DSC | Do inglês: <i>Diferential Scanning Calorimetry</i> |
| DTA | Do inglês: <i>Diferential Thermal Analysis</i> |
| DTG | Diferencial termogravimetria |
| EDX | Do inglês: <i>Energy Dispersive X-Ray</i> |
| FCC | Do inglês: <i>Fluid Catalytic Cracking</i> |
| FRX | Fluorescência de raios-X |
| FT-IR | Do inglês: <i>Infrared with Fourier Transformed</i> |
| HCC | Hidrocraqueamento |
| ITQ | Instituto de Tecnología Química |
| IUPAC | Do inglês: <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> |
| JCPDS | Do inglês: <i>International Centre of Powder Diffracton Standarts</i> |
| KJS | Kruk-Jaroniec-Sayari |
| LCT | Do inglês: <i>Liquid Cristal Template</i> |
| MCI | Microscopia de Campo Iônico |
| MCM | Do inglês: <i>Mesoporous Composition of Matter</i> |
| MET | Microscopia Eletrônica de Transmissão |
| MeAPOS | Alumino fosfatos metálicos |
| MEV | Microscopia Eletrônica de Varredura |
| MO | Microscopia Ótica |
| MP | Do inglês: <i>Multi-Point</i> |
| P123 | Copolímero tribloco (EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀) |
| SAPO | Silicoaluminofosfato |
| SBA | Do inglês: <i>Santa Barbara Amorphous</i> |
| TEOS | Tetraetilortosilicato |
| TG | Termogravimetria |

TMAS

Tetrametilamônio-silicato

UTD

Do inglês: *University of Texas at Dallas*

SUMÁRIO

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO E OBJETIVOS..... | 16 |
| 1.1 | INTRODUÇÃO | 16 |
| 1.2 | OBJETIVOS..... | 18 |
| 1.2.1 | Objetivo geral | 18 |
| 1.2.2 | Objetivos específicos | 18 |
| 2 | REVISÃO DA LITERATURA | 19 |
| 2.1 | MATERIAIS POROSOS | 19 |
| 2.2 | MATERIAIS POROSOS MODIFICADOS | 25 |
| 2.2.1 | Incorporação de íons metálicos nos materiais mesoestruturados..... | 25 |
| 2.2.2 | Material Mesoporoso SBA-15 | 28 |
| 2.3 | USO DO LANTÂNIO EM PROCESSOS CATALÍTICOS..... | 32 |
| 2.4 | MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS MESOPOROSOS..... | 33 |
| 2.4.1 | Análise Termogravimétrica..... | 33 |
| 2.4.2 | Difração de raios-X..... | 34 |
| 2.4.3 | Adsorção e dessorção de Nitrogênio..... | 36 |
| 2.4.4 | Microscopia Eletrônica de Varredura..... | 40 |
| 2.4.5 | Espectroscopia na região do infravermelho..... | 42 |
| 2.5 | AVALIAÇÃO CATALÍTICA DO SBA-15 | 43 |
| 3 | METODOS EXPERIMENTAIS..... | 44 |
| 3.1 | REAGENTES..... | 44 |
| 3.2 | MONITORAMENTO DA SÍNTESE DA SBA-15 | 44 |
| 3.3 | SÍNTESE DOS CATALISADORES LASBA-15 | 45 |
| 3.4 | CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES..... | 49 |
| 3.4.1 | Análise termogravimétrica (TGA/DTG)..... | 49 |
| 3.4.2 | Difração de Raios-X (DRX)..... | 49 |
| 3.4.3 | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... | 50 |
| 3.4.5 | Espectroscopia na região do infravermelho com transformação de Fourier (FTIR)..... | 50 |
| 3.4.6 | Adsorção e dessorção de N ₂ | 51 |
| 3.4.7 | Determinação da Acidez (adsorção e dessorção de n-butilamina). | 51 |
| 3.4.8 | Avaliação da atividade catalítica | 52 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 54 |

| | | |
|-------|---|----|
| 4.1 | CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES..... | 54 |
| 4.1.1 | Análise termogravimétrica (TGA/DTG) | 54 |
| 4.1.2 | Difração de Raios-X (DRX) | 58 |
| 4.1.3 | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... | 62 |
| 4.1.4 | Espectroscopia na região do infravermelho com transformação de Fourier (FTIR)..... | 63 |
| 4.1.5 | Adsorção e dessorção de Nitrogênio (N ₂) | 65 |
| 4.1.6 | Acidez dos Catalisadores LaSBA-15..... | 67 |
| 4.2 | AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALITICA DOS CATALISADORES..... | 72 |
| 5 | CONCLUSÕES | 79 |
| | REFERÊNCIAS | 81 |

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

As zeólitas, materiais aluminossilicatos com estrutura cristalina regular, com canais e poros de dimensões bem definidas, são largamente utilizadas como catalisadores em reações de catálise ácida na produção de produtos petroquímicos e de química fina. Sua atividade é atribuída às características ácidas dos sítios de *Brønsted* e/ou de *Lewis* em sua superfície. Entretanto, as dimensões dos seus poros limitam sua aplicação para várias reações que envolvem moléculas maiores, impedindo que estes tipos de materiais se processem no interior de seus poros; fazendo com que o craqueamento dessas moléculas ocorra na superfície externa do cristal, produzindo um menor rendimento no processo (CORMA et al, 1996). Os catalisadores à base de zeólitas têm sido utilizados nestes processos ao longo de trinta anos. Entretanto, com a grande demanda na exploração de petróleo, este vem se tornando cada vez mais pesado, com predominância de moléculas maiores na sua composição, dificultando assim a difusão destas moléculas para o interior dos poros ativos das zeólitas. Portanto, pesquisas por materiais com uma alta área específica, grande acessibilidade para o sistema de poros, e com propriedades catalíticas, vêm sendo realizadas para substituir, em um futuro próximo, os tradicionais catalisadores das indústrias de petróleo e petroquímicas.

A descoberta de materiais mesoporosos da família M41S possibilitou novas perspectivas para a preparação de catalisadores com poros uniformes, na região dos mesoporos, que podem ser facilmente acessados por moléculas de alto massa molecular que estão presentes no petróleo cru e na produção de química fina (CORMA E KUMAR, 1998). Devido ao grande interesse por estes materiais, houve um avanço no desenvolvimento de metodologias para a preparação de peneiras moleculares mesoporosas, incluindo os mecanismos de síntese, modificações pós-síntese, além de novos métodos de caracterização.

Um material mesoporoso contendo apenas sílica na sua constituição, sintetizado na Universidade de Santa Bárbara - Califórnia, apresentando características apreciáveis está sendo usado como suporte para metais de transição. Devido ao seu grande potencial de aplicação, a utilização deste novo material tem-se expandido significativamente nos mais diversos campos. SBA-15 como foi denominado este novo material, foi sintetizado hidrotermicamente em meio ácido. O produto final obtido apresentava uma estrutura

altamente ordenada, com uma rede hexagonal de mesoporos de aproximadamente 6,0nm de diâmetro e elevada área superficial ($>800\text{m}^2\text{g}^{-1}$). Quando comparado aos materiais pertencentes à família M41S, este material mostrou uma elevada estabilidade térmica e hidrotérmica devido a maior espessura das paredes de seus poros (ZHAO *et al.*,1998a; ZHAO *et al.*,1998b). São essas as características que tornam estes materiais alvo de grande interesse em diversas áreas do conhecimento. Desta forma, SBA-15 têm sido intensamente estudado em diversas aplicações principalmente na área de catálise (TAGUCHI E SCHÜTH, 2005).

Apesar das excelentes propriedades conferidas a estes materiais, as sílicas puras mesoporosas quando utilizadas como catalisadores, mostram baixa atividade catalítica devido à ausência de heteroátomos nos seus sítios ativos. Sendo assim, com a finalidade de contornar esta limitação, este trabalho propõe a introdução de heteroátomos de lantânio na estrutura da sílica mesoporosa com vistas a melhorar a sua atividade catalítica, já que estes elementos, terras-raras, têm sido amplamente utilizados como catalisadores mostrando melhor desempenho. Entre estes elementos, o lantânio é um dos mais comuns e mais importantes para a catálise, como demonstrado por Araújo (1999) e Pesquera (2004), os quais incorporaram lantânio em MCM-41 e observaram que a estabilidade térmica e hidrotérmica do material aumentaram significativamente, viabilizando o seu uso em processos catalíticos.

Neste trabalho foi estudada a incorporação do lantânio em materiais mesoestruturado do tipo SBA-15. O lantânio foi introduzido no meio reacional usado para a síntese, sob a forma de cloreto. Com o objetivo de se verificar como o teor de lantânio presente no gel, afeta as propriedades do material final a ser obtido, foram sintetizadas amostras de SBA-15 com quatro razões de Si/La no gel de síntese (Si/La = 25, 50, 75 e 100). Os materiais sintetizados foram caracterizados por difração de raios-X, espectroscopia na região do infravermelho, termogravimetria, determinação da composição química, microscopia eletrônica de varredura, determinação de acidez via adsorção de n-butilamina e testes catalíticos utilizando a reação modelo de craqueamento de n-hexano.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho teve como objetivo geral a síntese hidrotérmica de material nanoestruturado SBA-15 contendo Lantânio, e sua aplicação como catalisador para o craqueamento de n-hexano

1.2.2 Objetivos Específicos

Especificamente, o trabalho teve os seguintes objetivos:

- Síntese hidrotérmica de SBA-15 contendo Lantânio, variando a razão Si/La;
- Caracterização dos materiais obtidos por diversos métodos físico-químicos;
- Avaliação das propriedades superficiais de adsorção;
- Determinação da acidez superficial;
- Avaliação das propriedades catalíticas.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 MATERIAIS POROSOS

Os materiais porosos apresentam grande importância atualmente nos processos catalíticos. Segundo a IUPAC estes materiais podem ser classificados em função do tamanho de poros como (SING *et al.*, 1985):

- **Materiais Microporosos:** São materiais que apresentam diâmetros de poros inferior a 2nm;
- **Materiais Mesoporosos:** São materiais que apresentam diâmetro de poros entre 2 e 50nm;
- **Materiais Macroporosos:** São materiais que apresentam diâmetro de poros superior a 50nm.

Os materiais microporoso abrangem desde a sílica amorfa e os géis inorgânicos até materiais cristalinos como as zeólitas (principalmente aluminossilicatos), aluminofosfatos, galofosfatos e outros materiais que fazem parte desta família. Estes materiais, em especial as zeólitas, que são aluminossilicatos cristalinos hidratados, apresentam um enorme interesse devido a sua ampla variedade de aplicações, como adsorventes e trocadores iônicos, e especialmente a suas diversas aplicações catalíticas em algumas áreas industriais como o refino do petróleo, na indústria petroquímica, a síntese de produtos químicos de interesse em Química Fina (Oye *et al.*, 2001), e mais recentemente em catálises ambiental.

A importância das zeólitas e materiais relacionados em diferentes processos catalíticos está atribuído a suas propriedades singulares em comparação com outros tipos de materiais. Estas propriedades são:

- Alta área superficial e sua capacidade de adsorção;

- Possibilidade de controlar as propriedades de adsorção ajustando a hidrofobicidade ou a hidrofolicidade dos materiais;
- O diâmetro e o volume poroso estão em um intervalo de dimensões de muitas moléculas de interesse;
- A especificidade da estrutura porosa faz com que estes materiais possam reconhecer as moléculas, conseqüentemente faz com que se obtenha uma seletividade de forma dos reagentes, estados de transição e produtos. Esta característica pode ser usada para modificar a seletividade das reações químicas.

As zeólitas podem se classificar em função do tamanho dos poros. Sendo este determinado pelo número de átomos T que constituem o anel que define a abertura do poro. As zeólitas podem se classificar em função do diâmetro dos poros em:

- **Zeólitas de poros pequenos:** são aquelas constituídas de 6 a 8 tetraedros em seus anéis e seu tamanho de poros está entre 0,4 a 0,5nm (ex.: zeólita do tipo A);
- **Zeólitas de poros médios:** são aquelas constituídas por 10 tetraedros em seus anéis e seus tamanhos de poros esta entre 0,5 e 0,6nm;
- **Zeólitas de poros grandes:** são aquelas constituídas por 12 tetraedros em seus anéis e seus tamanhos de poros esta entre 0,6 e 0,8nm.

O principal inconveniente dos materiais zeolíticos são as limitações dos tamanhos de poros, não podendo dar acesso as moléculas maiores que seu diâmetro de poros, ou seja, moléculas de tamanhos grandes como as moléculas envolvidas em numerosos processos da Química Fina, como por exemplo, em cosmético, farmacêutico, alimentícia, ou em processos de eliminação de contaminantes. Logicamente, estes processos requerem materiais com tamanho de poros maiores e diâmetros porosos maiores. No entanto é que se vem estudando

sínteses de materiais com maior tamanho de poros, mantendo ao mesmo tempo uma estrutura parecida a das zeólitas.

Uma possível estratégia será incrementar o tamanho dos agentes direcionadores estruturais característicos das diferentes estruturas zeolíticas para aumentar o tamanho de poros dos materiais. No início dos anos 80 os pesquisadores da Union Carbide descobriram que esta aproximação era aplicável a sistemas que tinham alumínio e fósforo em sua estrutura, o que deu lugar as estruturas dos AIPOs. Estes materiais têm tamanho de poros entre 1,3 e 1,5nm. Pouco depois, outros materiais foram sintetizados como os silicoaluminofosfatos SAPOs e os aluminofosfatos metálicos MeAPOs. Algo em comum havia entre estes materiais que era instabilidade térmica e hidrotérmica.

Com o objetivo de conseguir também a estabilidade térmica e hidrotérmica, solucionar os problemas difusionais em processos que envolviam moléculas de tamanho maiores, vários estudos foram realizados e em 1996, Balkus *et al.* publicaram a síntese do aluminosilicato UTD-1 que apresentava canais de 14 membros unidirecionais com diâmetro de poros 0,8nm (FREYHARDT *et al.*, 1996). Posteriormente, foram publicados outros trabalhos de zeólitas com maiores tamanhos de poros, como a síntese da zeólita CIT-5 que apresentava canais de 14 membros unidirecionais, sendo seu tamanho de poros de 1,0nm e apresentava elevada estabilidade térmica ($T > 900^{\circ}\text{C}$) (WAGNER *et al.*, 1997).

Corma *et al.* (2004), sintetizaram a zeólita ITQ-15, formada por canais de 14 membros e 12 membros interconectados. Esta zeólita esta constituída por um sistema de poros bidimensional sendo de grande interesse em catálises. Recentemente Corma *et al.* (2006) publicaram a síntese da zeólita ITQ-33 (silicaluminagermanato) constituída por canais de 18 membros e 10 membros interconectados, chegando a tamanhos de poros a 12\AA e com interessante comportamento catalítico no processo de FCC – Fluid Catalytic Cracking, ao maximizar o rendimento do diesel.

Um grande avanço na preparação de materiais porosos se originou em 1992, quando a *Mobil Research and Development Corporation* descreveu a síntese dos materiais mesoestruturados. Os pesquisadores publicaram a síntese de uma serie de silicatos mesoporosos que designaram a família M41S, os quais foram sintetizados através de surfactantes catiônicos do tipo alquiltrimetilamonio (agente direcionador da estrutura). Os principais sólidos porosos desta família são MCM-41, MCM-48 e, a MCM-50 (KRESGE *et al.*, 1992; BECK *et al.*, 1992). O material MCM-41 apresenta uma elevada área superficial, simetria hexagonal e uma distribuição de poros uniforme. O material MCM-50 tem uma estrutura lamelar instável e o MCM-48 possui uma estrutura porosa cúbica. A forma

hexagonal é a fase mais estável que se forma quando se trabalha com baixas concentrações de surfactantes, consistindo em um empilhamento lamelar de mesoporos que colapsam uma vez se eliminar o surfactante por calcinação (HUO *et al.*, 1994B) (**Figura 2.1**).

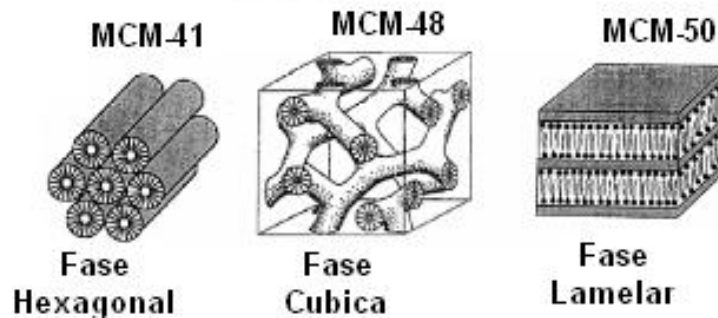


Figura 2.1 – Estruturas de materiais mesoporosos da família M41S (LEONG, 2007).

As características destes materiais mesoporosos permitem resolver as limitações quanto ao tamanho dos poros que apresentam as zeólitas e, porém abrem-se novas aplicações catalíticas. No entanto, durante a primeira metade da década de 90 a família dos sólidos porosos M41S tinha sido fruto de números estudos, ganhando um merecido protagonismo na área dos materiais inorgânicos. Como resultado destes estudos, o número de novas estruturas mesoporosas havia crescido de forma exponencial. Todavia, ocorrera o desenvolvimento de novos procedimentos e condições de síntese melhor para a preparação de outros materiais mesoporosos. Desta maneira, obtiveram-se com êxito estruturas bidimensionais e tridimensionais, ou seja, formados por canais unidirecionais ou bem por sistemas de cavidades interconectadas, dando lugar a numerosos materiais mesoporosos com organização mesoscópica, em maior ou menor grau. Alguns dos materiais mesoporosos preparados a partir de diferentes surfactantes e seguindo diferentes mecanismos, foi à estrutura de simetria definida, que pode ser descrita graças à combinação dos resultados obtidos a partir da difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão e isotermas de adsorção-dessorção.

Não obstante, as paredes de silício destes materiais apresentam nenhuma ordenação e se encontram repletas de defeitos estruturais procedentes da hidrólise da fonte de silício e sua posterior condensação. Esta organização não completa por ficarem átomos de silício em grupos OH, denominados grupos silanóis, nas paredes. Por tanto, os materiais mesoestruturados se diferenciam das zeólitas fundamentalmente no fato em que as paredes de seus poros não são cristalinas, sorte que está constituída por silício que não tem ordem a nível

atômico, de modo que a ordem deste material se encontra relacionado com a disposição dos poros (organização mesoscópica).

A síntese destes materiais é concluída mediante interação de diferente natureza entre uma fase inorgânica e outra micelar de natureza orgânica. Os agentes precursores da estrutura, os surfactantes, se caracterizam por serem moléculas com caráter anfifílico, ou seja, apresentam uma dualidade hidrofóbica-hidrofílica devido a presença de pelo menos um grupo de cabeça polar e outro grupo apolar hidrofóbico na cauda, que habitualmente é uma cabeça hidrocarbonada, estando ambos claramente separados e diferenciados. Em alguma ocasião se pode dar a situação de ter mais um grupo polar na cabeça da molécula de surfactante, o grupo de diferente natureza química.

Os surfactantes utilizados na síntese dos materiais mesoestruturados podem se classificar em função da natureza do grupo polar em vários tipos (HUO *et al.*, 1996):

- **Surfactantes catiônicos:** são aqueles que apresentam uma cabeça com carga positiva e uma cauda formada por uma cadeia de hidrocarbonetos que normalmente é a zona hidrofóbica da molécula. Os sais de alquil-trimetil amônio são surfactantes desse tipo e normalmente são os mais empregados nas sínteses de materiais mesoporosos da família M41S.
- **Surfactantes aniônicos:** são aqueles que possuem um grupo polar com carga negativa e uma cauda que se encontra constituída por um hidrocarboneto de cadeia longa.
- **Surfactantes anfóteros (zwitteriônicos):** 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, em função de que os grupos estejam protonados.
- **Surfactantes não iônicos:** são aqueles que estão constituídos com moléculas não iônicas nem ionizáveis em condições normais. As cadeias hidrofóbicas formam geralmente uma cadeia de polioxidoetileno e a cauda é uma alifática, o alquilaromática ou um polioxidopropileno (WAN *et al.*, 2007).

- **Surfactantes neutros:** são os que têm uma cabeça polar formado por um grupo amino, que pode ou não protonarse dependendo das condições de síntese, e de uma cauda que custa a ser uma cadeia de hidrocarbonetos longa.

Segundo Tschierske (2002) a organização micelar, responsável pela estruturação do material final, se atribui a presença de moléculas de surfactantes em meio aquoso, em condições determinadas de temperatura e pH, formando estruturas ordenadas conhecidas como cristal líquido (**Figura 2.2**).

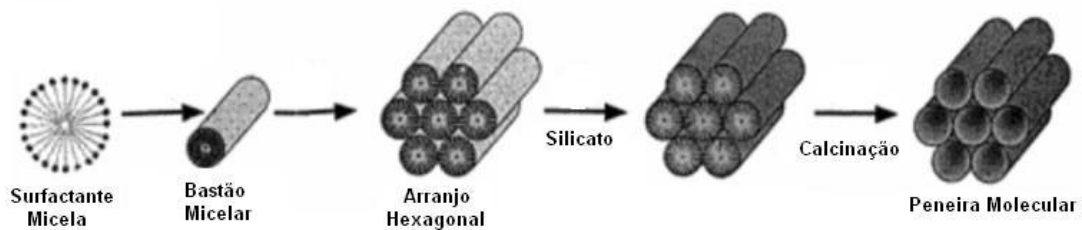


Figura 2.2 – Mecanismo de cristal líquido (Beck *et al.*, 1992).

No entanto, estudos concluíram que são as interações orgânicas-inorgânicas do tipo eletrostáticas que determinam a formação da fase mesoporosa hexagonal da MCM-41 (HUO *et al.*, 1994B), ou seja, não é necessário que se forme previamente o cristal líquido para que estabilize o sistema sílica-surfactante.

O tamanho das micelas assim como as estruturas que formam como um conjunto depende de determinadas variáveis, como a concentração de surfactante, a temperatura e o pH médio, sendo estes fatores muito importantes. Do mesmo modo, o surfactante aplicado assim como o meio de síntese utilizado (ácido, básico, neutro) condiciona o mecanismo através do qual produz a síntese destes materiais.

2.2 MATERIAIS POROSOS MODIFICADOS

Um aspecto importante destes materiais mesoestruturados é a possibilidade de incorporar heteroátomos e/ou funções orgânicas na superfície dos canais formando parte das paredes ou dentro da rede sólida. A estabilidade térmica, mecânica ou estrutural é proporcionada pela matriz de sílica, embora que as funções orgânicas e os heteroátomos sejam constituídos por si mesmo, ou são precursores das espécies ativas na aplicação final do material.

2.2.1 Incorporação de íons metálicos nos materiais mesoestruturados

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, descritos como: síntese direta, troca iônica e impregnação. O objetivo é obter materiais mesoestruturados semelhantes aos que contém só silício, mas com novas propriedades resultantes da incorporação de um heteroátomo.

Quando o cátion trivalente, como Al^{3+} , B^{3+} , Ga^{3+} ou Fe^{3+} , substitui o silício da parede da 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 catálises ácida. Se ao invés de substituir os átomos de silício por um cátion trivalente ou por um cátion tetravalente, como Zr^{4+} , Vn^{4+} , Sn^{4+} e Ti^{4+} , o silicato não se encontrará carregado e, poderá ser utilizado em reações de redox.

Existem diferenças significativas entre as zeólitas com heteroátomos 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, nos materiais mesoporosos uma grande parte destas posições se encontra ocluída na parede sendo acessível aos substratos. Isto acontece, principalmente, quando a síntese deste material mesoporoso funcionalizado com o metal se realiza mediante um método de síntese direta, ou seja, o precursor metálico está presente no meio da síntese do silicato mesoporoso. Na troca, se o íon metálico se fixa mediante um método de pós-síntese ou depositado sobre a superfície interna

do mesoporo, soluciona-se o problema que apresentam os materiais sintetizados mediante a síntese direta, ou seja, todas as posições ativas são acessíveis onde obtêm piores dispersões metálicas (OLDROYD *et al.*, 1996).

O primeiro heteroátomo que foi incorporado no material mesoestruturado MCM-41 foi o alumínio (Kresge *et al.*, 1992), e teve como objetivo introduzir centros ácidos cataliticamente ativos similares aos presentes nas zeólitas. Não obstante, desde o seu descobrimento são numerosos os íons metálicos que são incorporados na estrutura da MCM-41 e SBA-15. O MCM-41 é o único material modificado com heteroátomo, sendo que outros tipos de estruturas mesoporosas também são incorporadas espécies metálicas, como exemplo temos Al-MCM-48, Al-SBA-1 e KIT-1 (Ryoo *et al.*, 1997), Al-HMS (Pauly *et al.*, 1999), Al-SBA-15 (Luan *et al.*, 1999A) e Sn-SBA-15 (SHAH *et al.*, 2007).

A incorporação de titânio nas estruturas mesoporosas é particularmente importante já que a formação de fases ativas de Ti confere aos materiais propriedades interessantes no processo de oxidação, e sem as limitações de tamanho de poros de outros catalisadores clássicos como as zeólitas TS-1 e Ti- β . O titânio foi incorporado em numerosas estruturas mesoporosas, como exemplo na MCM-41 (Corma *et al.*, 1994), MCM-48 (Koyano *et al.*, 1997), HMS (Gontier *et al.*, 1995), MSU (Bagshaw *et al.*, 1996) e SBA-15 (LUAN *et al.*, 1999A).

Os métodos descritos na bibliografia para a incorporação de heteroátomos na estrutura de silício de materiais mesoestruturados são descritos:

- **Método hidrotérmico:** É um método de síntese direta que consiste na co-condensação do precursor do íon metálico junto com o precursor da espécie de silício na presença do surfactante antes da etapa de envelhecimento hidrotérmico. O objetivo que se pretende é substituir isomorficamente na rede de sílica os átomos de silício pelos correspondentes íons metálicos.
- **Impreguação:** É o método convencional utilizado para preparação de catalisadores suportados e é provável que seja um dos maiores 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. Este método é utilizado para sintetizar materiais como V-MCM-41 (Berndt *et al.*, 2000) e Cr-MCM-41 (SOLSONA *et al.*, 2001; GONZALEZ *et al.*, 2000).

- **Método de ancoragem:** Este método permite fixar complexos organometálicos, utilizados como precursores das espécies metálicas, na superfície da sílica mesoporosa aproveitando os grupos silanóis superficiais, em condições anidras. O enxerto se produz através das reações de silanóis entre os grupos OH e diferentes grupos (-X, -OR, -NH). Posteriormente, o material é calcinado ficando o íon metálico ou óxido metálico enxertado no material mesoporoso. Íons metálicos como Ti (Maschmeyer *et al.*, 1995), V (Neumann *et al.*, 1996; Oldroyd *et al.*, 1998) e Mn (Burch *et al.*, 1996) tem sido enxertado por este método em materiais mesoporosos.
- **Deposição química a vapor:** Os precursores inorgânicos ou organometálicos são depositados na superfície dos materiais mesoporosos mediante sublimação a vácuo. Ti-MCM-41 (Wu e Iwamoto, 1998), Mn-MCM-41 (Caps e Tsang, 2000), tem sido sintetizados com este método, utilizando TiCl_4 , $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ou $\text{CoMn}(\text{CO})_3$ como precursor metálico.

Tanto o método de síntese direta hidrotérmico como os métodos pós-síntese (ancoragem e impregnação) apresentam vantagens e desvantagens. O método de síntese direta permite uma boa dispersão das espécies metálica e se trata de um método de uma única etapa. No entanto, este método de síntese em muitas ocasiões faz com que o íon metálico seja ocluído nas paredes da sílica e, portanto, com pouco acesso. Os métodos indiretos freqüentemente dão uma baixa dispersão das espécies metálicas na superfície do suporte mesoestruturado fazendo com que em alguns casos haja um bloqueio parcial da estrutura porosa. Em ambos os métodos a acessibilidade das espécies metálicas estará muito influenciada pelas condições de síntese e a natureza do precursor metálico.

2.2.2 Material mesoporoso SBA-15

Na década de 90, um novo material foi descoberto por pesquisadores da Universidade da Califórnia, em Santa Bárbara nos EUA. Esse material sintetizado tinha uma estrutura mesoporosa com um diâmetro de poros entre 4,6~30nm, com alta área superficial, paredes com largas espessuras 3,1~6,4nm e com uma estabilidade térmica maior do que os materiais mesoporosos descobertos anteriormente. Este material foi denominado de SBA-15 (Santa Barbara Amorphous) (ZHAOO *et al*, 1998a e b).

De todos os materiais mesoestruturados o SBA-15 tem sido o de maior interesse e estudado intensamente para serem utilizados como catalisador (Saguchi e Schth, 2005), adsorvente, suporte catalítico e dispositivo para liberação controlada de fármacos (VALLET-REGÍ, 2001; VALLET-REGÍ, 2004; RÁMILA, 2003). Na síntese do material SBA-15 Zhao *et al* (1998a) utilizou como o agente direcionador estrutural o copolímero tribloco (Plurônico) poli (óxido de etileno)- poli (óxido de propileno) – poli (óxido de etileno), P123 (EO₂₀-PO₇₀-EO₂₀) (**Figura 2.3**), na qual a síntese foi realizada em meio ácido, conseqüentemente obtendo uma estrutura hexagonal tridimensional do sólido.

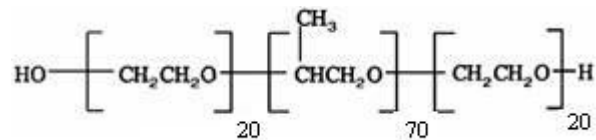


Figura 2.3 – Estrutura química do copolímero tribloco – Plurônico 123 (FUSCO *et al.*, 2006).

Este silicato mesoporoso, SBA-15, pode ser preparado facilmente a baixas temperaturas entre 35 e 80°C resultando em uma ampla gama de tamanhos dos poros e espessuras de paredes uniformes, usando uma variedade de copolímeros tribloco sendo o mais apropriado o Pluronic 123.

As etapas de sínteses do material SBA-15 têm inicialmente uma organização das moléculas de surfactantes para formar micelas. Posteriormente, as micelas se agrupam formando tubos cilíndricos (**Figura 2.4**).

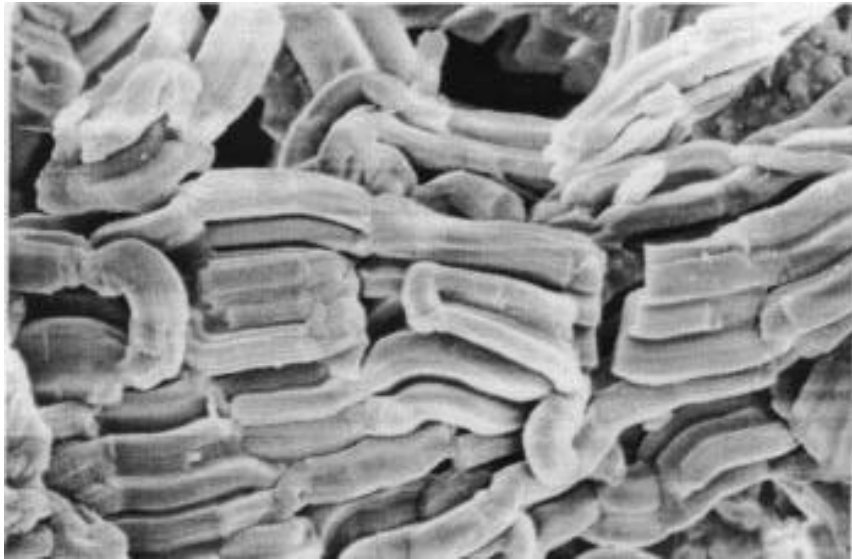


Figura 2.4 – Microscopia eletrônica de varredura da SBA-15, sintetizada com copolímero tribloco P123 (ZHAO *et al.*, 1998).

Continuando as etapas observa-se a formação de diferentes camadas de silicatos ao redor da interface da micela. Posteriormente ocorre uma série de reações de condensação e polimerização das espécies de silício sobre a interface dos tubos, dando lugar a formação de uma estrutura hexagonal de íons silicato-surfactante. Segundo Soler-Illia *et al.* (2003), existem dois processos na síntese do SBA-15 na formação das mesoesferas, tido como principais (**Figura 2.4**):

1. Quando se utiliza o copolímero tribloco como agente direcionador estrutural na síntese aparece uma organização textural devido às propriedades do copolímero. Este processo ainda resulta na separação de microfase, no qual divide o espaço em duas propriedades: hidrofílicas e hidrofóbicas.
2. Em seguida observa-se a formação de uma espécie de rede inorgânica, onde os componentes inorgânicos foram colocados em uma das partes separadas espacialmente dos sistemas heterogêneos.

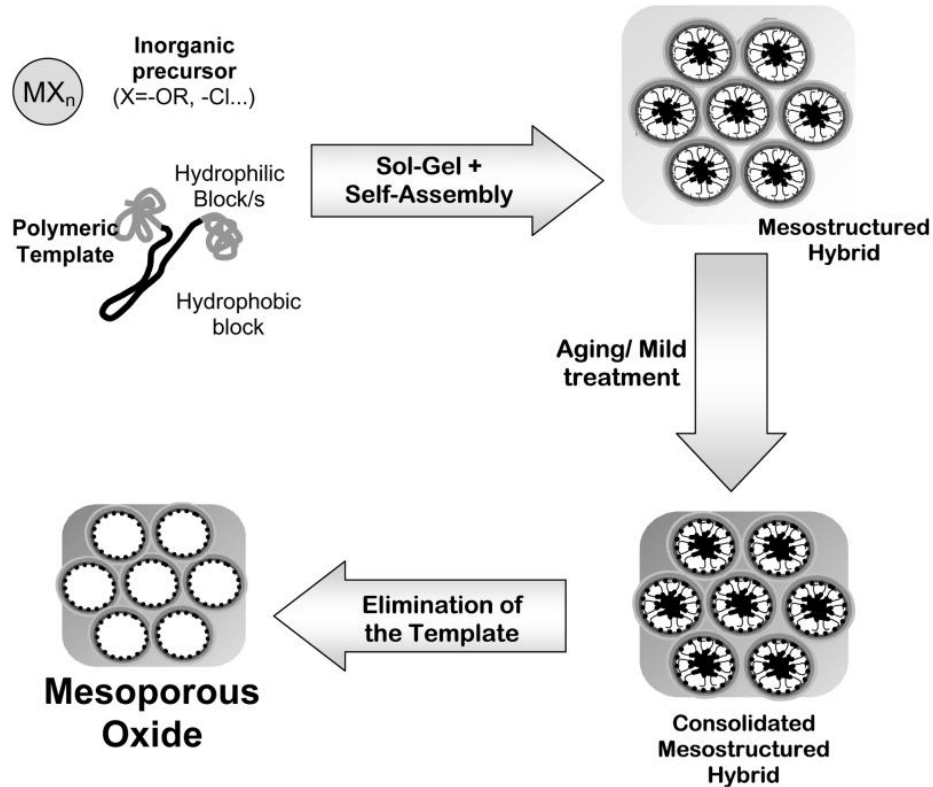


Figura 2.5 – Mecanismo de formação do material SBA-15

Quando comparamos este material SBA-15 com o mesoporo MCM-41 da família M41S observamos importantes diferenças que favorecem suas aplicações:

- O material SBA-15 tem maior estabilidade térmica e hidrotérmica, devido à espessura da parede ser maior do que a do material MCM-41;
- O tamanho dos poros do SBA-15 pode aumentar ficando superior a do MCM-41;
- Sendo a principal diferença entre as duas estruturas a presença de microporos na estrutura do SBA-15 que, conectam os canais mesoporosos entre si de forma aleatória.

A presença desses microporos na estrutura do SBA-15 se deve ao caráter hidrofílico das cadeias de grupo de óxido de etileno que são capturados nas paredes de silício durante o

processo de condensação de espécies de silício gerando uma microporosidade adicional após o processo de calcinação.

Vários estudos foram realizados sobre a formação destes poros (KRUK *et al.*, 2000; VAN GRIEKEN *et al.*, 2003), e através dos resultados observou-se que houve controle na formação dos primeiros mesoporos e em seguida dos microporos, todos com o objetivo de terem funcionalidades independentes (YANG *et al.*, 2003). Como resultado da porosidade dupla deste material, os canais não apresentam uma superfície uniforme, e sim uma superfície de textura irregular.

A presença desta microporosidade pode ter interessantes aplicações na difusão de reagentes e produtos em processos catalíticos. A **Figura 2.6** mostra a dualidade porosa do material mesoestruturado SBA-15.

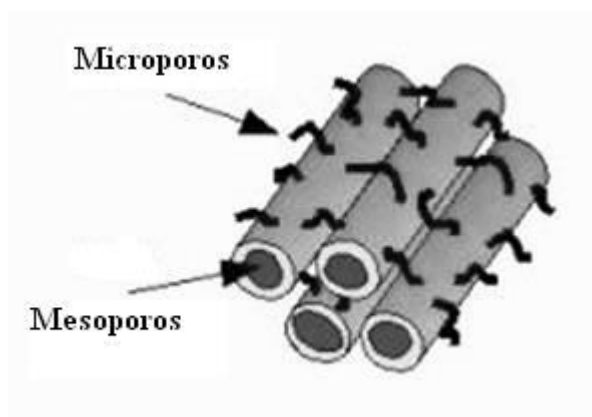


Figura 2.6 – Dualidade porosa do SBA-15. (Fonte: http://supriyo.net/research1_files/image020.jpg)

O SBA-15 tem sido modificado com a incorporação de diferentes espécies metálicas em sua estrutura como alumínio (Al-SBA-15, Luan *et al.*, 1999B), estanho (Sn-SBA-15, Shah *et al.*, 2007), cromo (Cr-SBA-15; Selvaraj e Kawi, 2007), molibdênio (Mo-SBA-15; Bakala *et al.*, 2006), níquel (Ni/SBA-15; Gomez-Reynoso *et al.*, 2005), lantânio (La-SBA-15; Jang *et al.*, 2004) e outros. Entretanto a incorporação do lantânio nesta estrutura tem sido objeto de estudo de poucos pesquisadores para aplicações em catálise.

Algumas sínteses feitas com o método indireto têm sido de baixa eficiência na incorporação dos metais dando uma baixa dispersão destas espécies. Este fato tem motivado o método de síntese direta para a preparação do material M-SBA-15. Esta síntese apresenta também as seguintes desvantagens:

- A síntese acontece no meio fortemente ácido, por isso que a dissociação da ligação M-O-Si é muito sensível;
- A velocidade de hidrólises dos precursores de silício é muito lenta em comparação com a dos precursores dos metais (La, Al, Ti,...) convencionais, podendo provocar a precipitação destes, que não entram na rede do silício, sendo muitas vezes prejudicial para o material SBA-15.

No entanto, o método de síntese direta permite maior dispersão das espécies metálicas e por ele se desenvolvem diferentes estratégias de síntese com o objetivo de minimizar as desvantagens que advêm das condições ácidas de sínteses. Neste sentido, tem-se tentado evitar a diferença de velocidade de hidrólises dos diferentes precursores mediante duas situações. A primeira consiste em tentar reduzir a velocidade de hidrólises dos precursores do metal a ser incorporado utilizando precursores adequados ou tentando aumentar a velocidade de hidrólises dos compostos precursores de silício utilizando precursores de silício mais fácil de ser hidrolisáveis. Diante desta situação tenta-se igualar a velocidade de hidrólises do metal e do silício para evitar precipitação em forma de óxido correspondente. Outra estratégia de síntese do material mesoestruturado seria aumentar o pH médio de síntese com o objetivo de reduzir a velocidade de hidrólises dos dois precursores (ZHANG *et al.*, 2002).

2.3 USO DO LANTÂNIO EM PROCESSOS CATALÍTICOS

A utilização do lantânio em processos catalíticos foi estudada desde os anos 80 por Kilbour (1986), quando catalisadores de terras raras foram utilizados no craqueamento do petróleo mostrando-se bastante eficientes.

Um estudo específico feito por Carvajal *et al.* (1990) foi a modificação de diferentes tipos zeolíticos com cátions de terras raras na reação de craqueamento do n-hexano.

Zhou *et al.* (2007), utilizou lantânio e outras terras raras para modificar a SBA-15 na reação de oxidação de ciclohexeno e observou que o material usado poderia ser muito útil em catálise heterogênea na oxidação de olefinas. Wahlen *et al.* (2007) testou a reação de desprotonização do peróxido de hidrogênio em uma molécula e verificou que atividade

catalítica foi melhorada quando zinco foi dopando com lantânio. Mu *et al.* (2008) usando lantânio em SBA-15 em catalisadores de platina observou uma alta atividade catalítica na oxidação do benzeno.

2.4 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS MESOPOROSOS

A caracterização dos materiais mesoporosos podem ser realizadas por diversas técnicas, dentre as quais destacam-se: difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), medidas de adsorção, espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) e termogravimetria (TG/DTG).

2.4.1 Análise Térmogravimétrica

Neste métodos de análise é possível realizar a determinação de muitas propriedades dos materiais, tais como: estabilidade térmica, percentual de água fisissorvida e quimissorvida, pureza, pontos de ebulição, calores de transição, calores específicos, coeficiente de expansão linear, inflamabilidade, reações metal-gás, caracterização de catalisadores, cristalização, caracterização de minerais, caracterização de fibras, controle de produtos cerâmicos, transições do vidro, controle de qualidade de polímeros etc (RIVES, 2000).

Na área de catálise as técnicas termoanalíticas mais empregados são: termogravimetria (TG), derivada da termogravimetria (DTG), análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). A análise térmica através da TG é um experimento que permite avaliar a perda de massa de uma determinada substância em um ambiente que é aquecido ou resfriado a uma taxa controlada, tendo como variáveis o tempo e/ou temperatura (KEATTCH; DOLLIMORE, 1975). O equipamento utilizado para este experimento é denominado de termobalança. Os resultados obtidos são apresentados na formas das curvas TG e DTG. Da análise TG se obtém um gráfico de perda de massa no eixo da ordenada versus temperatura ou tempo no eixo da abscissa. A partir da derivada da curva TG se obtém a curva DTG, que em outras palavras dá idéia da taxa de perda de massa em função da temperatura ou

do tempo. Da curva DTG também podem ser visualizados com boa aproximação o início e o término de cada evento de perda de massa.

Vyazovkin e Goryachko (1992) desenvolveram um método cinético integral no qual múltiplas razões de aquecimento são usadas para se avaliar por TG reações de decomposição simples e complexas. A taxa de reação nesses casos depende da conversão (α), temperatura (T) e tempo (t). A análise é baseada no princípio da isoconversão, onde para uma conversão constante, a taxa de reação é unicamente função da temperatura (VYAZOVKIN e LESNIKOVICH, 1988; VYAZOVKIN e WRIGHT, 1999). Num experimento típico é necessário se obter no mínimo três razões de aquecimento diferentes (β) e suas respectivas curvas de conversão são avaliadas das curvas TG.

Neste trabalho, foi utilizada a análise térmica para se estudar as melhores condições de calcinação para remoção do direcionador orgânico dos mesoporos. Sabe-se que altas temperaturas favorecem uma rápida eliminação das moléculas do direcionador, porém pode causar a destruição da estrutura ordenada de sílica dos materiais mesoporosos. O estudo das ótimas condições de tempo e temperatura durante a etapa de calcinação torna-se uma etapa decisiva para a obtenção de um material de alta qualidade.

2.4.2 Difração de raios-X

A técnica de Difração de raios-X (DRX) é aplicada, para se obter determinadas propriedades dos materiais, tais como: estrutura cristalina e o grau de cristalinidade; identificação quantitativa das fases existentes no material; os parâmetros da cela unitária; textura e tamanho dos cristaltos. Para se fazer as análises o material pode estar na forma de sólidos em pó, monocristais, matrizes, folhas e fibras. Apesar de ser bastante empregada em catálise, principalmente para determinação da estrutura cristalina dos materiais sintetizados, a técnica apresenta também as suas limitações, dentre elas:

- Usada apenas em materiais estruturados, cristalinos ou não. Os materiais amorfos geralmente não reproduzem uma boa difração;
- A sobreposição de picos pode interferir na análise quantitativa para identificação;

- Materiais fortemente difratados podem encobrir os fracamente difratados, o que chama-se de Efeitos de matriz;
- Amostras fluorescentes podem elevar a linha de difração ou pode causar saturação em certos tipos de detectores;

A **Figura 2.7** representa um plano cristalino para formulação da Lei de Bragg. A equação básica da difração (Santos, 1989) é apresentada como:

$$n\lambda = 2.d.\text{sen}(\theta) \quad (\text{Equação 2.1})$$

Onde n é a ordem de reflexão ($n = \{1,2,3,\dots\}$), λ é o comprimento de onda, d é a distância interplanar e θ é o ângulo de incidência entre os planos reticulados.

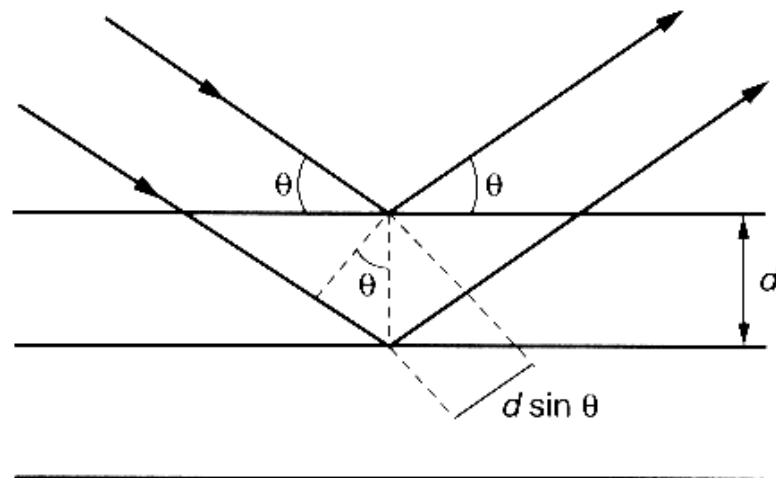


Figura 2.7 - Esquema representativo para formulação da lei de Bragg.

O método empregado para a análise de raios-X dos materiais mesoporosos do tipo SBA-15 é o método do pó proposto por Settle (1997). O método consiste basicamente em uniformizar a amostra de modo a torná-la um pó fino e homogêneo. Quando esse pó é colocado no porta amostra do equipamento um grande número de pequenos cristalitos é orientado em todas as direções possíveis. Dessa forma, quando um feixe de raios-X atravessa o material, um número significativo de partículas estão orientadas de tal forma que a condição

de Bragg para a reflexão de cada possível distância interplanar seja obedecida (Eq. 2.1). A identificação da fase ocorre quando se observa a obtenção de três a cinco picos referentes aos planos (100), (110), (200), (210) e (300), na faixa de 0,5 a 3,0°. Estes planos são, segundo a literatura (Zhao *et al.*, 1998 a, b; Han *et al.*, 2000; Tuel *et al.*, 2000), característicos de estruturas hexagonais dos materiais SBA-15.

O parâmetro mesoporoso de rede (a_0) que representa a soma do diâmetro médio dos poros (d_p) do material e a espessura média da parede de sílica (W_t) pode ser obtido a partir do valor da distância interplanar no plano (100). A **Equação 2.2** correlaciona as distâncias interplanares no plano (100) com o valor do parâmetro mesoporoso a_0 (BECK *et al.*, 1992).

$$a_0 = \frac{2d(100)}{\sqrt{3}} \quad \text{(Equação 2.2)}$$

A **Figura 2.8** representa um difratograma da SBA-15 e AISBA-15 com Si/Al de 10, 20, 30 e 40, retirada da literatura (DHAR *et al.*, 2005; KUMARAN *et al.*, 2006).

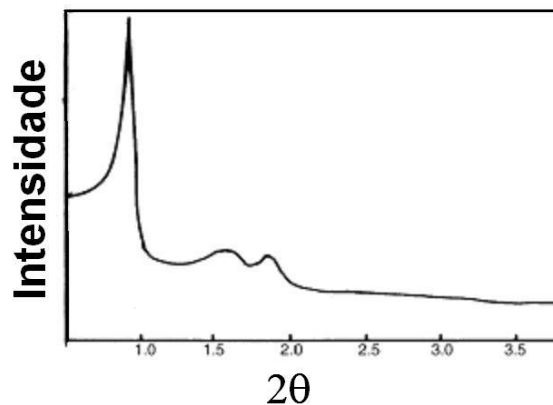


Figura 2.8 - Difratograma de raios-X da SBA-15 (DHAR *et al.*, 2005).

2.4.3 – Adsorção e dessorção de Nitrogênio

Quando duas fases imiscíveis são postas em contato, sempre ocorre que a concentração de uma substância numa fase é maior na interface do que no seu interior. A esta tendência de acumulação de uma substância sobre a superfície de outra damos o nome de

adsorção (CIOLA, 1981). O fenômeno de adsorção pode ser classificado como adsorção química e adsorção física.

A adsorção física é um fenômeno reversível onde se observa normalmente a deposição de mais de uma camada de adsorbato (espécie química retida pelo adsorvente) sobre a superfície adsorvente (sólido sobre o qual ocorre o fenômeno de adsorção). A adsorção física constitui o princípio da maioria dos processos de purificação e separação. As energias liberadas nestas adsorções são relativamente baixas.

As propriedades superficiais de diversos materiais, como área superficial, volume e distribuição de poros se baseia no fenômeno da adsorção. Segundo a IUPAC, a maioria dos sólidos obedece a um dos seis tipos de isotermas de adsorção existentes, contudo quatro tipos de isotermas (I, II, IV e VI) são comumente encontradas em caracterização de catalisadores (EVERETT, 1988; ROQUEIROL SIEMIENIEWSKA, 1994). A **Figura 2.9** apresenta a classificação das isotermas de adsorção segundo a IUPAC.

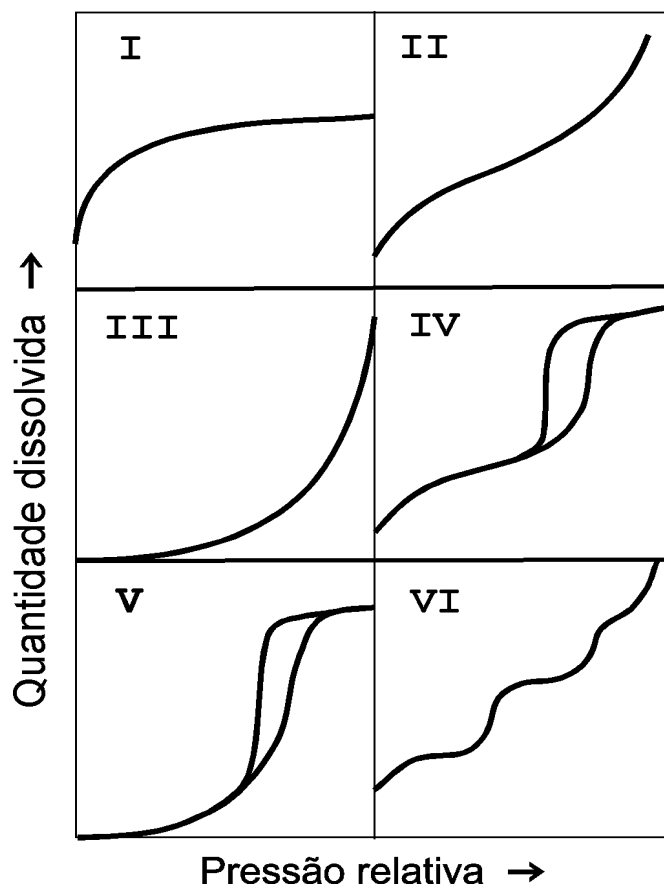


Figura 2.9 – Classificação das isotermas de adsorção e dessorção segundo a IUPAC.

As isotermas de adsorção dessorção de nitrogênio para cada material específico, segundo a classificação da IUPAC, podem ser descritas como:

- Tipo I: Isoterma típica de materiais microporosos onde a adsorção se dá a baixas pressões devido a forte interação entre as paredes porosas e o adsorbato. Podem ser obtidas por adsorção química. Quando a adsorção física produz isotermas do tipo I, indica que os poros são microporosos e que a superfície exposta reside somente dentro dos microporos, os quais, uma vez cheios com o adsorbato, deixam pouca ou nenhuma superfície para adsorção adicional.
- Tipo II: nesse tipo de isoterma a baixas pressões relativas ocorre a formação de uma monocamada de moléculas adsorvidas. São encontradas quando a adsorção ocorre em materiais porosos ou com poros de grande diâmetro. O ponto de inflexão ocorre quando a primeira camada de cobertura ficar completa. Com o aumento da pressão relativa, o sólido ficará coberto de diversas camadas até que na saturação seu número será infinito.
- Tipo III: são caracterizadas, principalmente, por calores de adsorção inferiores ao calor de liquefação do adsorbato. Conforme a adsorção procede, a adsorção adicional é facilitada porque a interação do adsorbato com a camada adsorvida é maior do que a adsorção com a superfície do adsorvente.
- Tipo IV: ocorrem em materiais mesoporosos. Neste caso ocorre inicialmente a cobertura de uma monocamada. O segundo degrau de adsorção indica a adsorção na faixa dos mesoporos. Normalmente esse tipo de isoterma apresenta um “loop” de histerese, ou seja, a isoterma não segue o mesmo caminho para a adsorção e dessorção.
- Tipo V: ocorrem quando existe pouca interação entre o adsorvente e o adsorbato, como no tipo III. Entretanto, o tipo V está associado a estruturas porosas que produzem o mesmo degrau que nas isotermas de tipo IV.
- Tipo VI: ocorrem em materiais ultramicroporosos. A pressão na qual a adsorção depende fundamentalmente da interação entre a superfície e o adsorbato. Se a

adsorção é energeticamente uniforme, o processo ocorre com uma pressão bem definida. Porém se a superfície contém poucos grupos de sítios energeticamente uniformes, uma isoterma com degraus pode ser esperada. Cada degrau na isoterma corresponde a um grupo específico de sítios.

Os materiais mesoporosos do tipo SBA-15 apresentam as Isotermas do tipo IV ao adsorver nitrogênio a 77 K. O fenômeno de histerese pode ocorrer, principalmente em função da estrutura dos mesoporos. Isto pode ser explicado pelo fato de que a evaporação do gás condensado em poros mais finos não ocorre tão facilmente como a sua condensação. Isto ocorre porque as moléculas que evaporam de meniscos de altas curvaturas tem uma alta probabilidade de recondensar que uma evaporando de uma superfície plana (BOND, 1987). Segundo a IUPAC as histereses observadas em isotermas do tipo IV por adsorção de nitrogênio com p/p_0 de 0 a 1 se dividem em quatro tipos (**Figura 2.10**). As histereses do tipo I e II são características de materiais com sistema de poros cilíndricos, ou feitos a partir de agregados ou aglomerados, de partículas esferoidais. Em ambos os casos os poros podem ter tamanho uniforme (H tipo I) ou tamanho não uniforme (H Tipo II). As histereses do tipo III e IV são usualmente encontradas em sólidos formados a partir de agregados de partículas formando poros de diferentes geometrias, como por exemplo: pratos ou partículas cúbicas, com tamanho uniforme (H tipo III) e não uniforme (H tipo IV).

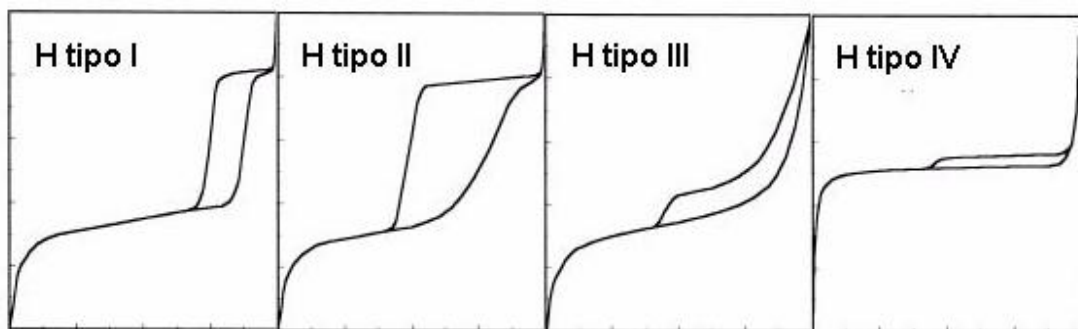


Figura 2.10 - Perfil das histereses de adsorção de nitrogênio

Um dos métodos mais empregados para se obter área superficial total de sólidos porosos foi proposto por Brunauer, Emmet e Teller (BET) (BRUNAUER, 1945; BRUNAUER *et al.*, 1938). Com esse método se permite determinar a massa de gás necessária a recobrir uma monocamada (W_m) a 77 K. Alternativamente podem também se adsorver outros gases como kriptônio, argônio e hélio em substituição de nitrogênio. Nesse caso quando se pretende obter áreas superficiais menores que $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. O método BET assume que:

- O calor de adsorção da primeira monocamada é constante;
- A interação lateral entre as moléculas adsorvidas é desprezada;
- As moléculas adsorvidas atuam como novos centros de adsorção para novas moléculas;
- O calor de adsorção da primeira camada é igual ao calor de condensação.

Um método bastante utilizado para determinação da distribuição e volume mesoporoso consiste no método proposto por Barret, Joyner e Halenda (BJH) (BARRET *et al.*, 1953). Este método é amplamente utilizado e pode ser encontrado comercialmente nos softwares de tratamento de dados em muitos equipamentos de levantamento de isotermas de adsorção sob a norma ASTM D 4481/87.

Outros métodos que podem ser utilizados para estimar as propriedades superficiais de materiais micro, meso e macroporosos são encontrados na literatura, como por exemplo, t, α -plot para área superficial externa e volume total de poros para sólidos microporosos (De Boer e Lippens, 1965; Sing, 1970), MP para volume e distribuição de diâmetro de microporos (Mikhail *et al.*, 1968), DFT para volume e distribuição de diâmetro microporoso (Seaton *et al.*, 1989), KJS para distribuição de diâmetro de mesoporos (KRUK *et al.*, 1997 a,b).

2.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise da morfologia que caracteriza um determinado material pode ser estudada através das técnicas de microscopia, tais como microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Microscopia de Campo Iônico (MCI). De uma forma geral podemos destacar cada uma dessas técnicas microscópicas como tendo as seguintes utilidades:

- Microscopia ótica: permite a análise de grandes áreas, além de ser de utilização simples, rápida e pouco dispendiosa;

- Microscopia eletrônica de varredura: apresenta excelente profundidade de foco, permitindo analisar superfícies irregulares, dando idéia de morfologia e diâmetro médio de partículas;
- Microscopia eletrônica de transmissão: permite a análise de defeitos e fases internas dos materiais, como discordâncias, falhas de empilhamento, metais dispersos em suportes e poros de peneiras moleculares mesoporosas;
- Microscopia de campo iônico: por apresentar excelente resolução, permite estudos difíceis de serem realizados com as outras técnicas, tais como defeitos puntiformes, forma de contornos e de interfaces.

Na técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), os elétrons são acelerados na coluna do microscópio através de duas ou três lentes eletromagnéticas por tensões de 1 a 30 kV. Estas lentes fazem com que um feixe de elétrons bastante colimado (50 a 200 Å de diâmetro) atinja a superfície da amostra. Bobinas de varredura fazem com que o feixe varra a superfície da amostra na forma de uma varredura quadrada similar a uma tela de televisão. A corrente que passa pela bobina de varredura de maneira sincronizada pelas correspondentes bobinas de deflexão de um tubo de raios catódicos de modo a produzir uma imagem similar, mas aumentada. Os elétrons emitidos atingem um coletor e a corrente resultante é amplificada e utilizada para modular o brilho do tubo de raios catódicos. Os tempos associados com a emissão e coleta dos elétrons comparado com o tempo de varredura não são desprezíveis de modo que há uma correspondência entre o elétron coletado de um ponto particular da amostra e o brilho do mesmo ponto na tela do tubo. O limite de resolução de um MEV é cerca de uma ordem de grandeza melhor que o microscópio ótico (MO) e pouco mais de uma ordem de grandeza inferior que a de um microscópio eletrônico de transmissão (MET). Enquanto que para o MO a profundidade do foco decresce sensivelmente para aumentos crescentes e em MET só com o auxílio de réplicas, pode-se analisar superfícies, com MEV qualquer superfície boa condutora elétrica e estável em vácuo pode ser analisada com boa profundidade de foco. Materiais isolantes devem ser recobertos com uma fina camada de material condutor que tipicamente é à base de ouro.

2.4.5 Espectroscopia na Região do Infravermelho

A Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) é uma das técnicas de caracterização mais comuns existentes. O seu uso permite caracterizar uma larga faixa de compostos inorgânicos e orgânicos. Esta técnica se baseia fundamentalmente na medida de absorção em frequências de infravermelho por uma amostra posicionada no caminho do feixe de radiação infravermelha. As radiações infravermelhas apresentam comprimentos de onda típicos que variam 0,78 a 1000 μm e números de onda variando de 13000 a 10 cm^{-1} . O número de onda pode ser definido como o recíproco do comprimento de onda (SETTLE, 1997).

Os espectros de infravermelho são gráficos apresentados sob a forma de número de onda ou comprimento de onda (eixo das abscissas) versus absorbância ou transmitância (eixo das ordenadas). A absorbância e a transmitância estão relacionadas entre si pela **Equação 2.3**.

$$Ab = \log_{10}(1/Tr) \quad (\text{Equação 2.3})$$

As principais aplicações para esta técnica são:

- Identificação de todos os tipos de compostos orgânicos e muitos tipos de compostos inorgânicos;
- Determinação de grupos funcionais em substâncias orgânicas;
- Determinação quantitativa de compostos em misturas;
- Identificação de componentes de reação e estudos cinéticos das reações.

As amostras para essa análise podem ser sólidas, líquidas ou gases. Para sólidos é desejável se trabalhar com cerca de 50 a 200 mg sendo 10 μg o mínimo requerido para se diluir de 1-3 % numa matriz transparente (como por exemplo: KBr). Para líquidos são requeridos geralmente cerca de 0,5 μL e para gases cerca de 50 ppm. Essas quantidades são padrões, mas podem variar dependendo do tipo do equipamento (SETTLE, 1997).

2.5 AVALIAÇÃO CATALÍTICA DO SBA-15

A utilização de reações modelo como técnica de caracterização para a identificação de materiais tem sido bastante útil por fornecer informações sobre as propriedades ácidas da estrutura porosa. Desta forma, neste trabalho utilizou-se como reação modelo o craqueamento de hidrocarbonetos com a finalidade de se caracterizar a atividade catalítica dos materiais SBA-15 e La-SBA-15 com diversas razões Si/La.

As mais importantes aplicações industriais para os vários tipos de materiais mesoporosos são as reações de catálise ácida e catálise bifuncional utilizadas em processos da indústria petroquímica. Com a descoberta dos materiais mesoporosos do tipo SBA-15 abriram-se várias perspectivas para uma conversão catalítica mais efetiva das moléculas de cadeia longa, causada pela sua melhor acessibilidade aos centros ácidos (RESCHETILOWSKI *et al*, 1997). O craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) é um dos processos empregados nas refinarias, que envolve catalisadores, tendo como objetivo principal a conversão de hidrocarbonetos pesados em moléculas menores, visando a obtenção de gasolina de alta octanagem.

As peneiras moleculares mesoporosas têm sido bastante estudadas nos últimos anos, principalmente quanto ao seu comportamento catalítico em diversas reações da indústria petroquímica (PINNAVAIA *et al*, 1999; ZHAO *et al.*, 1996). A introdução de lantânio nas paredes dos silicatos mesoporosos tem modificado as propriedades ácidas destes materiais, aprimorando características, tais como: porosidade (tornando facilmente acessível) e uma melhor estabilidade térmica e química, podendo revelar-se particularmente útil na preparação de novos catalisadores, substituindo os materiais microporosos tradicionais no craqueamento de hidrocarbonetos de alto peso molecular (NOWAK ; ZIOLEK, 1999).

3 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.1 REAGENTES

Os catalisadores de sílica-lantânio (La-SBA-15) foram sintetizados hidrotermicamente utilizando os seguintes reagentes:

- Tetra-etil-ortosilicato TEOS - $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4(\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si})$ (Aldrich – PM =208.33 g/mol, $d=0,934 \text{ g/cm}^3$) - fonte de sílica utilizada;
- Pluronic P123: Copolímero Tribloco – $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ (BASF, $\text{PM}_{\text{médio}}=5.750\text{g/mol}$) – direcionador estrutural;
- Ácido Clorídrico Fumegante HCl (MERCH – 37% P.A. – PM = 36,5 g/mol, $d=1,19 \text{ g/cm}^3$) – diluente;
- Cloreto de Lantânio Heptahidratado ($\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$);
- Água destilada H_2O (PM = 18,02 g/mol, $d = 1,00 \text{ g/cm}^3$).

3.2 MONITORAMENTO DA SÍNTESE DE SBA-15

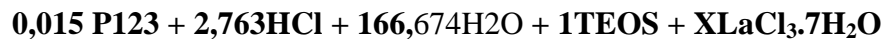
O monitoramento foi realizado variando o tempo durante a síntese hidrotérmica. Uma pequena quantidade de cada amostra foi retirada em tempos diferentes e analisada por termogravimetria, determinando a seguir a temperatura de dessorção da água, a decomposição do direcionador e a condensação dos grupos silanois para o material nanoestruturado SBA-15 (QUINTELLA *et al.*, 2009). Outras características foram analisadas como cristalinidade (DRX), área superficial BET (Brunauer *et al.*, 1938), e volume de mesoporoso BJH (BARRET *et al.*, 1953).

Após a obtenção dos dados foi possível otimizar a síntese hidrotérmica do SBA-15 e aplicá-la na síntese do catalisador de La-SBA-15.

3.3 SÍNTESE DOS CATALISADORES LA-SBA-15

As sínteses dos catalisadores foram feitas através do método hidrotérmico proposto por Zhao *et al.* (1998) e com uma adaptação de Sousa (2006), levando em consideração o monitoramento feito na síntese do material nanoestruturado SBA-15 que serviu para ajustar as propriedades tornando-as adequadas para o uso do material.

Os catalisadores foram preparados com as seguintes razões de Si/La: 25, 50, 75 e 100. Para a obtenção das razões escolhidas foram realizados cálculos estequiométricos para determinar as quantidades necessárias do sal de cloreto de lantânio heptahidratado, $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, sendo que após os cálculos os reagentes foram misturadas para corresponder à seguinte composição molar:



Onde: $X = \text{Si/La}$.

Na primeira etapa de síntese dos catalisadores o direcionador, copolímero tribloco P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$) e ácido clorídrico P.A. (HCl), foram misturados a água destilada (H_2O) e agitados até total dissolução do copolímero P123. Logo em seguida a fonte de sílica, TEOS ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4(\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si})$) foi adicionado à água e também agitado até obter uma mistura homogênea.

Posteriormente as duas soluções foram misturadas simultaneamente em um becker de teflon permanecendo 24 horas sob agitação magnética a uma temperatura aproximadamente de 60°C . Após as 24 horas sob agitação o gel formado foi transferido para um autoclave de inox e levado a uma estufa permanecendo durante 48 horas a uma temperatura de aproximadamente 100°C .

Após às 48 horas de aquecimento o material foi resfriado a temperatura ambiente e em seguida lavado com uma solução de 2% de ácido clorídrico em etanol 2%, para auxiliar a

remoção do direcionador orgânico, o copolímero tribloco P123. Após a lavagem, o material foi filtrado a vácuo utilizando funil de Buchner.

Na **Tabela 3.1** são mostradas as quantidades dos reagentes que foram utilizadas para as sínteses dos catalisadores.

Tabela 3.1 – Quantidades de reagentes utilizadas para síntese de La-SBA-15 com diferentes razões Si/La.

| Si/La | P123 | TEOS | H₂O | HCl | LaCl₃.7H₂O |
|--------------|-------------|-------------|-----------------------|------------|---|
| 25 | 4,000g | 9,625g | 138,000g | 10,3mL | 0,6863g |
| 50 | 4,000g | 9,625g | 138,000g | 10,3mL | 0,3342g |
| 75 | 4,000g | 9,625g | 138,000g | 10,3mL | 0,229g |
| 100 | 4,000g | 9,625g | 138,000g | 10,3mL | 0,1716g |

A secagem do material foi feita em uma estufa a 60°C, durante 6 horas. O material resultante após a secagem foi pesado e calcinado objetivando a remover o direcionador orgânico.

Uma determinada quantidade do material sintetizado foi submetido ao processo de calcinação em um forno mufla, com temperatura programada iniciando na temperatura 30° até 500°C, sob a uma razão de aquecimento de 10°Cmin⁻¹ em atmosfera dinâmica de nitrogênio (N₂) a um fluxo de 60mLmin⁻¹ durante uma hora, para total remoção do direcionador inserido no interior dos poros do material. A seguir o fluxo de nitrogênio (N₂) foi trocado por atmosfera de ar nas mesmas condições, para oxidação do direcionador orgânico remanescente (**Figura 3.1**).

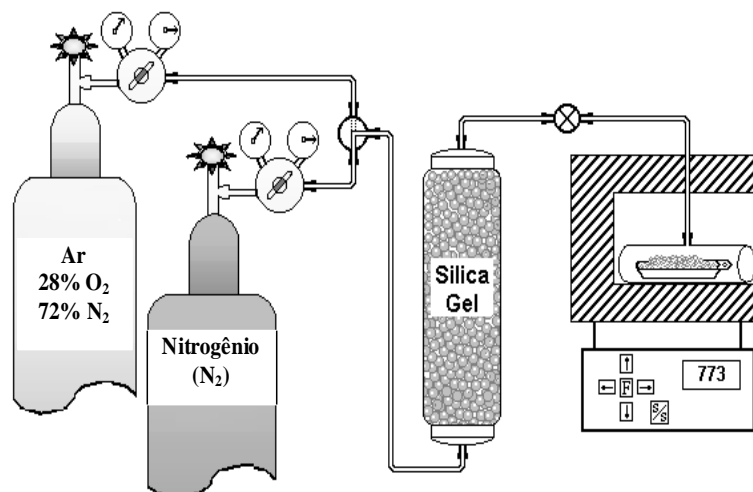


Figura 3.1 - Sistema de calcinação dos catalisadores.

O fluxograma (**Figura 3.2**) a seguir mostra em uma visão geral as etapas de síntese dos catalisadores de Sílica-Lantânio (La-SBA-15) com suas caracterizações.

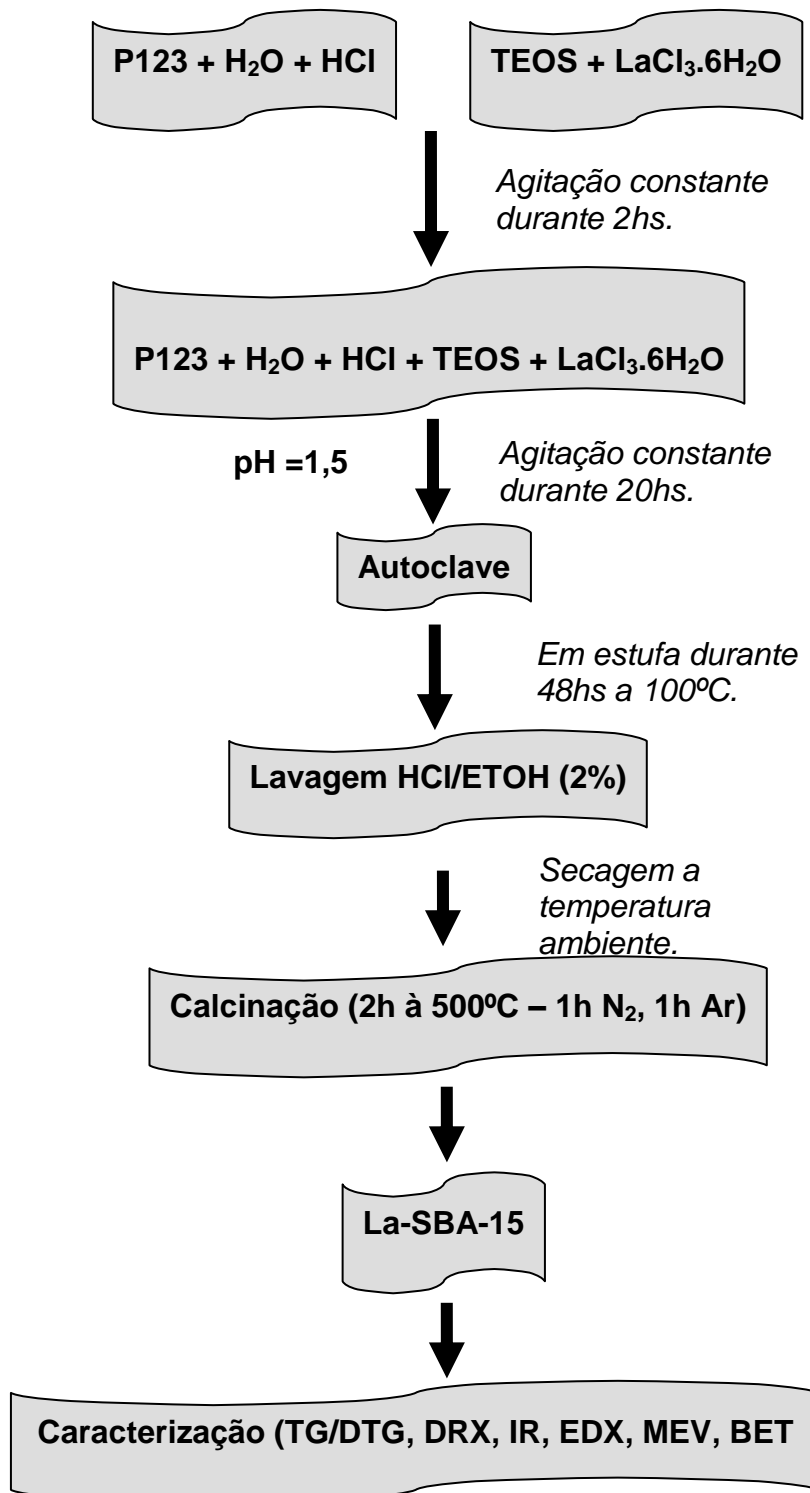


Figura 3.2 - Fluxograma da metodologia experimental da síntese dos catalisadores de sílica-lantânio.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

As propriedades dos catalisadores como estabilidade, seletividade e atividade catalítica são observadas e explicadas a partir de caracterizações físico-químicas, propriedades como área superficial e diâmetro dos poros de um catalisador é de extrema importância na verificação de sua atividade catalítica. Algumas moléculas reagentes têm dimensões equivalentes as dos diâmetros poros dos catalisadores, no entanto é preciso que se conheça a seletividade e atividade destes catalisadores a partir da estrutura porosa.

3.4.1 Análise termogravimétrica (TGA/DTG)

As análises foram realizadas com o objetivo de determinar as melhores condições de retirada do direcionador P123 dos poros dos materiais obtidos, e também determinar as melhores condições de calcinação para decomposição do sal precursor da fase metálica. Na análise foi utilizado aproximadamente 12mg de material não calcinado, em um equipamento modelo METTLER TOLEDO TGA/SDTA 851, utilizando uma razão de aquecimento de 10°C-1min. variando a temperatura de 30° até 900°C, para a realização de estudos cinéticos para a remoção do direcionador utilizando-se uma atmosfera dinâmica de nitrogênio, com fluxo de 60 mL/min.

3.4.2 Difração de Raios-X (DRX)

A estrutura cristalina do material obtido foi determinada utilizando o método analítico baseados no emprego de raios X. O método do pó tem sido o mais utilizado na obtenção de difratogramas da estrutura mesoporosa SBA-15, verificando se houve a formação de estrutura hexagonal mesoporosa (ZHAO *et al*, 1998). Os experimentos de difração de raios-X foram realizados utilizando-se radiação $K\alpha$ de Cu, com tensão acelerada 40 KV e corrente de 40mA,

com varredura de $0,5^\circ$ a 10° para 2θ , com velocidade de varredura de 2°min^{-1} , realizados em um difratômetro XRD-6000 da SHIMADZU.

3.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As microscopias eletrônicas de varredura do material obtido com diferentes razões Si/La foram realizadas com o objetivo de observar morfologicamente foram obtidas em um equipamento Philipps modelo XL30-ESEM. Antes das análises as amostras foram aderidas à porta amostra por meio de uma fina fita de carbono. As análises foram realizadas com ampliações de faixa de 500 e 20000 vezes.

3.4.4 Espectroscopia na região do Infravermelho com transformação de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada com o objetivo de identificar qualitativamente as frequências vibracionais e suas respectivas atribuições referentes aos grupos funcionais inorgânicos presentes nos materiais mesoporosos obtidos e aos grupos funcionais orgânicos presentes na estrutura do direcionador (P123) nos poros das amostras na forma não calcinada e verificar a eficiência do processo de calcinação na remoção do direcionador com desaparecimento de algumas bandas, e também, verificar quais são as principais frequências vibracionais e suas respectivas atribuições na estrutura das peneiras moleculares contendo lantânio e avaliar as diferenças entre os dos materiais com a variação da razão Si/La.

Os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras calcinadas e não calcinadas foram obtidos na região do infravermelho médio na faixa de $400 - 4000\text{ cm}^{-1}$ com resolução de 4 cm^{-1} . Antes das análises as amostras foram secas na estufa a 100°C por 2 horas, para diminuir a umidade, e em seguida diluídas em KBr numa concentração de aproximadamente 2 % em peso. O material obtido foi prensado (Prensa Carver) hidraulicamente com 5 toneladas e as pastilhas analisadas em um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) da Bomem MB102.

3.4.5 Adsorção e dessorção de N₂

A determinação da área superficial do material foi obtida através da adsorção de N₂ a 77K usando o método BET em um equipamento da Quantachrome modelo NOVA-2000. Antes de cada análise cerca de 500mg de amostra, previamente calcinada, foi pré-tratada a 200 °C sob vácuo por 3 horas. Esse tratamento visa remover a umidade da superfície do sólido. As isotermas de adsorção de N₂ para as amostras foram obtidas na faixa de P/P₀ entre 0,1 e 0,9, permitindo-se obter informações importantes sobre os materiais, tais como: área superficial (Brunauer *et al.*, 1938), e volume mesoporoso (BARRET *et al.*, 1953). Os dados de área superficial são importantes para se avaliar a influência da incorporação de lantânio no material mesoporoso SBA-15. As isotermas de adsorção e dessorção foram obtidas numa faixa de p/p₀ de 0,01 até 0,95. Os dados relativos a volume de gás adsorvido em função da pressão parcial foram correlacionados por modelos matemáticos para determinação da área superficial (Brunauer *et al.*, 1938), volume e distribuição de poros (BARRET *et al.*, 1953).

3.4.6. Determinação da acidez (adsorção e dessorção de n-butilamina)

A determinação da acidez dos catalisadores foi realizada através do método de adsorção de base seguida de dessorção. A molécula sonda utilizada foi a n-butilamina (ARAÚJO *et al.* 1997). A adsorção de n-butilamina pelos catalisadores permite diferenciar a acidez entre as hidroxilas estruturais e as hidroxilas estruturais dos grupos silanóis, bem como diferenciar os sítios ácidos de Bronsted e de Lewis.

O procedimento consistiu em inicialmente aquecer as amostras já calcinadas a temperatura 400°C para ativá-las, em seguida as amostras foram resfriadas a temperatura ambiente e efetuou-se a adsorção de n-butilamina num sistema à vácuo durante 24 horas para uma completa saturação dos sítios ácidos presentes nos catalisadores. Após este tratamento, foi iniciada a termodessorção da n-butilamina no analisador termogravimétrico com uma taxa

de aquecimento de 10°C/min, da temperatura ambiente até 950°C, sob fluxo de nitrogênio de 25 mL/min. Os sítios ácidos foram quantificados com a quantidade de *n*-butilamina termodessorvida (mmol/g de amostra).

3.4.7 Avaliação da Atividade Catalítica

Os catalisadores de sílica-lantânio preparados segundo o método hidrotérmico com substituição isomórfica foram avaliados usando a reação de craqueamento do hidrocarboneto *n*-hexano como reação modelo para testar sua atividade catalítica no craqueamento de *n*-alcanos. As reações de craqueamento de *n*-hexano foram realizadas em um sistema mostrando esquematicamente na **Figura 3.3**.

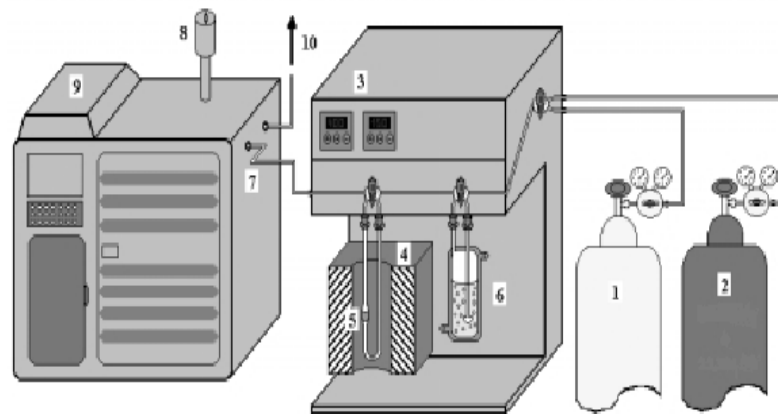


Figura 3.3 - Representação esquemática do sistema de reação utilizado para avaliação da atividade catalítica dos materiais sintetizados. Onde: 1, 2 – Cilindros de gases (hidrogênio e nitrogênio) respectivamente, 3 – Controladores de temperatura do reator e das linhas aquecidas, 4 – Forno, 5 – Reator em U de vidro contendo a amostra, 6 – Saturador, 7 – Linha aquecida conectada ao cromatógrafo, 8 – Válvula pneumática de injeção, 9 – Cromatógrafo a gás, 10 - Saída de gases para exaustão.

Este sistema é composto por uma unidade de avaliação catalítica modelo TCAT-10 a pressão atmosférica. Para a realização dos testes cerca de 100mg de amostra foi introduzida no reator em forma de “U” de vidro pyrex aquecida até a temperatura de 500°C em atmosfera dinâmica de H₂ com fluxo de 50mLmin⁻¹ onde permaneceu por 2 horas para ativação do catalisador. Em seguida a amostra de *n*-hexano foi arrastada de um saturador mantido a temperatura ambiente através de uma linha aquecida a 120°C até o leito catalítico com fluxo

de 50mLmin^{-1} de H_2 . Durante a reação o leito catalítico foi mantido a temperatura constante de 500°C através de um controlador de temperatura COEL HW1500. Os produtos efluentes do reator foram sucessivamente injetados “on-line” por uma válvula de dez (10) vias em um cromatógrafo a gás Varian CP3800 com detector de condutividade térmica em intervalos de 15min.

Os produtos foram separados e analisados numa coluna de CP-Sil 5 CB da Varian, de fase estacionária a 100% dimetilpolisiloxano (60 m, 0,53 mm, 5 μm). A identificação dos produtos foi realizada através da comparação dos tempos de retenção dos analíticos de cada cromatograma com os tempos de retenção de padrões de C1-C5 e n-hexano levando em consideração as ordens de eluição das substâncias através da fase estacionária utilizada na coluna (separação baseada em pontos de ebulição) conforme previsto pelo fabricante. A quantificação dos cromatogramas foi realizada pelo método de padrões externos analisados na faixa de linearidade do detector (10^6 unidades de área) conforme recomendado para detectores de condutividade térmica (LANÇAS, 1993). Os testes foram conduzidos com todos os catalisadores na forma de pó de modo a minimizar os efeitos provenientes do transporte interno de massa. Foram também levados em consideração, os seguintes aspectos: reação isotérmica em leito fixo, fase vapor em estado de gás ideal, escoamento em fluxo pistonado, porosidade uniforme e queda de pressão no leito desprezível sem a presença de efeitos de dispersão axial.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

4.1.1 Análise termogravimétrica (TGA/DTG)

As análises termogravimétricas dos catalisadores de silício-lantânio foram realizadas com amostras não calcinadas em atmosfera de nitrogênio. Esta técnica foi utilizada para determinar quais as melhores condições para calcinar os catalisadores de silício-lantânio para retirada do direcionador (material orgânico) preservando a estrutura do catalisador.

As análises termogravimétricas do suporte e dos catalisadores preparados em razões silício/lantânio variando de 25 a 100 podem ser visualizadas nas **Figuras** 4.1 a 4.5. Nelas encontram-se as TGs/DTGs do suporte e dos catalisadores feitas em usando a razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$. As curvas observadas nas figuras apresentam duas faixas de temperatura onde ocorrem eventos distintos que são visualizados pelas perdas percentuais de massa tanto para o suporte como para os catalisadores com diferentes razões silício-lantânio (**Tabela** 4.1).

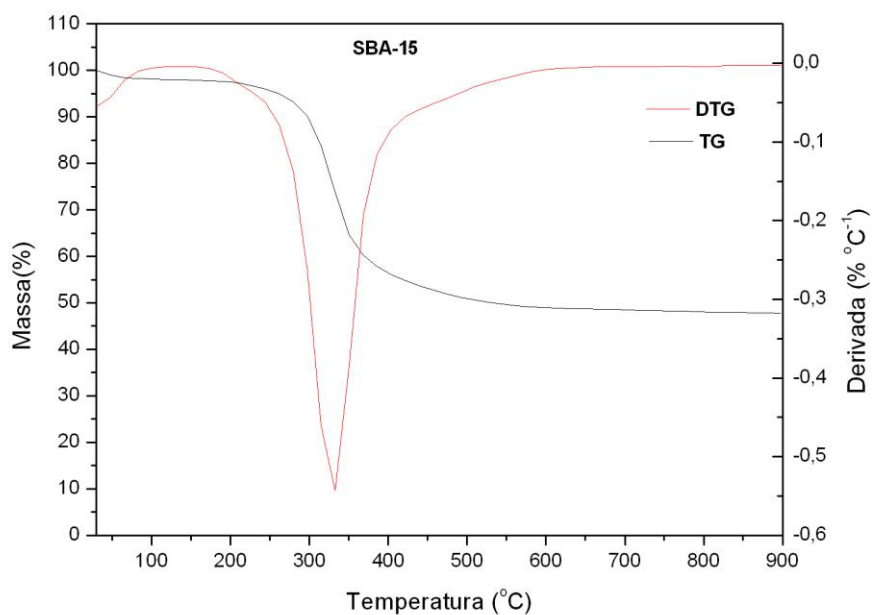


Figura 4.1 – Curva termogravimétrica (TG/DTG) da amostra SBA-15 não calcinadas.

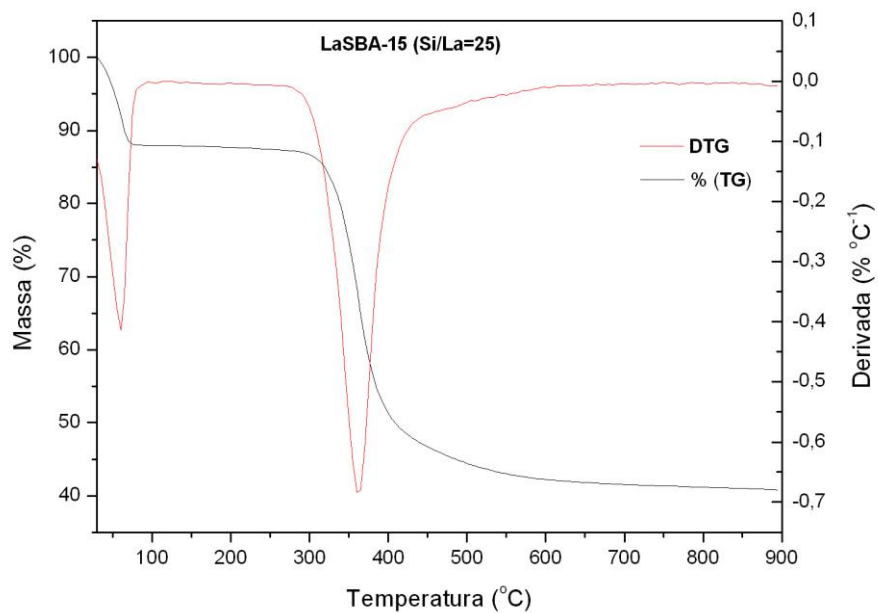


Figura 4.2 – Curva termogravimétrica (TG/DTG) da amostra La-SBA-15 (Si/La=25) não calcinadas.

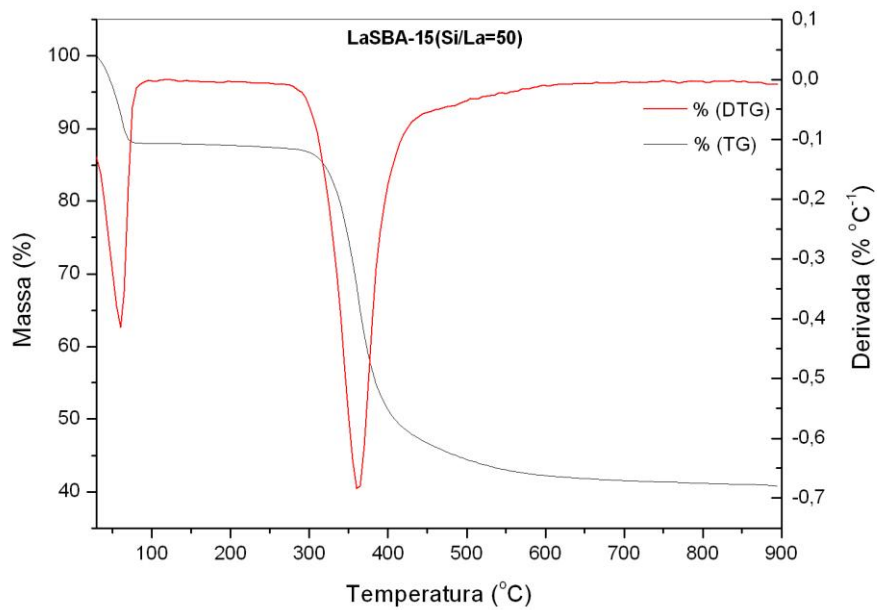


Figura 4.3 – Curva termogravimétrica (TG/DTG) da amostra La-SBA-15 (Si/La=50) não calcinadas.

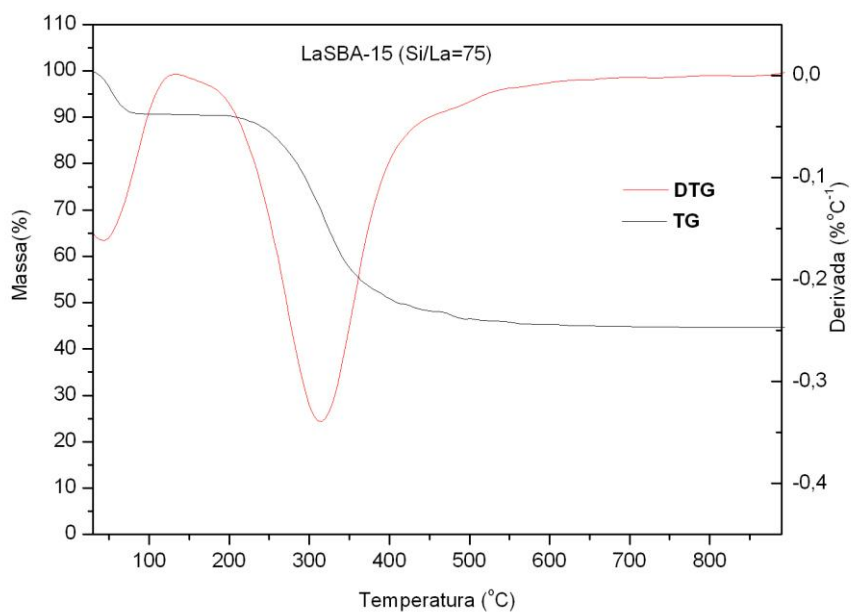


Figura 4.4 – Curva termogravimétrica (TG/DTG) da amostra La-SBA-15 (Si/La=75) não calcinadas.

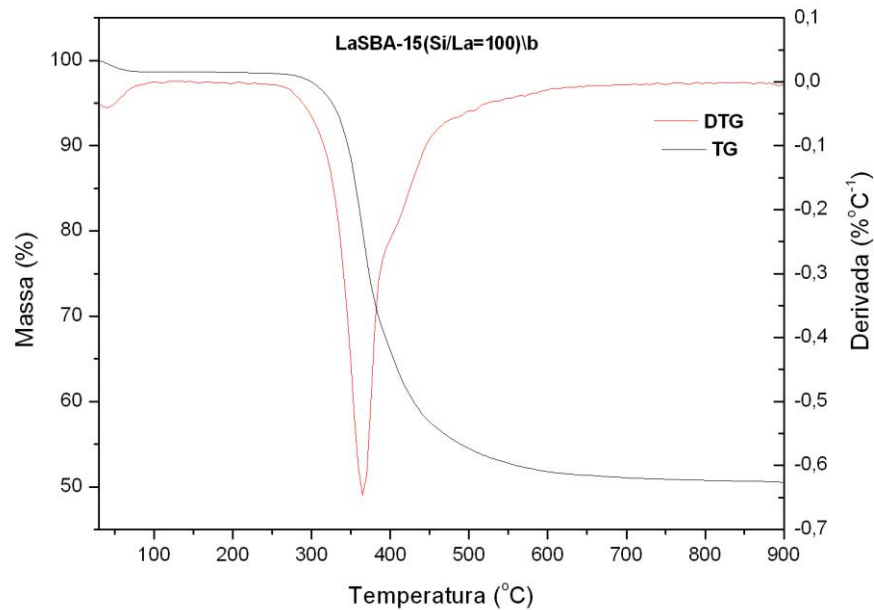


Figura 4.5 – Curva termogravimétrica (TG/DTG) da amostra La-SBA-15 (Si/La=100) não calcinadas.

Tabela 4.1 – Etapas das perdas de massa das amostras sintetizadas e seus percentuais perdidos.

| Amostras | Faixa de temperatura (°C) Massa perdida | | Massa perdida (%) 30-900°C |
|----------------------|--|---------|----------------------------------|
| | 30-140 | 140-650 | |
| SBA-15 | 1,97 | 49,22 | 52,25 |
| LaSBA-15 (Si/La=25) | 12,15 | 59,23 | 59,23 |
| LaSBA-15 (Si/La=50) | 13,32 | 46,06 | 59,36 |
| LaSBA-15 (Si/La=75) | 9,43 | 45,62 | 55,32 |
| LaSBA-15 (Si/La=100) | 1,33 | 47,36 | 49,49 |

A **Tabela 4.1** mostra que em todas as amostras houve perda percentual de massa em dois intervalos de temperatura. O primeiro evento de perda percentual de massa localizado na faixa de temperatura de 30 a 140°C e o segundo evento na faixa de temperatura de 140 a 650°C. Araújo e Jeroniec (2000) atribuem em materiais nanoestruturados como sendo o primeiro evento resultado da remoção da água fisissorvida na cavidade porosa dos

catalisadores, quando a umidade pode ter sido adquirida pelas amostras antes destas análises, o segundo evento está relacionado com a saída de moléculas do direcionador (P123).

As amostras LaSBA-15 Si/La=25 e LaSBA-15 Si/La=50 tiveram as maiores variações de perda percentual de 59,23 e 59,36 respectivamente. Analisando a percentual relativa nas amostras ocorreu uma variação não significativa de 9,87%. A partir destes dados foi possível determinar qual temperatura ideal para retirar o direcionador usado obtendo o modelo cinético de Vyazovkin (1988).

4.1.2 Difração de Raios-X (DRX)

A difração de raios-X do suporte e dos catalisadores foi realizada com as amostras calcinadas para identificar as estruturas hexagonais que caracterizam os materiais mesoporosos denominados de SBA-15 (ZHAO *et al*, 1998).

As **Figuras** 4.6 e 4.7 mostram respectivamente os difratogramas das amostras de SBA-15 e dos catalisadores com varias razões Si/La. Nos difratogramas aparecem três picos que se apresentam como picos principais da difração referindo-se aos planos cristalinos com índices de Miller (100), (110) e (200). Estes picos são característicos da simetria hexagonal $p6mm$, sendo comuns em materiais mesoporosos do tipo SBA-15 (DHAR *et al*, 2005; KUMARAN *et al.*,2006).

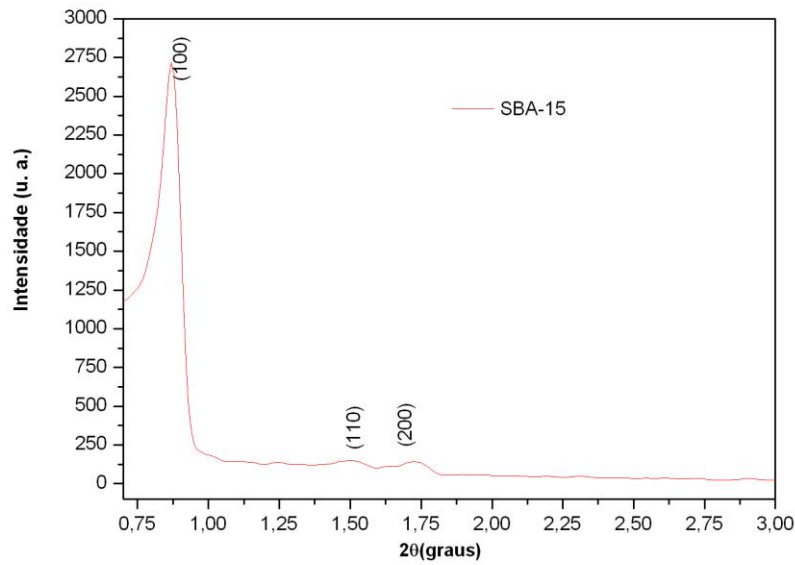


Figura 4.6 – Difração de raio-X da SBA-15.

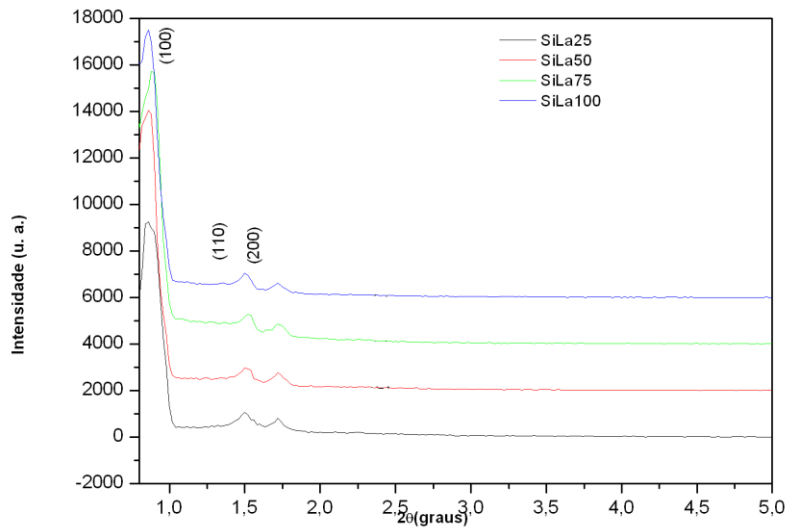


Figura 4.7 – Difração de raio X das amostras de catalisadores.

As **Figuras 4.6 e 4.7** mostram que não houve alteração na estrutura do material após a incorporar lantânio na estrutura, os picos principais que indicam a estrutura hexagonal permaneceram inalterada nos difratogramas. O parâmetro de rede característico do arranjo hexagonal mesoporoso da estrutura do SBA-15 foi calculado através das equações 4.1, 4.2 e 4.3:

$$\frac{1}{d_{(hkl)}^2} = \frac{4(h^2 + hk + k^2) + l^2}{3a_0^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{Equação 4.1})$$

para o plano (100) teremos:

$$\frac{1}{d_{(100)}^2} = \frac{4}{3a_0^2} \quad (\text{Equação 4.2})$$

$$a_0 = \frac{2d_{(100)}}{\sqrt{3}} \quad (\text{Equação 4.3})$$

onde:

$d_{(hkl)}$ = distância interplanar relativa ao plano (100);

a_0 = parâmetro do arranjo hexagonal da estrutura mesoporosa;

A distância interplanar para o plano (100) pode ser obtida pela equação:

$$\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 2d_{(100)} \sin \theta \quad (\text{Equação 4.4})$$

Onde:

$\lambda_{\text{CuK}\alpha}$ = comprimento de onda para o $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$ (Cullity *et al.*, 1956).

Os valores dos ângulos 2θ com suas respectivas distâncias interplanares ($d_{(hkl)}$) no plano (hkl) e o parâmetro mesoporoso a_0 para o plano (100) para as amostras SBA-15 e LaSBA-15 com diferentes razões Si/La são apresentadas na **Tabela 4.2**.

Tabela 4.2 – Os valores dos ângulos 2θ com suas respectivas distâncias interplanares ($d_{(hkl)}$) no plano (hkl) e o parâmetro mesoporoso a_0 para o plano (100) para as amostras SBA-15 e LaSBA-15 com diferentes razões Si/La.

| Amostra | 2θ | hkl | $d_{(hkl)}$ | a_0 (nm)* |
|---------------------|-----------|-------|-------------|-------------|
| SBA-15 | 0,8568 | 100 | 102,79 | 11,88 |
| | 1,5436 | 110 | 59,31 | |
| | 1,7214 | 200 | 51,36 | |
| LaSBA-15(Si/La=25) | 0,8634 | 100 | 102,79 | 11,88 |
| | 1,3234 | 110 | 67,03 | |
| | 1,5321 | 200 | 59,31 | |
| LaSBA-15(Si/La=50) | 0,8625 | 100 | 102,79 | 11,88 |
| | 1,5211 | 110 | 58,18 | |
| | 1,7234 | 200 | 51,22 | |
| LaSBA-15(Si/La=75) | 0,8813 | 100 | 100,12 | 11,57 |
| | 1,5231 | 110 | 57,86 | |
| | 1,7241 | 200 | 51,22 | |
| LaSBA-15(Si/La=100) | 0,8634 | 100 | 102,10 | 11,80 |
| | 1,5122 | 110 | 58,40 | |
| | 1,7211 | 200 | 51,39 | |

O valor de a_0 calculado para as amostras do suporte SBA-15 e dos catalisadores com diversas razões Si/La, apresentou uma pequena variação em duas amostra, ou seja, na amostra com valor de $a_0 = 11,57$ de razão Si/La=75 e na amostra com valor de $a_0=11,80$ e razão Si/La=100.

O valor de a_0 representa a soma da espessura da parede de sílica (wt) e do diâmetro de poros (dp), este decréscimo ocorrido nas duas amostras pode está relacionado à deposição de nanopartículas de óxido de lantânio formados no interior dos poros. As demais amostras apresentam o mesmo valor de a_0 mostrando que não houve nenhuma modificação significativa na estrutura ao incorporar o lantânio à rede da SBA-15.

A **figura 4.8** apresenta a difração de raio-X onde pode-se identificar através do ângulo 2θ entre 15 e 30° um pico que caracteriza a presença de sílica amorfa no material sintetizado. Os outros ângulos 2θ entre 40 e 50°, 60 e 70° e 70-80°, de acordo com o banco de dados JCPDS – ICDD (Joint Committee on Powder Diffraction Standards - International Centre For Diffraction Data) indicando presença de carbeto de silício. Nos difratogramas não foram

observados os picos característicos de óxido ou hidróxido de lantânio. Esse fato pode estar relacionado ao tamanho dos aglomerados, sendo de dimensões tão pequenas que não seria possível sua visualização.

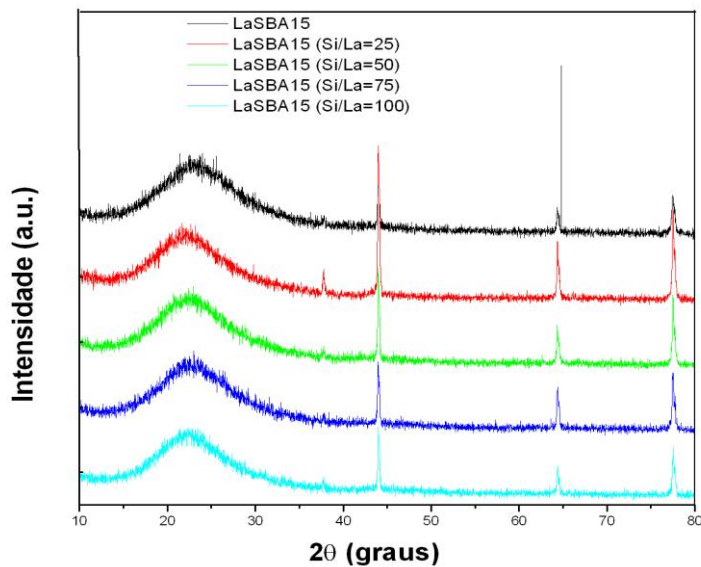


Figura 4.8 – Difração de raio-X das amostras de SBA-15 e dos catalisadores com varias razões Si/La.

4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A **Figura 4.9** apresenta as micrografias eletrônicas de varredura da SBA-15 e dos catalisadores com diferentes razões Si/La com ampliações de 5000x. As análises foram obtidas para observar a morfologia das amostras sintetizadas.

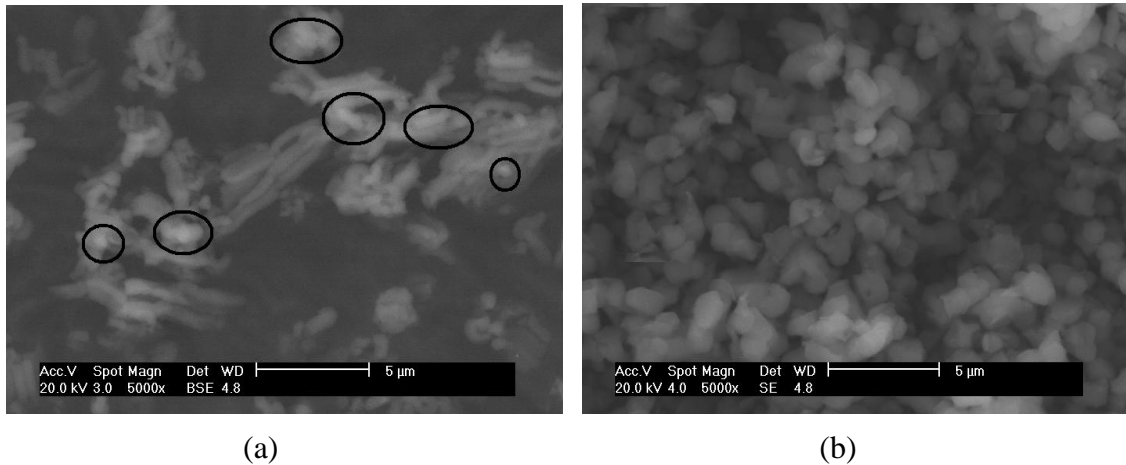


Figura 4.9 – Micrografias eletrônica de varredura das amostras (a) SBA-15; (b) LaSBA-15 (Si/La=50).

Foram observadas nas figuras que o suporte SBA-15 representado pela **Figura 4.9(a)** apresenta morfologia não uniforme, dando o aspecto de esferas irregulares. As figuras 4.9(a) e (b) mostram morfologia diferenciada para o suporte e o catalisador com razão Si/La=50. Em algumas regiões das micrografias observa-se partes bem mais claras que em outras regiões indicando a presença de outro material que encontra-se marcado em círculo, provavelmente lantânio que não é observado na **Figura 4.9(a)**.

A entrada do lantânio na rede do suporte fez com que sua morfologia se modificasse passando a aparecer formas em bastões. Algumas morfologias de materiais mesoporosos podem ser encontradas na literatura (Chao *et al.*, 2002; Choi e Yang, 2003; Katiyar *et al.*, 2006) sobre o suporte SBA-15.

4.1.4 Espectroscopia na região do Infravermelho com transformação de Fourier (FTIR)

A **Figura 4.10** apresenta os espectros de infravermelho na região $4000-400\text{cm}^{-1}$ para as amostras de catalisadores sintetizados com diferentes razões Si/La. Nestes espectros observamos diversas bandas referentes a estiramentos e deformações de grupos funcionais orgânicos provenientes da molécula do direcionador (P123), presentes na estrutura do catalisador como também grupos funcionais inorgânicos.

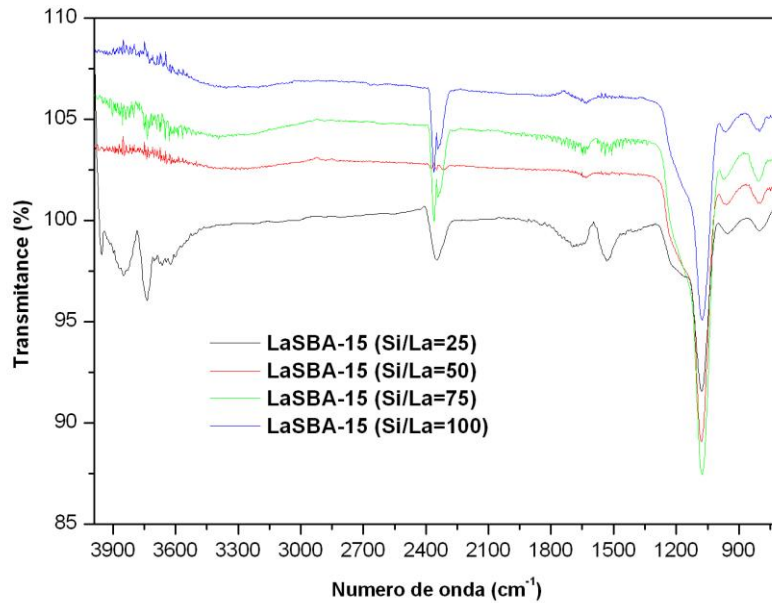


Figura 4.10 – Espectros de infravermelho na região 4000-400 cm^{-1} para as amostras de catalisadores sintetizadas com diferentes razões Si/La.

Em todas as amostras de catalisadores com diversas razões Si/La observa-se uma banda no comprimento de onda 3400cm^{-1} (**Figura 4.10**), esta banda está relacionada as vibrações de estiramento dos grupos hidroxilas na estrutura mesoporosa (CALLEJA *et al*, 2002).

No espectro observa-se três picos que caracterizam a presença de lantânio no suporte SBA-15. Segundo Yu e Zhai (2008) as bandas localizadas na região em que o comprimento de onda fica entre $500-400\text{cm}^{-1}$ corresponde a ligação T-O (T=Si, La). As bandas localizadas entre $870-800\text{cm}^{-1}$ correspondem a um estiramento simétrico T-O-T. E a região $1100-1000\text{cm}^{-1}$ corresponde ao estiramento assimétrico (**Figura 4.11**).

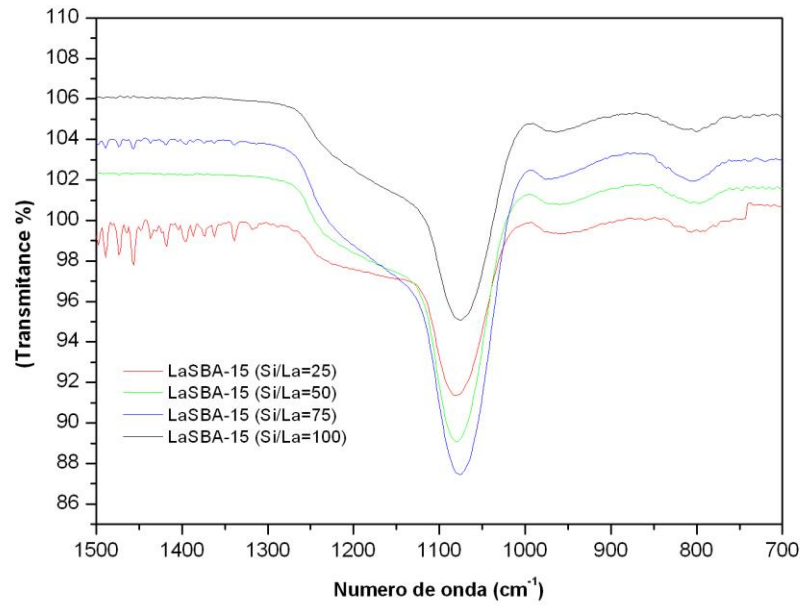


Figura 4.11 – Espectros de infravermelho na região 1500-700cm⁻¹ para as amostras de catalisadores sintetizadas com diferentes razões Si/La.

4.1.5 Adsorção e Dessorção de Nitrogênio (N₂)

A **Figura 4.12** apresenta as isotermas de adsorção e dessorção para as amostras LaSBA-15 com razões Si/La de 25, 50, 75 e 100 respectivamente. Nesta figura pode-se observar que em todas as amostras foram obtidas isotermas do tipo IV, segundo a classificação de Brunauer *et al.* (1938) este comportamento é característico de materiais mesoporosos. De acordo com a literatura os materiais sintetizados são mesoporosos.

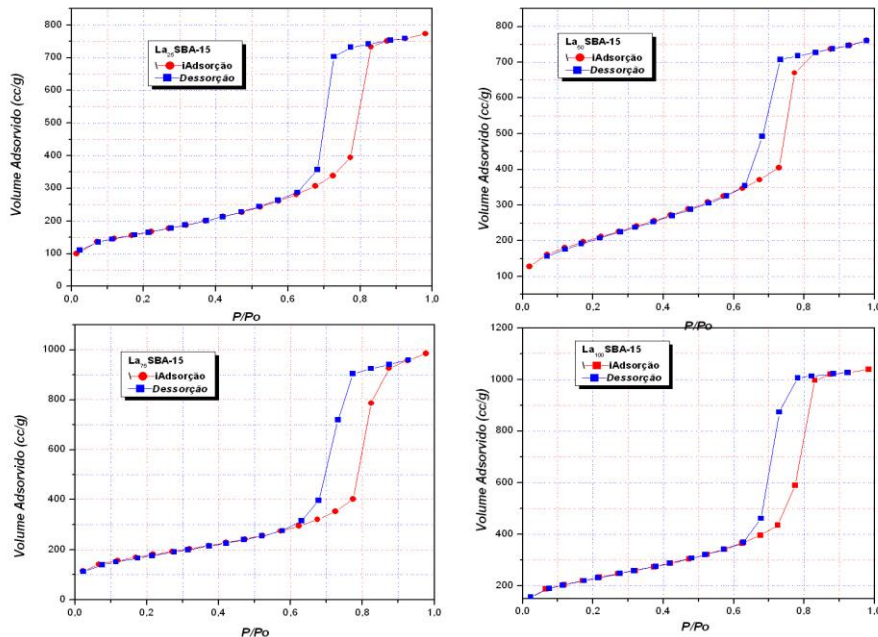


Figura 4.12 – Isothermas de adsorção das amostras de catalisadores sintetizadas com diferentes razões Si/La.

As histereses encontradas são do tipo I, que apresentam características de materiais com sistema de poros cilíndricos, ou feitos a partir de agregados ou aglomerados de partículas esferoidais com poros de tamanhos uniformes que apresentam-se de acordo com a *International Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC* (SING *et al.*, 1985).

As áreas superficiais dos materiais sintetizados do suporte e dos catalisadores com diversas razões Si/La foram determinadas a partir dos dados das isothermas de adsorção de nitrogênio a 77K utilizando o modelo de BET (Brunauer *et al.*, 1938) a faixa de P/Po usada nessa análise foi de 0,05 – 0,20.

O diâmetros de poros dos materiais sintetizados foram obtidas pela dessorção do N₂ através do volume dessorvido do gás em função da pressão relativa (P/P_o) propostos por BJH (Brunauer, 1945) utilizando uma faixa de poros de 1 – 80nm.

Na **tabela 4.4** os materiais sintetizados apresentaram volumes de poros na faixa de 0,95 a 1,64cm³.g⁻¹. Através do método BET foi observado que as amostras apresentam áreas superficiais na faixa de 570 a 932m².g⁻¹.

Tabela 4.3 – Características morfológicas dos materiais sintetizados

| Amostra | $a_0(\text{nm})$ | $D_p(\text{nm})$ | $*W_t(\text{nm})$ | $V_p(\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$ | $S_{\text{BET}}(\text{m}^2 \text{g}^{-1})$ |
|-------------------------|------------------|------------------|-------------------|----------------------------------|--|
| SBA-15 | 11,88 | 4,33 | 7,55 | 0,95 | 931,3 |
| LaSBA-15 (Si/La=25) | 11,88 | 5,45 | 6,43 | 1,22 | 576,6 |
| LaSBA-15 (Si/La=50) | 11,88 | 7,29 | 4,59 | 1,09 | 735,2 |
| LaSBA-15 (Si/La=75) | 11,57 | 5,38 | 6,19 | 1,46 | 624,1 |
| LaSBA-15 (Si/La=100) | 11,80 | 5,48 | 6,32 | 1,64 | 790,1 |

$$*w = a_0 - D_p$$

Todos catalisadores apresentaram diminuição na área superficial após a adição do lantânio na rede, o que tem maior quantidade de lantânio mostrou a maior diminuição na sua área superficial. A amostra que possui maior volume de poros foi a com razão Si/La=50. Quanto à espessura da parede deu para verificar que após a introdução do lantânio na rede houve um aumento do volume poroso.

4.1.6 Acidez dos catalisadores LaSBA-15

As **Figuras** 4.13, 4.14, 4.15 e 4.16 apresentam as curvas termogravimétricas das amostras dos catalisadores com diversas razões Si/La, todas adsorvidas com n-butilamina. A partir dessas curvas foi possível calcular o número de sítios ácidos, a equação 4.5 mostra como foi calculada (SOUZA, 2001):

$$A = \frac{1000 \cdot P \cdot M_0}{M \cdot M_f} \text{ (mmol.g}^{-1}\text{)} \quad \text{(Equação 4.5)}$$

Onde : A = acidez (mmol/g);

P = Perda de massa no evento;

M_O = Massa inicial de amostra (g);

M_f = Massa final de amostra (g);

M = Massa molecular da n-butilamina (73 g/mol).

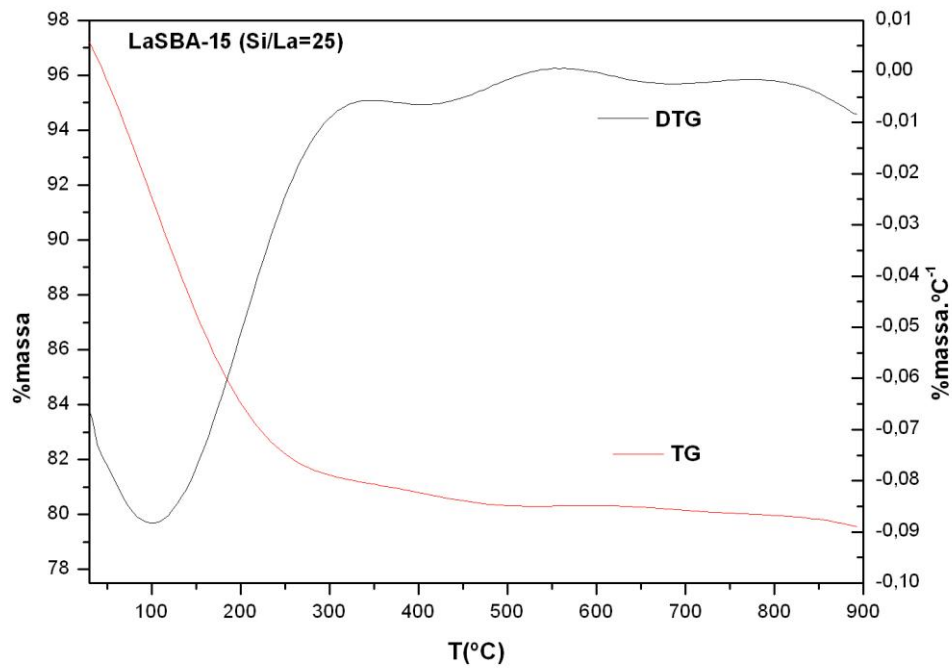


Figura 4.13 – Curva termogravimétricas (TG/DTG) da amostra La-SBA-15 (Si/La=25) adsorvidas com n-butilamina

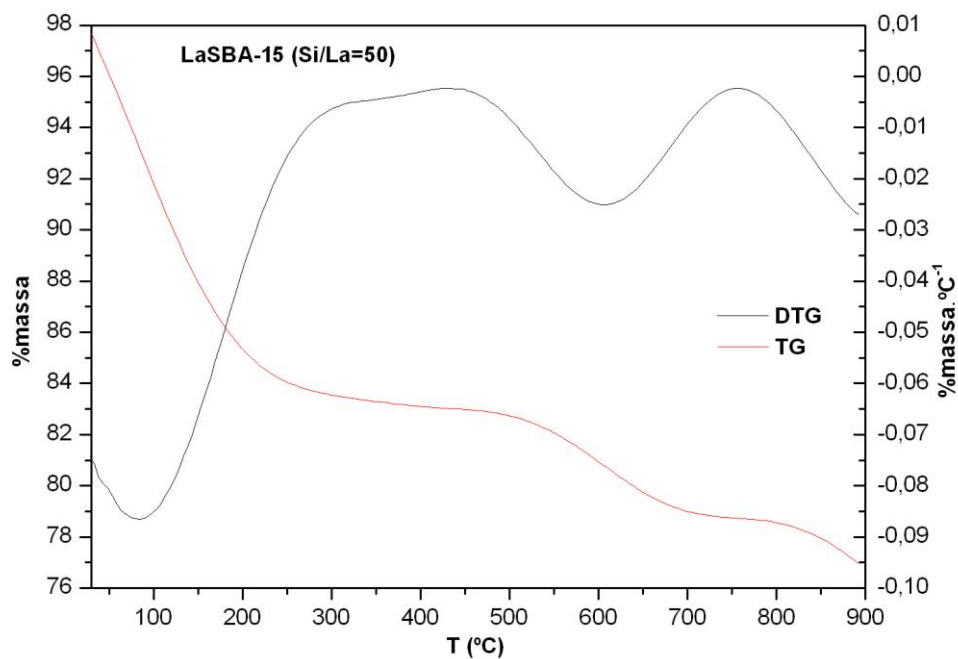


Figura 4.14 – Curva termogravimétricas (TG/DTG) da amostra La-SBA-15 (Si/La=50) adsorvidas com n-butilamina

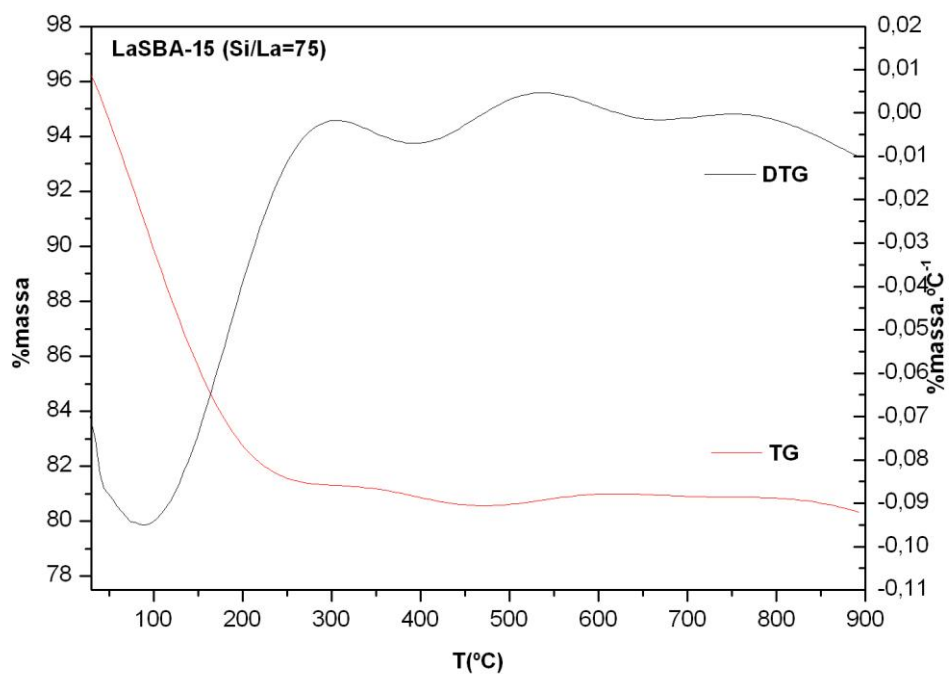


Figura 4.15 – Curva termogravimétricas (TG/DTG) da amostra La-SBA-15 (Si/La=75) adsorvidas com n-butilamina

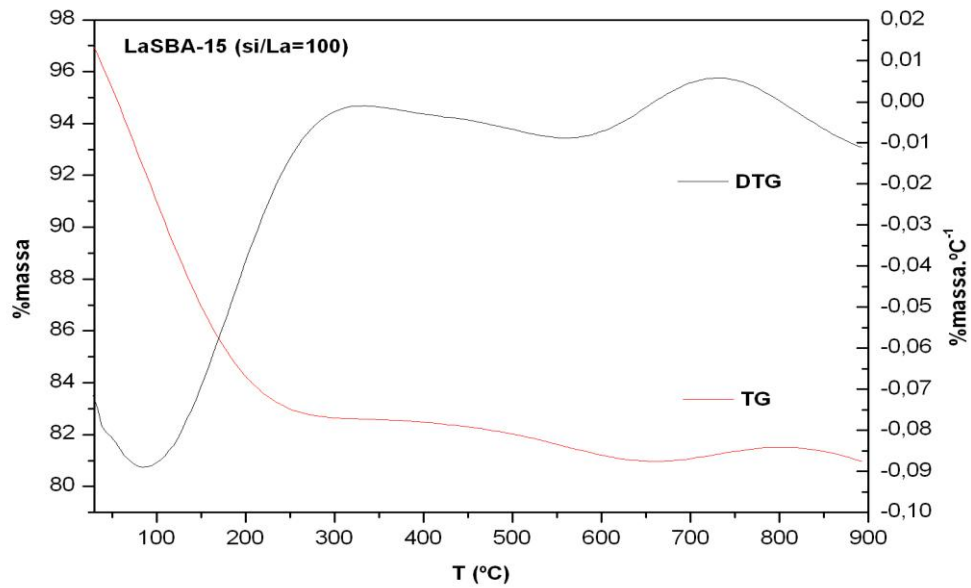


Figura 4.16 – Curva termogravimétricas (TG/DTG) da amostra La-SBA-15 (Si/La=100) adsorvidas com n-butilamina.

As curvas termogravimétricas observadas nas **Figuras** 4.13, 4.14, 4.15 e 4.16 representam a dessorção de moléculas de n-butilamina nos catalisadores de Si/La em três patamares. O primeiro patamar entre 35°-350°C, corresponde à perda de massa de n-butilamina fisissorvida em sítios fracos e adsorvidas em sítios fracos (sítios ácidos de Lewis). O segundo patamar entre 350°-550°C, refere-se à perda de massa de n-butilamina adsorvida em sítios médios (sítios ácidos de Lewis + sítios ácidos de Brönsted). Finalmente, o terceiro patamar entre 550°-850°C corresponde a perda de massa de n-butilamina adsorvida em sítios ácidos fortes (sítios ácidos de Brönsted).

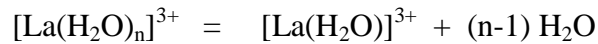
A **Tabela** 4.5 apresenta os resultados do número de sítios ácidos médios e fortes do suporte e dos catalisadores com diversas razões Si/La.

Tabela 4.4 – Números de Sítios ácidos médios e forte dos catalisadores sintetizados com diferentes razões Si/La

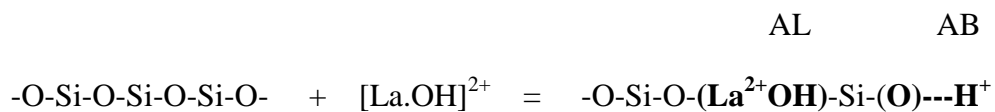
| Amostras | Sítios ácidos médios (mmol.g⁻¹) | Sítios ácidos fortes (mmol.g⁻¹) | Densidade de Sítios ácidos (mmol.g⁻¹) |
|---------------------------|---|---|---|
| SBA-15 (Si/La=25) | 17,20 | 2,19 | 19,39 |
| SBA-15 (Si/La=50) | 21,23 | 41,56 | 62,79 |
| SBA-15 (Si/La=75) | 0,68 | 1,10 | 1,78 |
| SBA-15 (Si/La=100) | 13,58 | 7,99 | 21,67 |

Os sítios ácidos de Bronsted (AB) e Lewis (AL) podem ter sido formados na estrutura a partir da decomposição de espécies hidratadas de lantânio, do tipo $\text{La}(\text{H}_2\text{O})^{3+}$ durante a etapa de incorporação na estrutura da SBA-15, no processo de síntese hidrotérmica, e subsequente combinação com a sílica, de acordo com o seguinte proposta de esquema reacional:

Etapa de decomposição de íon hidratado de lantânio:



Etapa de incorporação do Lantânio na estrutura:



Observou-se que a amostra de LaSBA-15 com razão Si/La=50 apresentou a maior densidade de sítios ácidos de Bronsted e Lewis, evidenciando que esta razão é a melhor para incorporação de La na estrutura da sílica.

4.2 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DOS CATALISADORES

Os testes catalíticos realizados através do craqueamento do n-hexano tiveram o objetivo de avaliar a conversão e seletividade do suporte e dos catalisadores de Si-La com diferentes razões Si/La.

Figuras 4.17 a 4.25 mostram alternadamente os gráficos de conversão e seletividade dos produtos para as reações de craqueamento sobre os catalisadores de Si-La suportados em SBA-15, diferentes razões Si/La.

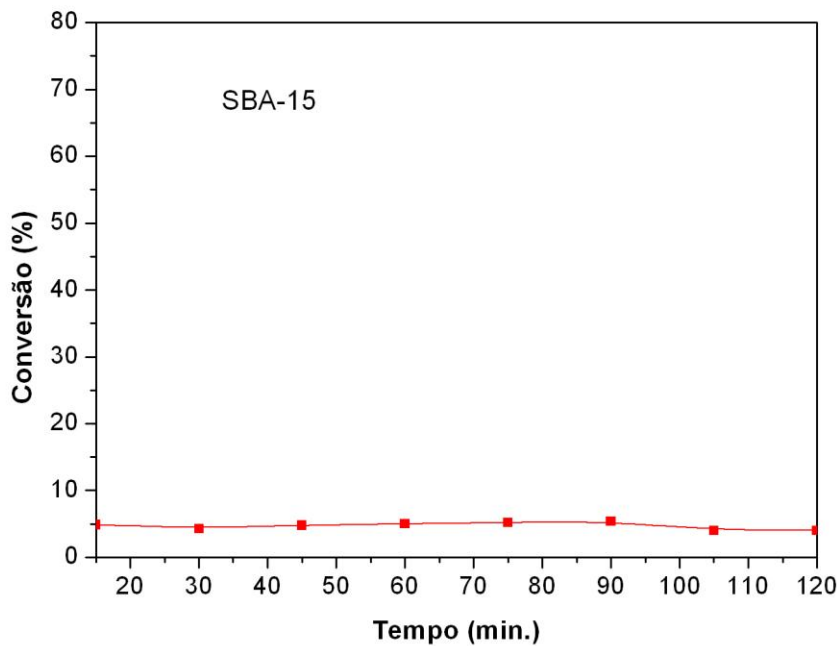


Figura 4.17 – Gráfico da Conversão do suporte SBA-15 na reação de craqueamento do n-hexano.

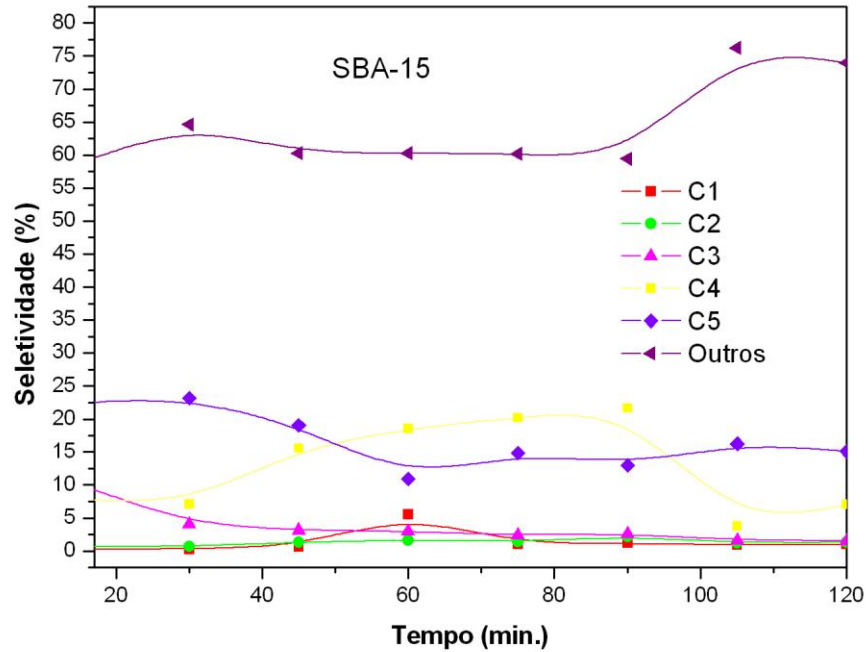


Figura 4.18 – Gráfico da seletividade do suporte SBA-15 na reação de craqueamento do n-hexano.

As **Figuras 4.17** e **4.18** mostram a conversão e seletividade das amostras do suporte para a reação de craqueamento do n-hexano. Nas **Figuras 4.17** e **4.18** Foi observada uma conversão de aproximadamente 5% permanecendo quase constante durante 02 horas a 550°C. A seletividade observada foi para C1, C2, C3, C4 e C5, destacando-se maior para C5 e C4.

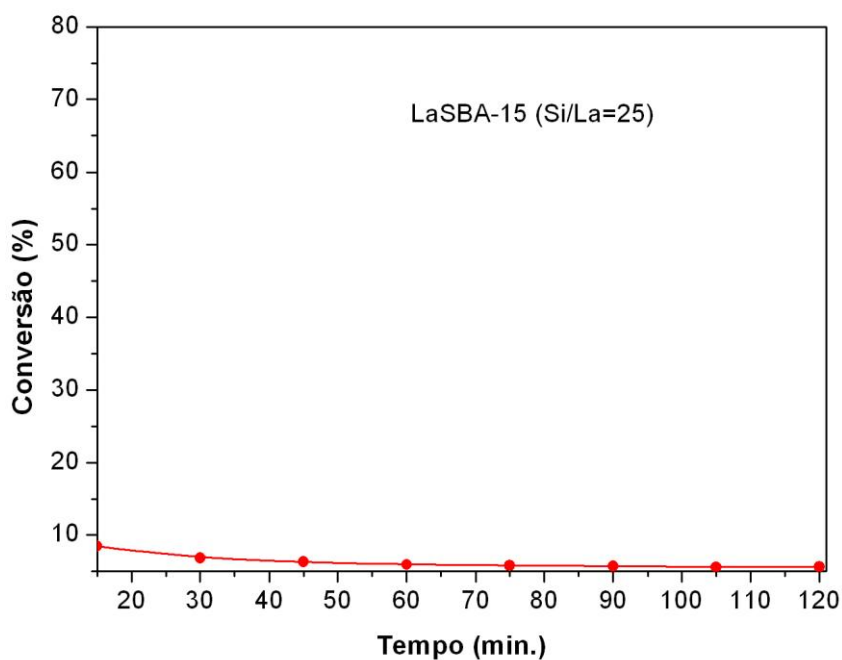


Figura 4.19 – Gráfico da Conversão do catalisador LaSBA-15 com razão Si/La=25 na reação de craqueamento do n-hexano.

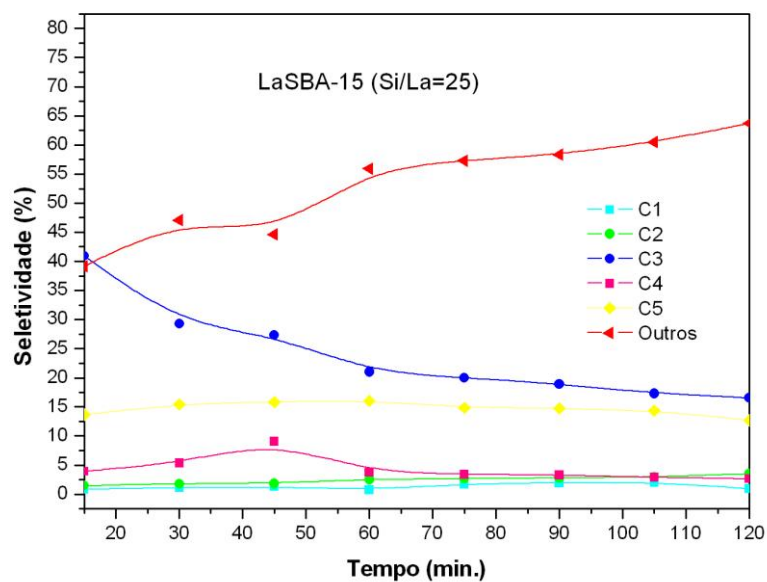


Figura 4.20 – Gráfico da Seletividade do catalisador LaSBA-15 com razão Si/La=25 na reação de craqueamento do n-hexano.

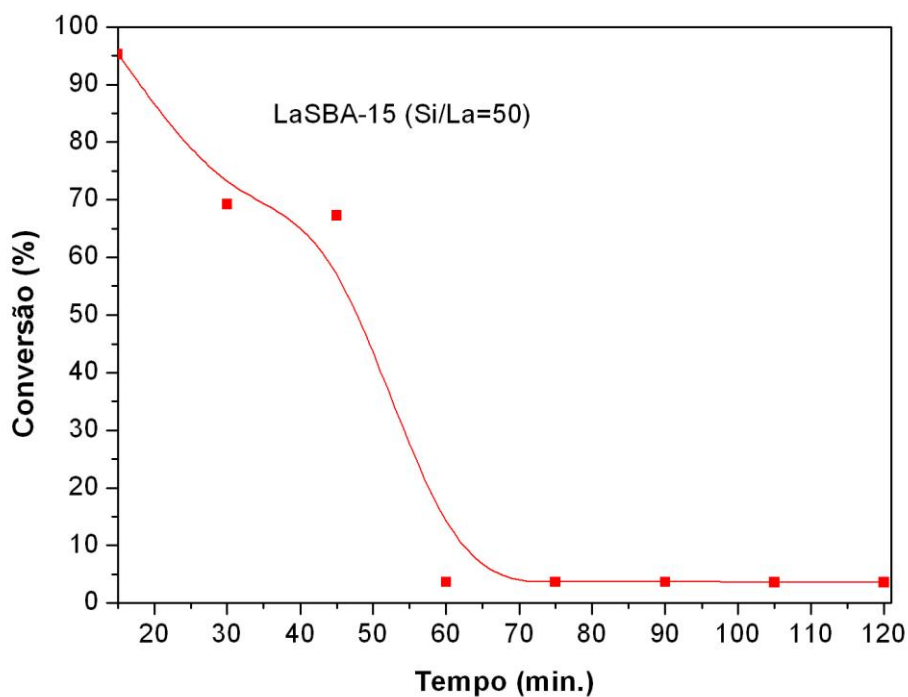


Figura 4.21 – Gráfico da Conversão do catalisador LaSBA-15 com razão Si/La=50 na reação de craqueamento do n-hexano.

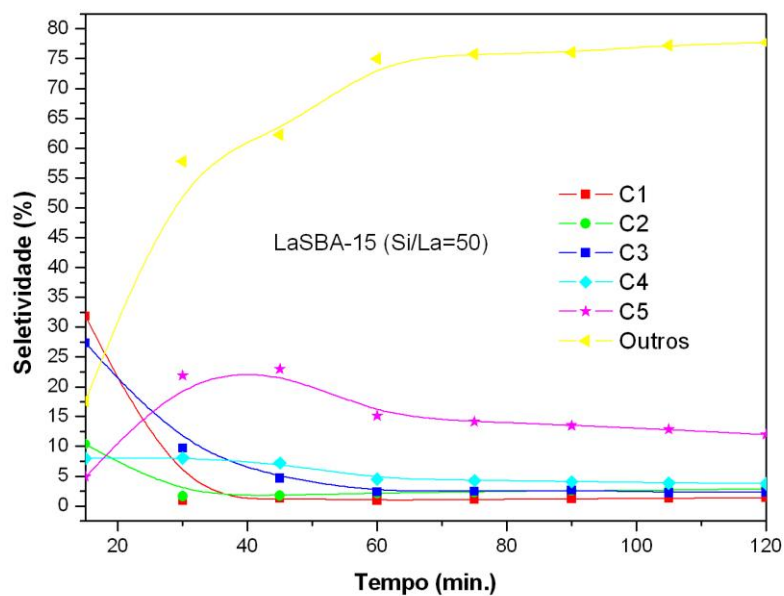


Figura 4.22 – Gráfico da Seletividade do catalisador LaSBA-15 com razão Si/La=50 na reação de craqueamento do n-hexano.

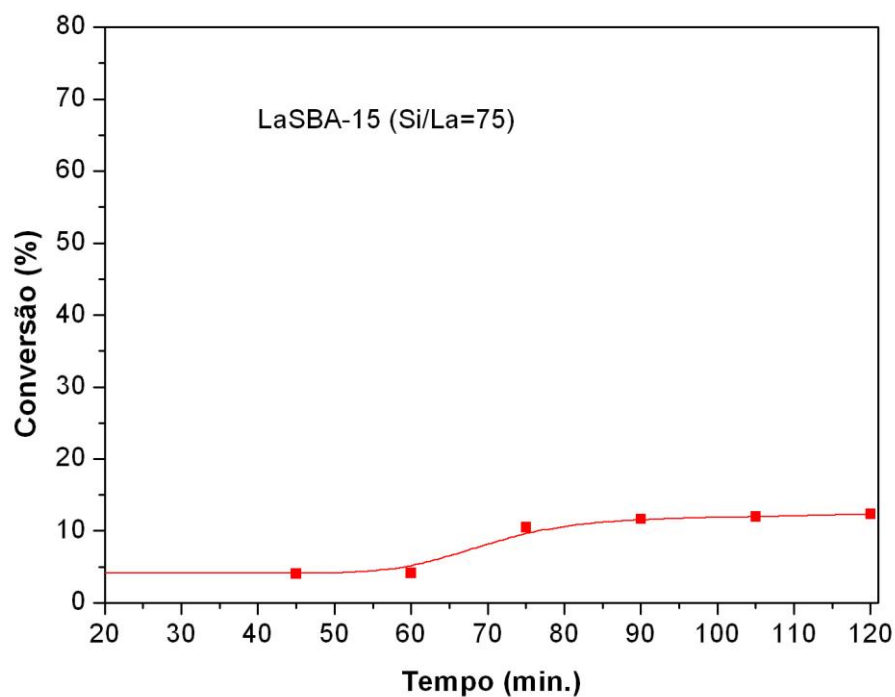


Figura 4.23 – Gráfico da Conversão do catalisador LaSBA-15 com razão Si/La=75 na reação de craqueamento do n-hexano.

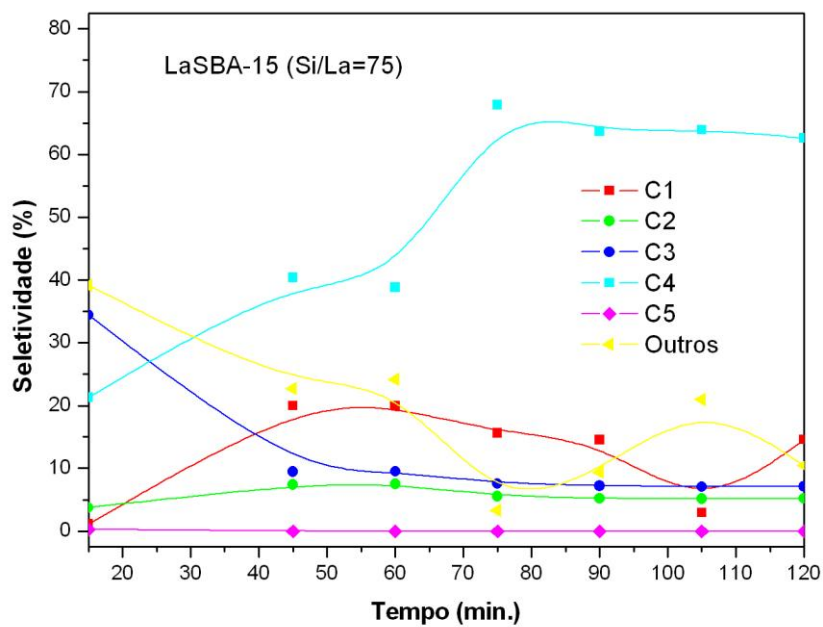


Figura 4.24 – Gráfico da Seletividade do catalisador LaSBA-15 com razão Si/La=75 na reação de craqueamento do n-hexano.

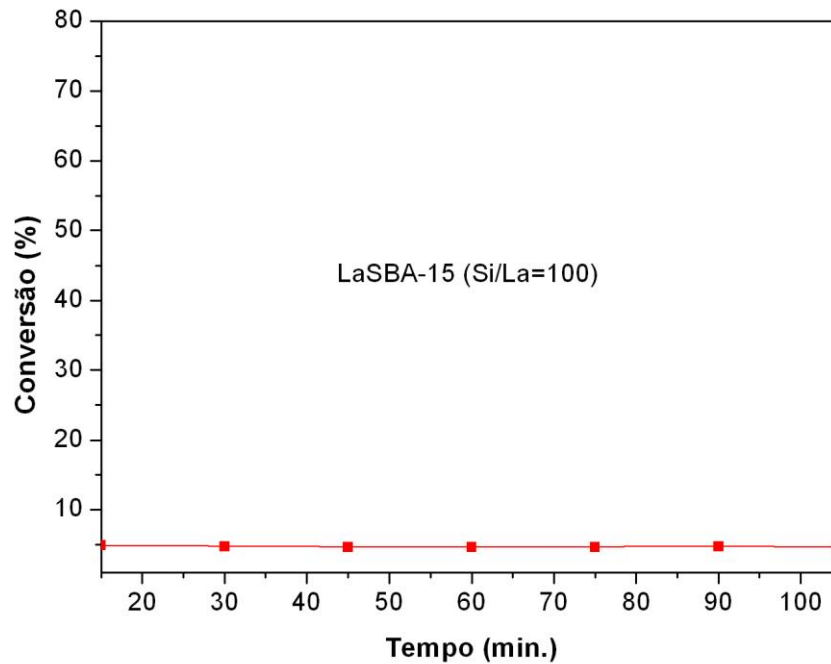


Figura 4.25 – Gráfico da Conversão do catalisador LaSBA-15 com razão Si/La=100 na reação de craqueamento do n-hexano.

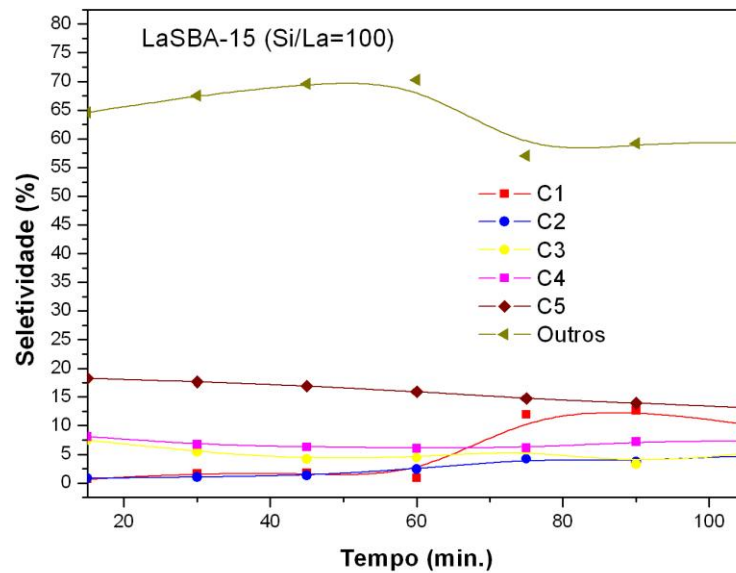


Figura 4.26 – Gráfico da Seletividade do catalisador LaSBA-15 com razão Si/La=100 na reação de craqueamento do n-hexano.

As **Figuras** 4.19 e 4.26 apresentam amostras de catalisadores com diversas razões Si/La, estes catalisadores foram utilizados na reação de craqueamento do n-hexano. Para cada razão Si/La foi observado variação na conversão e na seletividade.

Quanto a conversão dos catalisadores o que apresentou maior conversão foi o catalisador com razão Si/La=50, este catalisador apresentou uma conversão de 95%, e seletividade inicialmente maior para C3. Este catalisador de acordo com a tabela 4.5 apresenta o maior número de sítios ácidos médios e fortes. Os outros catalisadores com razão Si/La 25, 75 e 100 apresentaram conversão muito pequena em relação ao catalisador com razão Si/La=50 apresentando aproximadamente 5% de conversão, este resultado indica que a atividade catalítica do catalisador com razão Si/La=50 é bem maior do que para os outros catalisadores.

5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados e discutidos anteriormente referente as diversas técnicas de caracterização empregadas no estudo das propriedades dos catalisadores de silício-lantânio com diferentes razões Si/La e nos testes catalíticos de craqueamento de n-hexano, destacam-se as seguintes conclusões:

- A síntese hidrotérmica dos materiais mesoporosos do tipo SBA-15 e La-SBA-15 com diferentes razões Si/La, através da síntese hidrotérmica, foi conduzida com sucesso.
- Através das análises de difração de raios-X das amostras calcinadas, observou-se que os difratogramas exibiram os três principais picos referentes aos índices de Miller cujos planos são (100), (110), (200), o que indica que um grau de ordenação hexagonal foi obtido com a síntese hidrotérmica dos materiais do tipo SBA-15 e La-SBA-15 com diferentes razões Si/La. O método de calcinação também foi efetivo na remoção do P123 sem comprometer estruturalmente os materiais.
- Com base nas análises de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77K dos suportes foi observado que as isotermas de adsorção e dessorção apresentam-se com perfil do tipo IV, segundo a classificação de Brunauer, as quais são características de materiais mesoporosos. Através do método BET foi observado que as amostras apresentam áreas superficiais na faixa de 573 a 931 m².g⁻¹ e os diâmetros médios de poros foram estimados através das curvas de distribuição de poros obtidas pelo método BJH na etapa de dessorção e os valores se encontram na faixa de 4,3 a 7,3 nm.
- As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura de todos os materiais revelaram que fibras de sílica com dimensões micrométricas foram formadas a partir da adesão linear de nódulos de partículas sub-micrométricas.
- A partir das análises de espectroscopia na região do infravermelho médio foi possível identificar as frequências vibracionais e suas respectivas atribuições referentes aos grupos funcionais inorgânicos referentes à estrutura da SBA-15.

- O método hidrotérmico foi utilizado com sucesso na deposição das fases ativas de lantânio a partir do sal precursor cloreto de lantânio substituindo alguns átomos de silício.
- Segundo as análises de adsorção de nitrogênio, após a impregnação do lantânio observado que ocorreu uma diminuição na área superficial total dos suportes obtendo-se valores na faixa de 580 a 790m² g⁻¹. Observou-se também um aumento no diâmetro de poros e uma diminuição na parede, podendo ser atribuída a ligação Si-La.
- O estudo da acidez mostrou que o material mesoporoso modificado com razão Si/La=50 tem maior número de sítios ácidos fortes e médios sendo este com maior atividade catalítica.
- Os produtos obtidos a partir dos testes catalíticos de craqueamento de n-hexano foram C1, C2, C3, C4 e C5.

REFERÊNCIAS

- ARAÚJO, A. S.; FERNANDES JR., V. J.; FERNANDES, J. T. Determination of Ca/Nay zeolites acidity by TG and DSC. **Journal of Thermal Analysis**, v. 49, p. 567-572, 1997.
- ARAÚJO, A. S. Peneiras moleculares microporosas e mesoporosas. **Anais da Associação Brasileira de Química**, v.48, n.3, p. 130-137, 1999.
- ARAÚJO, A. S.; JARONIEC, M. Thermogravimetric monitoring of the MCM-41 synthesis. **Thermochimica Acta**, v. 363, p.175-180, 2000.
- ARAÚJO, A. S.; QUINTELLA, S. A.; COUTINHO, A. C. S. L. S. Synthesis monitoring of SBA-15 nanostructured materials. **Adsorption**, v.15, n. 3, p. 306-311, 2009.
- BAGSHAW S. A.; DI RENZO F.; FAJULA F. Preparation of metal-incorporated MSU mesoporous silica molecular sieves. Ti incorporation via a totally non-ionic route. **Chemical Communications**, v.18, p. 2209-2210, 1996.
- BAKALA P.C., BRIOT E., SALLES L., BRÉGEAULT J.M. Comparison of liquid-phase olefin epoxidation over MoO_x inserted within mesoporous silica (MCM-41, SBA-15) and grafted onto silica. **Applied Catalysis A: General**, v.300, p.91-99, 2006.
- BALKUS, K.J., RAMSARAN, A., BISCOTTO, M., SHI J. M.; Preparation of the large pore zeolite catalyst UTD-1. **Abstracts of Papers of the American Chemical Society**. v. 214, p.16-CAT L Part: 2, 1997.
- BARRETT, E. P.; JOIYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, **Journal of the American Chemical Society**, v.73, p. 373, 1953.
- 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. **Journal of the American Chemical Society**, v.114, p.10834-10843, 1992.
- BERNDT H., MARTIN A., BRUCKNER A., SCHREIER E., MULLER D., KOSSLICK H., WOLF G.U., LUCKE B. Structure and Catalytic Properties of VO_x/MCM Materials for the Partial Oxidation of Methane to Formaldehyde. **Journal of Catalysis**, v. 191, p. 384-400, 2000.
- BOND, G. C. **Heterogeneous catalysis: principles and applications**. 2.ed. New York: Oxford Science Publications, 1987.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER. E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n.2, p. 309-319, 1938.
- BRUNAUER, S. **The Adsorption of Gases and Vapors**. Oxford: University Press, 1945.

BURCH R., CRUISE N., GLEESON D., TSANG S. C. Surface-grafted manganese-oxo species on the walls of MCM-41 channels a novel oxidation catalyst. **Chemical Communications**, p.951-952, 1996.

CALLEJA, G.; VAN GRIEKEN, R.; GARCÍA, R.; MELERO, J. A.; IGLESIAS, J. Preparation of titanium molecular species supported on mesostructured silica by different graftin methods. **Journal of Molecular Catalysis A**, v. 182, p.215-217, 2002.

CARVAJAL, R., CHU, P-J., LUNSFORD J. H. The Role of Polyvalent Cations in Developing Strong Acidity: A Study of Lanthanum-Exchanged Zeolites. **Journal of the Catalysis**, v. 125, p.123-131, 1990.

CAPS V., S.C. TSANG S.C. Structural and oxidative properties of Mn-MCM41 catalysts synthesised by MOCVD method. **Catalysis Today**, v. 61, p.19-27, 2000.

CHAO, M. C.; LIN, H. P.; SHEU, H. S.; MOU, C. Y. A study of morphology of mesoporous silica SBA-15. **Studies in Surface and Catalysis**, v. 141, p. 387, 2002.

CHOI, D. G.; YANG, S. M. Effect of two-step sol-gel reaction on the mesoporous silica structure. **Journal Colloid Interface Science**, v.261, p.127-132, 2003.

CIOLA, R. **Fundamentos de Catálise**. São Paulo: Editora Moderna Ltda, 1981.

CORMA A., DIAZ-CABANAS M. J., JORDA J. L., MARTINEZ C., MOLINER M. ITQ-15: The first ultralarge pore zeolite with a bi-directional pore system formed by intersecting 14- and 12-ring channels, and its catalytic implications. **Chemical Communications**, v.12, p.1356-1357, 2004.

_____ ; _____ ; _____ ; _____ ; _____. High-throughput synthesis and catalytic properties of a molecular sieve with 18- and 10-member rings. **Nature** v. 443, p.842-845, 2006.

_____ ; _____ ; PÉREZ PARIENTE J. Synthesis of an ultralarge pore titanium silicate isomorphous to MCM-41 and its application as a catalyst for selective oxidation of hydrocarbons. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, p.147-148, 1994.

_____ ; GRANDE, M. S.; GONSALEZ-ALFARO, V.; ORCHILLÉS, A. V.. Cracking activity and hydrothermal stability of MCM-41 and its comparison with amorphous silica-alumina and USY zeolite. **Journal of Catalysis**, v.59, p.375-382, 1996.

_____ ; KUMAR, D. Possibilities of mesoporous materials in catalysis. **Studies in Surface Science and Catalysis**., v.117, p.201-222, 1998.

CULLITY, B. D.. **Elements of X-ray diffraction**. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, 1956.

DE BOER, J. H.; LIPPENS, B.C. Studies on pore systems in catalysts using t-plot method. **Journal of Catalysis**, v.4, p.319, 1965.

DHAR, G. M.; KUMARAN, G. M.; KUMAR, M.; RAWAT, K.S.; SHARMA, L. D.; RAJU, B. D.; RAO, K. S. R. Physico-chemical characterization and catalysis on SBA-15 supported molybdenum hydrotreating catalysts. **Catalysis Today**, v.99, p.309-314, 2005.

EVERETT, D. H. Characterisation of Porous Solids I, ed. K. K. Unger, J. Rouquerol, K. S. W. Sing and H. Kral, **Elsevier Science**, v. 19, n. 4, p.44-48. 1988.

FLEYS M.; SHAN W. J, SIMON, Y.; MARQUAIRE, P. M.. Detailed kinetic study of the partial oxidation of methane over La₂O₃ catalyst. Part 1: Experimental results. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.46, p.1063-1068, 2007.

FUSCO S., BORZACCHIELLO A., NETTI P. A. Perspectives on: PEO-PPO-PEO Triblock Copolymers and their Biomedical Applications Interdisciplinary. **Journal of Bioactive and Compatible Polymers**, v.21, p.149-163, 2006

HAN, Y. J.; KIM, J. M.; STUCKY, G. D. Preparation of noble metal nanowires using hexagonal mesoporous silica SBA-15. **Chemistry Materials**, v.12, p.2068-2069, 2000.

FREYHARDT, C. C., TSAPATSIS, M., LOBO, R. F., BALKUS, K. J., JR.; DAVIS, M. E. A high-silica zeolite with a 14-tetrahedral-atom pore opening. **Nature**. v.381, n.6580, p.295-298, 1996.

GOMEZ-REYNOSO R., RAMIREZ J., NARES R., LUNA R., MURRIETA F. Characterization and catalytic activity of Ni/SBA-15 synthesized by deposition-precipitation. **Catalysis Today**, v.107-108, p.926-932, 2005.

GONTIER S.; TUEL A., Synthesis and characterization of Ti-containing mesoporous silicas, **Zeolites**, v.15, p.601-610, 1995.

GONZALEZ J.S., ROBLES J.M., RODRÍGUEZ M.A., TORRES P. M., CASTELLON E. R., LOPEZ A.J. Catalytic behaviour of chromium supported mesoporous MCM-41 silica in the oxidative dehydrogenation of propane. **Catalysis Letters**, v.64, p.209-214, 2000.

HUO Q., MARGOLESE D. I., STUCKY G. D. Surfactant control of phases in the synthesis of mesoporous silica-based materials. **Chemistry Materials**, v.8, p.1147-1160, 1996.

HUO Q., MARGOLESE D.I., CIESLA U., DEMUTH D.G., FENG P., GIER T.E., SIEGER P., FIROUZI A., CHMELKA B.F. Organization of Organic Molecules with Inorganic Molecular Species into Nanocomposite Biphase Arrays. **Chemistry Materials**, v.6, p.1176-1191, 1994 (B).

JANG M., PARK J. K., SHIN E. W. Lanthanum functionalized highly ordered mesoporous media: implications of arsenate removal. **Microporous and Mesoporous Materials** v.75, p.159-168, 2004.

KATIYAR, A.; YADAV, S.; SMIRNIOTIS, P.; PINTO, N. G. Synthesis of ordered large pore SBA-15 spherical particles for adsorption of biomolecules. **Journal of Chromatography A**, v.1122, p.13–20, 2006.

KEATTCH, C. J.; DOLLIMORE, D. An Introduction to Thermogravimetry. New York: Heyden, 1975.

KILBOURN, B. T. The role of the lanthanides in applied catalysis. **Journal of the Less-Common Metals**, v.126, p.101-106, 1998.

KINGER, G.; MAJDA, D. ; VINEK, H. *n*-Heptane hydroisomerization over Pt-containing mixtures of zeolites with inert materials. **Applied Catalysis A** v.225, p.301-312, 2002.

KOYANO K. A.; TATSUMI T. Synthesis of titanium-containing mesoporous molecular sieves with a cubic structure. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v.105, p.93-100, 1997.

KRESGE C. T., LEONOWICZ M. E., ROTH W. J., VARTULI J. C., BECK J. S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid crystal template mechanism. **Nature**, v.359, p.710-712, 1992.

KRUK M., JARONIEC M., SAKAMOTO Y., TERASAKI O., RYOO R., KO C. H., Determination of pore size and pore wall structure of MCM-41 by using nitrogen adsorption, transmission electron microscopy, and X-ray diffraction. **Journal of Physical Chemistry B**, v.104, p.292-301, 2000.

KRUK, M.; JARONIEC, M.; SAYARI, A. Adsorption study of surface properties of MCM-41 materials with different pore sizes. **Journal of Physical Chemistry**, v.101, n.4 p.583-589, 1997b.

KRUK, M.; JARONIEC, M.; SAYARI, A. Application of large pore MCM-41 molecular sieves to improve pore size analysis using nitrogen adsorption measurements. **Langmuir**, v.13, n.23, p.6267–6273, 1997a.

KUMARAN, G. M.; GARG, S.; SONI, K.; KUMAR, M.; SHARMA, L. D.; DHAR, G. M.; RAO, K. S. R. Effect of Al-SBA-15 support on catalytic functionalities of hydrotreating catalysts I. Effect of variation of Si/Al ratio on catalytic functionalities. **Applied Catalysis A: Gen.**, v.305, p.123-129, 2006.

LANÇAS, F. M. **Cromatografia em fase gasosa**. São Carlos: Ed. Acta, 1993.

LAWES, G. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis**. London: John Wiley & Sons, 1987.

LEONG, G. L., Etude Structurale et Dynamique de Solutions de Sucre Confinées – Tese de Doutorado, **Universite D'Orleans**, 2007.

LUAN Z. H., MAES E. M., VAN DER HEIDE P. A. W., ZHAO D. Y., CZERNUSZEWICZ R. S., KEVAN L. Incorporation of titanium into mesoporous silica molecular sieve SBA-15. **Chemistry Materials**, v.11, p.3680-3686, 1999(A).

LUAN Z., HARTMANN M., ZHAO D., ZHOU W., KEVAN L. Alumination and Ion Exchange of Mesoporous SBA-15 Molecular Sieves. **Chemistry Materials**, v.11, p.1621-1627, 1999(B).

MASCHMEYER T., REY F., SANKAR G., THOMAS J.M. Heterogeneous catalysts obtained by grafting metallocene complexes onto mesoporous silica. **Nature**, v.378, p.159-162, 1995.

MÉRIADEAU, P. ; TUAN, V.A. ; NGHIEM, V.T. ; LAFEVBRE, L. HA, V.T. Characterization and Catalytic Properties of Hydrothermally Dealuminated MCM-22. **Journal of Catalysis**. v.185, p378, 1999.

MIKHAIL, R.S.; BRUNAUER, S.; BODOR, E.E. Investigations of a complete pore structure analysis .i. analysis of micropores. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.26, p.45-53, 1968.

MU, Z.; LI, J. J.; HAO, Z. P.; QIAO, S. Z. Direct synthesis of lanthanide-containing SBA-15 under weak acidic conditions and its catalytic study. **Microporous and Mesoporous Materials**. v.113, p.72–80, 2008.

NEUMANN R., KHENKIN A.M. Vanadium-substituted MCM-41 zeolites as catalysts for oxidation of alkanes with peroxides **Chemical Communications**, p.2643-2644, 1996.

NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium compounds: Preparation, characterization and application in heterogeneous catalysis. **Chemical Reviews**, v.99, n.12, p. 3603–3624, 1999.

OLDROYD R. D., THOMAS J. M., MASCHMEYER T., MACFAUL P. A., SNELGROVE D. W., INGOLD K. U, WAYNER D. D. M. The titanium(IV)-catalyzed epoxidation of alkenes by tert-alkyl hydroperoxides. **Angewandte Chemie**, v.35 n.23/24, p.2787-2790, 1996.

OYE G., SJÖBLOM J., STÖKER M. Síntesis, characterization and potencial applications of new materials in the mesoporous range **Advances in Colloid and Interface**, v.89-90, p.439-466, 2001.

PAULY T. R., LIU Y., PINNAVAIA T. J., BILLINGE S. J. L., RIEKER T. P. Textural Mesoporosity and the Catalytic Activity of Mesoporous Molecular Sieves with Wormhole Framework Structures. **Journal of the American Chemical Society**, v.121, p.8835-8842, 1999.

PESQUERA, C; GONZALEZ, F; BLANCO, C.; SANCHEZ, L. Synthesis and characterization of lanthanum incorporated mesoporous molecular sieves. **Applied Surface Science**, v.238, n.1-4, p.320-323, 2004.

PINNAVAIA, T. J.; TANEV, P. T.; ZHANG, W.; WANG, J.; CHIBWE, M. Catalytic applications of mesoporous metallosilicate molecular sieves and methods for their preparation. **US Patent** 5,855,864, 1999.

RÁMILA, A., et. al. Mesoporous MCM-41 as drug host system. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, 26, 1199-1202, 2003.

- RESCHETIŁOWSKI, W.; KOCH, H.; LIEPOLD, A.; ROOS, K.. Impact of accessibility and acidity on novel molecular sieves for catalytic cracking of hydrocarbons. **Chemical Engineering & Technology**, v.20, p.326-332, 1997.
- RIVES, V. Characterization by thermal techniques. **Catalysis Today**, v.56, p.357-359, 2000.
- ROUQUEROL, J.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; SING, K. S. W., Characterization of Porous Solids III, **Elsevier**, Amsterdam, 1994.
- RYOO R., JUN S., KIM J. M., KIM M. J. Generalised route to the preparation of mesoporous metallosilicates via post-synthetic metal implantation. **Chemical Communications**, v.22, p.2225-2226, 1997.
- SANTOS, P.S. **Ciência e tecnologia de argilas**. São Paulo Edgard Blücher LTDA, 1989.
- SATTERFIELD, C. N. **Heterogeneous Catalysts in Practice**.USA: McGraw-Hill Book Company, 1980.
- SEATON, N.A.; WALTON, J.P.R.B.; QUIRKE, N., A new analysis method for the determination of the pore-size distribution of porous carbons from nitrogen adsorption measurements, **Carbon**, v.27, p.853-861, 1989.
- SELVARAJ M.; KAWI S., An Optimal Direct Synthesis of Cr-SBA- 15 Mesoporous Materials with Enhanced Hydrothermal Stability, **Chemistry Materials**. v. 19, n.3, p. 509-519, 2007.
- SETTLE, F.. **Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry**. USA: Prentice Hall, 1997.
- SHAH P., RAMASWAMY A.V., LAZAR K., RAMASWAMY V. Direct hydrothermal synthesis of mesoporous Sn-SBA-15 materials under weak acidic conditions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.100, p.210–226, 2007.
- 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 (Recommendations 1984). **Pure Applied Chemistry**, v.57, n.4, p.603-619. 1985,
- SING, K. S. W. **Surface Area Determination**. USA: Butterworths, 1970.
- SOLER-ILLIA, G. J. A. A.; CREPALDI, E. L.; GROSSO, D.; SANCHEZ, C. Block copolymer-templated mesoporous oxides. **Colloid and Interface Science**, v.8, p.109-126, 2003.
- SOUSA, A.; SOUSA, E. M. B. Ordered Mesoporous Silica Carrier System Applied in Nanobiothecnology. **Brazilian Archives of Biology and Technology**,v. 48, p.243-250, 2005.
- SOLSONA B., BLASCO T., LÓPEZ NIETO J.M., PEÑA M.L., REY F., MOYA A.V. Vanadium Oxide Supported on Mesoporous MCM-41 as Selective Catalysts in the Oxidative Dehydrogenation of Alkanes. **Journal of Catalysis**, v.203, p.443-452, 2001.

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

TSCHERSKE C. Liquid crystalline materials with complex mesophase morphologies, Current Opinion in. **Colloid and Interface Science**, v.7, p.69-80, 2002.

TUEL, A.; HUBERT-PFALZGRAF, L. G. Nanometric monodispersed titanium oxide particles on mesoporous silica: synthesis, characterization and catalytic activity in oxidation reactions in the liquid phase. **Journal of Catalysis**, v.217, p.343-353, 2003.

VALLET-REGÍ, M., RAMILA, A., DEL REAL, R. P., and PÉREZ-PARIENTE J. A new property of MCM-41: Drug Delivery System. **Chemistry of Materials**, v.13, p.308-311, 2001.

VALLET-REGÍ, M., DOADRIO, J. C., DOADRIO, A. L., IZQUIERDO-BARBA, I. and PÉREZ-PARIENTE, J. Hexagonal ordered mesoporous materials as a matrix for the controlled release amoxicillin. **Solid State Ionics**, v.172, p.435-439, 2004.

VAN GRIEK R., CALLEJA G., STRUCKY D. G., MELERO J. A., GARCIA R. A., IGLESIAS J. Supercritical Fluid Extraction of a Nonionic Surfactant Template from SBA-15 Materials and Consequences on the Porous Structure. **Langmuir**, v.19, p.3966-3973, 2003.

VYAZOVKIN, S., GORIYACHKO, V. Potentialities of software for kinetic processing of thermoanalytical data by the isoconversion method. **Thermochimica Acta**, v. 194, p.221-230, 1992.

VYAZOVKIN, S.; LESNIKOVICH, A. I. Transformation of kinetic data for the dependence of the degree of conversion on temperature to a dependence of the degree of conversion on time. **Russian Journal of Physical Chemistry**, v.62, n.11 2949-2953, 1988.

VYAZOVKIN, S.; WRIGHT, C. A. Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data. **Thermochimica Acta**, v.340-341, p.53-68, 1999.

WAGNER P., YOSHIKAWA M., LOVALLO M., TSUJI K., TASPATSIS M., DAVIS M.E. CIT-5: a high silica zeolite with 14-ring pores. **Chemical Communications**, n.22, p.2179-2180, 1997.

WAN Y., SHI Y., ZHAO D. Designed synthesis of mesoporous solids via nonionic-surfactant templating approach. **Chemical Communications**, p.897-926, 2007.

WU P., IWAMOTO M. Metal-ion-planted MCM-41. Part 3. Incorporation of titanium species by atom-planting method. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v.94, p.2871-2875, 1998.

YU H, ZHAI Q-Z. Preparation and characterization of (SBA-15)-La₂O₃ host-guest. **Journal of Solid State Chemistry**, v.181, p.2424-2432, 2008.

ZHANG, W.H., LU J., HAN B., LI M., XIU J., YING P., LI C. Direct Synthesis and Characterization of Titanium-Substituted Mesoporous Molecular Sieve SBA-15 **Chemistry Materials** v.14, n.8, p. 3413-3421, 2002.

ZHAO, D.; FENG, J.; HOU, 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**, v.279. n.5350, p.548 - 552, 1998b.

ZHAO, D.; HOU, Q.; FENG, J.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. **Journal of the American Chemical Society**, v.120, p.6024-6036, 1998a.

ZHAO, X. S.; LU, G. Q.; MILLAR, G. J. Advances in Mesoporous Molecular Sieve MCM-41. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.5, p.2075-2090, 1996

ZHOU, Y., BAO, R., YUE, B., GU, M., PEI, P., HE, H. Synthesis, characterization and catalytic application of SBA-15 immobilized rare earth metal sandwiched polyoxometalates. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.270, p.50–55, 2007.

WAHLEN, J., VOS, D. E. D., JACOBS, P. A., NARDELLO V., AUBRY, J. M., ALSTERS, P. L. Lanthanum-doped zinc hydroxycarbonates for the catalytic disproportionation of hydrogen peroxide into singlet oxygen. **Journal of Catalysis**, v.249, n.1, p.15–23, 2007.