



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA INORGÂNICA

Rinaldo dos Santos Araújo

PROCESSOS DE CATÁLISE E ADSORÇÃO, EM FASE LÍQUIDA, DE
HIDROCARBONETOS POLIAROMÁTICOS SOBRE ALUMINO E
TITANOSSILICATOS MESOPOROSOS

Química Inorgânica

FORTALEZA – 2005

R13848197 (EXEMPLAR CATIVO)

A74391

T
546
A691p

A691p

Araújo, Rinaldo dos Santos

Processos de catálise e adsorção, em fase líquida, de hidrocarbonetos poliaromáticos sobre alumino e titanossilicatos mesoporosos / Rinaldo dos Santos Araújo. - 200f. : il.

Tese (Doutorado) em Química Inorgânica –
Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2005.
Orientador: Prof. Dr. Célio Loureiro Cavalcante Júnior

1. MCM-41 2. Poliaromáticos 3. Catálise 4. Adsorção
I. Título

C.D.D.546
C.D.U.546

Esta Tese foi apresentada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Doutor em Química Inorgânica, outorgado pela Universidade Federal do Ceará, e em cuja Biblioteca Central encontra-se à disposição dos interessados.

Rinaldo dos Santos Araújo

Tese aprovada em: 18/11/2005

Dr. Célio Loureiro Cavalcante Júnior
(Orientador-UFC)

Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo
(Co-Orientadora - UFC)

Dra. Dulce Maria de Araújo Melo
(UERN)

Dra. Heloysa Martins Carvalho Andrade
(UFBA)

Dr. Lindomar Roberto Damasceno da Silva
(UFC)

AGRADECIMENTOS

Aos professores Célio Loureiro Cavalcante Jr. e Diana Azevedo pela orientação adequada e, principalmente, pelas oportunidades de crescimento científico e pessoal a mim oferecidas.

Aos professores Lindomar Roberto, Dulce Melo e Heloysa Andrade pelas valiosas críticas e sugestões ao conteúdo científico deste trabalho.

Aos professores e funcionários do Programa de Pós-Graduação em Química Inorgânica da Universidade Federal do Ceará por todo o apoio no desenvolvimento desta tese.

À amiga Ionete, por seu apoio incondicional à realização deste trabalho, o meu mais profundo respeito e consideração.

Aos amigos Hosiberto e Cristina pela amizade e incentivo sempre sinceros e modificadores.

Aos amigos Hugo Leonardo, Neuma, Karolinny, Crisóstomo e Artemis pelo apoio e companheirismo mais que presentes.

À turma do LCL/GPSA: Prof. Eurico, Estélio, Giovania, Sandra, Andréa, seus técnicos e funcionários, e, em especial, aos Bolsistas IC: Alex Dantas, Germano, Fábila, Paulonelly e Débora Aline, pelos esforços e responsabilidades divididos.

Aos professores Afonso Dantas e Tereza Neuma pela amizade e orientação contínuas.

Aos professores José Osvaldo Beserra Carioca e Harbans Arora por me introduzirem no universo da pesquisa científica.

Aos colegas professores da Gerência de Química e Meio Ambiente do Centro Federal de Educação Tecnológica do Ceará, em especial ao Prof. Assis Rocha, pelo apoio irrestrito.

RESUMO

Materiais mesoporosos contendo alumínio e titânio foram obtidos por síntese direta, a temperatura ambiente, segundo um método sol-gel em duas etapas reacionais (hidrólises ácida e alcalina). Os sólidos, após extração por solvente e calcinação (550 °C), foram designados de H-MCM-41, Al-MCM-41(10), Al-MCM-41(30) e Ti-MCM-41(40). O número entre parênteses representa a razão molar Si/metálico na estrutura. Paralelamente, uma amostra de Ti-HMS(30) foi preparada em pH 10 usando dodecilamina primária como gabarito (direcionador estrutural). O tempo total de preparação em todas as sínteses foi inferior a 17 h, incluindo a fase de envelhecimento no licor de síntese. Os rendimentos globais de preparação, superiores a 40 %, podem ser considerados muito promissores para este tipo de metodologia. A caracterização por técnicas de espectroscopia no infravermelho, espectroscopia fotoeletrônica de raios-X, análise termogravimétrica, difração de raios-X, análise textural, espalhamento de luz, medidas de acidez superficial e análises químicas revelou amostras com moderada cristalinidade, áreas superficiais entre 500-750 m²/g, alto grau de substituição isomórfica e, em alguns casos, acidez superficial (Brønsted e Lewis) superior a uma zeólita Y comercial (Si/Al = 1,5). Estudos catalíticos para a oxidação em fase líquida do antraceno a 75 °C, usando terc-butilhidroperóxido como oxidante, mostraram que o material Ti-HMS(30) é muito mais seletivo à produção de 9,10-antraquinona (> 90 %) que as demais amostras mesoporosas. Este desempenho está diretamente relacionado a parâmetros como diâmetro de poros, espessura da parede de poros, razão molar Si/Ti e localização, concentração e natureza dos centros ácidos de Brønsted e Lewis. Experimentos cinéticos para esta reação mostram uma grande dependência da constante de velocidade com a temperatura entre 47-75 °C e uma energia de ativação de 15,2 kcal/mol, o que supõe controle do processo relacionado a fenômenos de difusão no interior dos poros e/ou às reações químicas na superfície. Propriedades adsorptivas para os materiais H-MCM-41 e aluminossilicatos foram estudadas através de extensiva caracterização do equilíbrio de adsorção de hidrocarbonetos poliaromáticos (naftaleno, antraceno e pireno) a 25, 40 e 60 °C. As isotermas de Langmuir e Sips correlacionaram muito bem os dados de equilíbrio, indicando capacidades de adsorção (q_m) que aumentam na ordem: Al-MCM-41(10) > Al-MCM-41(30) > H-MCM-41. Este comportamento denota uma adsorção plenamente explicada em termos das interações entre os elétrons π dos anéis aromáticos e os grupos silanóis superficiais. O melhor resultado de q_m foi obtido para a adsorção de pireno em Al-MCM-41(10), correspondendo a um valor de 1,83 mmol/g. Para os aluminossilicatos, a capacidade de adsorção é apenas levemente influenciada pela quantidade de Al incorporado. Em geral, os resultados obtidos confirmam os materiais sintetizados como promissores catalisadores (redox e ácidos), suportes catalíticos e adsorventes.

Palavras-Chave: MCM-41. HMS. Aluminossilicatos mesoporosos. Titanossilicatos mesoporosos. Catálise. Oxidação do antraceno. Hidrocarbonetos Poliaromáticos (Np, Ant, Py). Equilíbrio de adsorção.

ABSTRACT

Mesoporous materials containing aluminum and titanium were obtained by direct synthesis at room temperature, using a sol-gel method with two reaction steps (acid and alkaline hydrolysis). After solvent extraction and calcination (550 °C) the solids were labeled H-MCM-41, Al-MCM-41(10), Al-MCM-41(30) and Ti-MCM-41(40). The numbers in parenthesis denotes the Si/metal molar ratio of the structure. A hexagonal mesoporous silica containing titanium, Ti-HMS(30), was also prepared, using primary dodecylamine as a template at pH 10. The total preparation time in both procedures was less than 17 h. This includes an aging phase of the synthesis liquor. The net synthesis yields were higher than 40 %, which makes this method very promising. Characterization analyses were made by infrared spectroscopy, thermogravimetry, X-Ray diffraction, textural analysis by N₂ adsorption at 77K, light scattering, XPS spectroscopy, and measurements of superficial acidity and chemical analysis (ICP, EDX). The results indicate samples with reasonable crystallinity, surface areas of 500-750 m²/g, high isomorphic substitution degree and, in certain cases, acidity (Brönsted and Lewis) superior to a commercial Y zeolite (Si/Al = 1,5). Catalytic studies of anthracene oxidation in liquid phase at 75 °C using tert-butylhydroperoxide as oxidant agent showed that the Ti-HMS(30) sample is much more prone to produce 9,10-anthraquinone (> 90 %) than the other mesoporous samples. This performance is directly related to parameters such as diameter and thickness of the porous wall, molar ratio Si/Ti and location, concentration and nature of the Brönsted and Lewis acid sites. The reaction kinetics experiments show a great dependency of specific reaction rates with temperature (in the range 47-75 °C) and activation energy value of 15.2 kcal/mol. This indicates that the controlling step is either the diffusion within the pores and/or the chemical reactions on the surface. The adsorptive properties of the H-MCM-41 and aluminosilicate samples for polyaromatic hydrocarbons (naphtalene, anthracene and pyrene) were also studied at 25, 40 and 60 °C. The Langmuir and Sips isotherms correlate well the equilibrium data, indicating increasing adsorption capacity (q_m) in the following order: Al-MCM-41(10) > Al-MCM-41(30) > H-MCM-41. Such behavior suggests an adsorption process entirely explained by the interaction between the π -electrons of the aromatic rings and the silanol groups present on the surface. The best q_m result was obtained for pyrene adsorption in Al-MCM-41(10), with a value of 1.83 mmol/g. For the aluminosilicates, the adsorption capacity is slightly influenced by the amount of incorporated Al. In general, the results confirm that the synthesized materials are promising catalysts (redox and acids), catalytic supports and adsorbents.

Keywords: MCM-41. HMS. Mesoporous aluminosilicates. Mesoporous titanosilicates. Catalysis. Anthracene oxidation. Polyaromatic Hydrocarbons (Np, Ant, Py). Adsorption equilibrium.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Estruturas mais comuns dos materiais M41S: i) diagrama de fases do surfactante brometo hexadeciltrimetilamônio (C ₁₆ TMABr) em água, ii) formas cristalinas: A – hexagonal (H ₁), B – cúbica (V ₁) e C – lamelar (L).	6
Figura 2.2 – Mecanismo LCT para a síntese de material MCM-41, segundo Beck et al. ⁸	7
Figura 2.3 – Mecanismo de nucleação cooperativa para a síntese de material MCM-41 proposto por Stucky et al. ⁸	9
Figura 2.4 – Mecanismo S ⁰ I ⁰ para a síntese de material MCM-41, segundo Tanev et al. ²⁰	10
Figura 2.5 – Mecanismos gerais para reações de oxidação em fase líquida ¹⁰⁰	18
Figura 3.1 – Diagrama esquemático da síntese dos materiais tipo sílica mesoporosa e sílicas mesoporosas dopadas com alumínio e com titânio.	32
Figura 3.2 – Processo de emissão XPS de um átomo.	38
Figura 4.1 – Espectros EDX dos materiais: H-MCM-41, Al-MCM-41(10), Al-MCM-41(30), Ti-MCM-41(40) e Ti-HMS(30), após calcinação.	49
Figura 4.2 – Difractogramas de raios-X dos materiais: H-MCM-41, Al-MCM-41(10), Al-MCM-41(30), Ti-MCM-41(40) e Ti-HMS(30), após calcinação.	51
Figura 4.3 – Espectros de infravermelho (ATR-FTIR) dos materiais: H-MCM-41, Al-MCM-41(10), Al-MCM-41(30), Ti-MCM-41(40) e Ti-HMS(30), após calcinação.	53
Figura 4.4 – Curvas TG/DTG dos materiais não calcinados: H-MCM-41, Al-MCM-41(10), Al-MCM-41(30), Ti-MCM-41(40) e Ti-HMS(30).	54
Figura 4.5 – Isotermas de adsorção de N ₂ a 77 K e distribuição de tamanho de poros dos materiais: H-MCM-41, Al-MCM-41(10), Al-MCM-41(30), Ti-MCM-41(40) e Ti-HMS(30), após calcinação.	56
Figura 4.6 – Curvas de distribuição de tamanho de partícula dos materiais mesoporosos sintetizados: a) H-MCM-41, b) Al-MCM-41(30), c) Al-MCM-41(10), d) Ti-MCM-41(40) e e) Ti-HMS(30) calcinados, segundo a técnica de espalhamento de luz.	59
Figura 4.7 – Espectros XPS das amostras de a) H-MCM-41, b) Ti-MCM-41(40) e c) Ti-HMS(30).	62
Figura 4.8 – Curvas TG/DTG de dessorção de ciclohexilamina para avaliação da acidez superficial para os materiais mesoporosos: H-MCM-41, Al-MCM-41(10), Al-MCM-41(30), Ti-MCM-41(40) e Ti-HMS(30) e para a zeólita Y.	65

- Figura 4.9** – Curva de termodessorção de amônia para os materiais mesoporosos: H-MCM-41, Al-MCM-41(10), Ti-MCM-41(40) e Ti-HMS(30). 69
- Figura 4.10** – Histograma da acidez superficial dos materiais mesoporosos: H-MCM-41, Al-MCM-41(10), Ti-MCM-41(40) e Ti-HMS(30), após dessorção termoprogramada de amônia. 69
- Figura 4.11** – Espectros IR da piridina adsorvida para os materiais mesoporosos: Ti-MCM-41(40) e Ti-HMS(30) após tratamento térmico a diferentes temperaturas. 70
- Figura 5.1** – Cromatogramas típicos, por HPLC: a) e b) e GC/FID/MS: c) e d) para os reagentes e produtos da oxidação em fase líquida do antraceno em diferentes tempos de reação sobre catalisador mesoporoso Ti-HMS(30). 75
- Figura 5.2** – Intermediários reacionais comuns em processos de oxidação catalisados por materiais mesoporosos de titânio. a: alquilperoxotitânio, b: hidroperoxotitânio, c: titânio-peroxosolvente, d: titânio isolado, e: ciclo oxotitanil. 76
- Figura 5.3** – Formação do intermediário peroxo-solvente com H_2O_2 em meio alcoólico. 82
- Figura 5.4** – Efeito do solvente sobre a conversão de antraceno % e a seletividade % para 9,10-antraquinona na reação de oxidação em fase líquida do antraceno a $75^\circ C$. Condições reacionais: 100 mg de catalisador, solvente = 10 mL, 160 mg antraceno (0,90 mmols), razão molar TBHP:antraceno = 8, tempo de reação = 24 h. 82
- Figura 5.5** – Perfil de regenerabilidade do catalisador Ti-HMS(30) usado na reação de oxidação do antraceno a $75^\circ C$. Condições reacionais: 100 mg de catalisador, 10 mL de benzeno, 160 mg antraceno (0,90 mmols), razão molar TBHP:antraceno = 8, tempo de reação = 24 h. 84
- Figura 5.6** – Efeito da concentração inicial de antraceno na cinética de oxidação a $75^\circ C$ sobre catalisador Ti-HMS(30). Catalisador: 8 g/L. 86
- Figura 5.7** – Efeito da concentração do catalisador mesoporoso Ti-HMS(30) sobre a cinética de oxidação do antraceno. C_{A0} : 90 mmol/L. 87
- Figura 5.8** – Efeito da temperatura sobre a cinética de oxidação do antraceno a $75^\circ C$ sobre catalisador Ti-HMS(30). C_{A0} : 90 mmol/L, Catalisador: 8 g/L, 10 mL de benzeno, razão molar TBHP:antraceno = 50, tempo de reação = 24 h. 88
- Figura 5.9** – Estimativa da constante de velocidade (k) em relação ao antraceno para um modelo de pseudo 1^a ordem. 89
- Figura 5.10** – Estimativa da energia de ativação aparente para a reação de oxidação do antraceno a $75^\circ C$ sobre catalisador mesoporoso Ti-HMS(30). 90

Figura 5.11 – Diagrama de barras dos efeitos individuais e combinados para a modelagem da conversão % na reação de oxidação em fase líquida do antraceno a 75 °C. Efeitos: $x_1 = \text{ROA}$ e $x_2 = \text{Q}_{\text{cat}}$.	96
Figura 5.12 – Diagrama de barras para os efeitos individuais e combinados para a modelagem da seletividade % para 9,10-antraquinona na reação de oxidação em fase líquida do antraceno a 75°C. Efeitos: $x_1 = \text{ROA}$ e $x_2 = \text{Q}_{\text{cat}}$.	97
Figura 5.13 – Valores preditos pelo modelo <i>versus</i> valores experimentais para a modelagem da conversão % na reação de oxidação em fase líquida do antraceno a 75°C.	98
Figura 5.14 – Análise de resíduos para a conversão % na reação de oxidação em fase líquida do antraceno a 75 °C.	99
Figura 5.15 – Valores preditos pelo modelo <i>versus</i> valores experimentais para a modelagem da seletividade % para 9,10-antraquinona na reação de oxidação em fase líquida do antraceno a 75 °C.	99
Figura 5.16 – Análise de resíduos para a seletividade % na reação de oxidação em fase líquida do antraceno a 75 °C.	99
Figura 5.17 – Superfície de resposta (a) e respectiva curva de nível (b) para a otimização da conversão % na reação de oxidação em fase líquida do antraceno a 75°C.	101
Figura 5.18 – Superfície de resposta (a) e respectiva curva de nível (b) para a otimização da seletividade % na reação de oxidação em fase líquida do antraceno a 75 °C.	102
Figura 6.1 – Sistema de classificação das isotermas em solução diluídas. ¹⁹²	106
Figura 6.2 – Cromatograma típico, por HPLC, da separação/quantificação dos hidrocarbonetos poliaromáticos usados nos estudos de adsorção sobre os materiais mesoporosos sintetizados: H-MCM-41 e Al-MCM-41's.	109
Figura 6.3 – Isotermas do sistema H-MCM-41/Naftaleno a diferentes temperaturas.	114
Figura 6.4 – Isotermas do sistema H-MCM-41/Antraceno a diferentes temperaturas.	114
Figura 6.5 – Isotermas do sistema H-MCM-41/Pireno a diferentes temperaturas.	114
Figura 6.6 – Isotermas do sistema Al-MCM-41(30)/Naftaleno a diferentes temperaturas.	115
Figura 6.7 – Isotermas do sistema Al-MCM-41(30)/Antraceno a diferentes temperaturas	115
Figura 6.8 – Isotermas do sistema Al-MCM-41(30)/Pireno a diferentes temperaturas.	115
Figura 6.9 – Isotermas do sistema Al-MCM-41(10)/Naftaleno a diferentes temperaturas.	116
Figura 6.10 – Isotermas do sistema Al-MCM-41(10)/Antraceno a diferentes temperaturas	116
Figura 6.11 – Isotermas do sistema Al-MCM-41(10)/Pireno a diferentes temperaturas.	116

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Identificação estrutural para os hidrocarbonetos poliaromáticos poluentes prioritários e para a 9,10-antraquinona.	26
Tabela 3.1 – Composições molares dos géis de síntese e respectivas razões Si/Al e Si/Ti.	33
Tabela 4.1 – Composição química dos materiais mesoporosos sintetizados e calcinados: H-MCM-41, Al-MCM-41(10), Al-MCM-41(30), Ti-MCM-41(40) e Ti-HMS(30), usando as técnicas de ICP-OES e EDX.	50
Tabela 4.2 – Parâmetros estruturais dos materiais mesoporosos calcinados determinados via análise por difração de raios-X (XRD).	52
Tabela 4.3 – Propriedades físicas dos materiais mesoporosos sintetizados: H-MCM-41, Al-MCM-41(10), Al-MCM-41(30), Ti-MCM-41(40) e Ti-HMS(30), após calcinação.	58
Tabela 4.4 – Estimativa de diâmetros de partículas segundo a técnica de difração a laser.	61
Tabela 4.5 – Acidez superficial dos materiais mesoporosos calcinados: H-MCM-41, Al-MCM-41(30), Al-MCM-41(10), Ti-MCM-41(40), Ti-HMS(30) e zeólita Y, usando volumetria com indicadores de adsorção.	64
Tabela 4.6 – Acidez superficial dos materiais mesoporosos calcinados: H-MCM-41, Al-MCM-41(30), Al-MCM-41(10), Ti-MCM-41(40), Ti-HMS(30) e zeólita Y, usando termodesorção de ciclohexilamina (CHA) adsorvida.	67
Tabela 4.7 – Acidez superficial dos materiais mesoporosos calcinados: Ti-MCM-41(40) e Ti-HMS(30) usando espectroscopia no infravermelho da piridina (PY) adsorvida.	71
Tabela 5.1 – Efeito do catalisador sobre a conversão de antraceno e seletividade para 9,10-antraquinona na reação de oxidação em fase líquida do antraceno. Catalisadores usados: H-MCM-41, Al-MCM-41(10), Al-MCM-41(30), Ti-MCM-41(40), Ti-HMS(30) e zeólita Y.	77
Tabela 5.2 – Efeito do oxidante sobre a conversão de antraceno e seletividade para 9,10-antraquinona na reação de oxidação em fase líquida do antraceno.	79
Tabela 5.3 – Relação de processos industriais de produção da 9,10-antraquinona.	81
Tabela 5.4 – Valores de constante de velocidade (k), em relação ao antraceno, para as diferentes temperaturas investigadas.	89
Tabela 5.5 – Domínio experimental das variáveis estudadas na reação de oxidação do antraceno sobre catalisador mesoporoso Ti-HMS(30).	94

- Tabela 5.6** – Matriz de experimentos e respectivos resultados experimentais para a reação de oxidação do antraceno sobre catalisador mesoporoso de Ti-HMS(30) a 75 °C. 95
- Tabela 5.7** – Valores dos coeficientes do modelo e respectivas significâncias estatísticas a 95% de confiança para as respostas Y_1 e Y_2 na modelagem da reação de oxidação do antraceno a 75 °C. 96
- Tabela 5.8** – Validação dos modelos experimentais usados na modelagem das respostas experimentais, conversão % e seletividade %, para a reação de oxidação em fase líquida do antraceno a 75 °C. 104
- Tabela 6.1** – Parâmetros da isoterma de Langmuir para a adsorção de PAHs sobre as peneiras H-MCM-41, Al-MCM-41(10) e Al-MCM-41(30) a diferentes temperaturas. 111
- Tabela 6.2** – Parâmetros da isoterma de Freundlich para a adsorção de PAHs sobre as peneiras H-MCM-41, Al-MCM-41(10) e Al-MCM-41(30) a diferentes temperaturas. 112
- Tabela 6.3** – Parâmetros da isoterma de Sips para a adsorção de PAHs sobre as peneiras H-MCM-41, Al-MCM-41(10) e Al-MCM-41(30) a diferentes temperaturas. 113
- Tabela 6.4** – Propriedades físico-químicas e moleculares dos PAHs: naftaleno (Np), antraceno (Ant) e pireno (Py). 118
- Tabela 6.5** – Valores do calor de adsorção para os sistemas PAHs-materiais mesoporosos sintetizados, segundo a equação de vant Hoff. 121

LISTA DE SÍMBOLOS

- a_0 – Parâmetro da célula unitária hexagonal, adimensional
 a_{H^+} , a_A – Atividades do próton e de um ácido de Lewis
 A – Acidez superficial, mmol/g de n-butilamina
 A_i – Área integrada do pico correspondente a um centro ácido, cm^{-1}
 b_0 , b_{ij} – Termo independente e coeficientes de um modelo quadrático, adimensional
 C_A – Concentração de antraceno em um tempo t de reação, mmol/L
 C_{A0} – Concentração inicial de antraceno, mmol/L
 $C_{A\text{Quinona}}$ – Concentração de 9,10-antraquinona, mmol/L
 C_B – Concentração de piridina nos centros ácidos de Brønsted, $\mu\text{mol/g}$
 C_e – Concentração no equilíbrio de um adsorbato, mmol/L
 C_L – Concentração de piridina nos centros ácidos de Lewis, $\mu\text{mol/g}$
 $CONV\%$ – Conversão de antraceno, %
 C_0 – Concentração inicial de adsorbato na fase líquida, mmol/L
 d – Densidade superficial de uma pastilha, g/cm^2
 $D[4,3]$, $D[3,2]$, $D[2,1]$, $D[1,0]$ – Momentos ou diâmetros médios de volume, área, comprimento e número, μm
 d_C – Diâmetro crítico da molécula, Å
 d_k – Diâmetro cinético ou de van der Waals, Å
 d_{poro} – Diâmetro médio de poros, Å
 d_{100} , d_{110} , d_{200} , d_{210} – Planos h,k,l de difração, adimensional
 E_a – Energia de ativação, kcal/mol
 f – Fator de padronização de solução, adimensional
 F – Teste estatístico de Snedecor
 f_B , f_{BH^+} – Coeficientes de atividade das formas ácida e básica de Brønsted, respectivamente
 f_A , f_{AB} – Coeficientes de atividade das formas ácida e básica de Lewis, respectivamente
 H_0 – Função de Hammett
 I_B , I_L – Coeficiente de extinção molar de Brønsted e de Lewis, $\text{cm } \mu\text{mol}^{-1}$
 k – Constante de velocidade específica, h^{-1}
 K' – Constante de Henry, L/g
 K_F – Constante de Freundlich, $(\text{mmol/g})(\text{mmol/L})^{1/n}$
 K_L – Constante de Langmuir, L/mmol

- m – Massa de adsorvente, g
- M – Concentração da solução de n-butilamina, mol/L
- M – Metal
- M-O-O-R – Representação de uma espécie tipo peroxometal
- n – Parâmetro de heterogeneidade superficial, adimensional
- PC – Valor da variável no ponto central em um planejamento fatorial
- PE – Ponto de ebulição, °C
- PI – Potencial de ionização, mV
- PV – Pressão de vapor, Pa
- Q_{cat} , x_2 – Quantidade de catalisador, g/L
- q_m – Quantidade máxima adsorvida ou capacidade máxima de adsorção, mmol/g
- q_s – Quantidade adsorvida aparente, mmol/g
- R – Constante universal dos gases ideais, J/mol K
- r_A – Taxa ou velocidade de reação
- ROA, x_1 – Razão molar antraceno/oxidante, adimensional
- S_{BET} – Área superficial específica pelo método BET, m²/g
- SELET % – Seletividade, %
- T – Temperatura absoluta, °C
- T – Temperatura absoluta, K
- TOF – Frequência de rotação de reação, h⁻¹
- t_R – Tempo médio de retenção em análise por cromatografia gasosa ou líquida, min
- V – Volume total em análise titulométrica, mL
- VC – Valor codificado de uma variável em um planejamento fatorial
- V_{mol} – Volume molecular, cm³/mol
- V_{poro} – Volume específico de poros, cm³/g
- VR – Valor real de uma variável em um planejamento fatorial
- W – Massa de solução, g
- WM – Peso molecular, g/mol
- Wt – Espessura da parede de poros, nm
- XPS – Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X
- \bar{x} – Média amostral
- Y_1 – Resposta experimental tipo Conversão % em um planejamento fatorial, %
- Y_2 – Resposta experimental tipo Seletividade % em um planejamento fatorial, %
- ΔH_{ads} – Calor de adsorção, kcal/mol

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AIISO – Alcóxido metálico tipo triisopropóxido de alumínio
- Al-MCM-41 – Material mesoporoso MCM-41 contendo alumínio
- AIPO – Aluminofosfato
- Ant – Antraceno
- ATR – Reflectância atenuada total
- B – Brönsted
- BE* – Energia de ligação
- Benz – Benzeno
- CHA – Ciclohexilamina
- CMC – Concentração micelar crítica
- EDX – Energia dispersiva de raios-X
- EPA – Agência de proteção ambiental americana
- EtOH – Etanol
- FID – Detector de ionização por chama
- FTIR – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
- GC – Cromatografia ou cromatógrafo gasoso
- H-MCM-41 – Material mesoporoso MCM-41 na forma ácida
- HMS – Sílica mesoporosa hexagonal
- HPLC – Cromatografia líquida de alta eficiência
- $h\nu$ – Energia do fóton
- I – Precursor inorgânico
- IBP – Instituto Brasileiro de Petróleo
- IR – Infravermelho
- ICP-OES – Espectroscopia de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado
- IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada
- L – Lewis
- LCT – Mecanismo de estruturação de material MCM-41 tipo cristal líquido
- LS – Espalhamento de luz
- MeOH – Metanol
- MCM – Material de composição Mobil

- MCM-41 – Material da família M41S, com arranjo hexagonal
- MCM-48 – Material da família M41S, com arranjo cúbico
- MCM-50 – Material da família M41S, com arranjo lamelar
- MS – Espectrômetro ou espectrometria de massa
- MSR – Metodologia de superfície de respostas
- M41S – Família de materiais mesoporosos de sílica com diâmetros entre 2 e 10 nm
- nBA – n-butilamina
- Np – Naftaleno
- PAH – Hidrocarboneto poliaromático
- Py – Pireno
- PY – Piridina
- S – Surfactante
- SEM – Microscopia eletrônica de varredura
- TBHP – Terc-butilhidroperóxido
- TEOS – Alcóxido metálico tipo tetraetóxido de silício
- TG/DTG – Análise térmica termogravimétrica e respectiva derivada da curva TG
- THF – Tetrahidrofurano
- Ti-HMS – Material HMS contendo titânio
- TiIPO – Alcóxido metálico tipo tetraisopropóxido de titânio
- Ti-MCM-41 – Material MCM-41 contendo titânio
- TOF* – Frequência de rotação de reação, h⁻¹
- TPD-NH₃ – Acidez por dessorção a temperatura programada de amônia
- UV-Vis – Espectroscopia no ultravioleta-visível
- XPS – Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X
- XRD – Difração de raios-X
- X – Ânion haleto
- Y – Tipo de zeólita

SUMÁRIO

RESUMO	vi
ABSTRACT.....	vii
LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	xii
LISTA DE SÍMBOLOS.....	xiv
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	xvii
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2: ASPECTOS DE REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 Os Materiais Mesoporosos M41S.....	6
2.2 Fatores que Influenciam a Síntese de Materiais Mesoporos.....	10
2.2.1 Materiais Mesoporosos Modificados.....	11
2.2.1.1 <i>Aluminossilicatos Mesoporosos.....</i>	12
2.2.1.2 <i>Titanossilicatos Mesoporosos.....</i>	13
2.2.1.3 <i>Outros Metalossilicatos Mesoporosos.....</i>	13
2.3 Aplicações dos Materiais Mesoporosos em Catálise Ácida.....	14
2.4 Aplicações Catalíticas dos Materiais Mesoporosos em Catálise Redox.....	16
2.5 Oxidação Catalítica de Hidrocarbonetos Aromáticos.....	17
2.6 Adsorção de Hidrocarbonetos em Material Mesoporoso.....	20
2.7 Aspectos da Catálise Heterogênea em Reações com Compostos Orgânicos.....	22
2.7.1 Considerações Especiais para a Catálise Heterogênea em Fase Líquida.....	23
2.7.1.1 <i>Aparatos de Reação.....</i>	23
2.7.1.2 <i>Efeitos da Quantidade de Catalisador e da Temperatura.....</i>	24
2.7.1.3 <i>Efeito da Natureza do Solvente.....</i>	24
2.7.1.4 <i>Envenenamento do Catalisador.....</i>	24
2.8 Aspectos da Química e Reatividade dos Hidrocarbonetos Poliaromáticos.....	25
2.8.1 Classificação e Aspectos de Reatividade dos Hidrocarbonetos Poliaromáticos...	27
2.8.2 Carcinogenicidade e Mutagenicidade dos Hidrocarbonetos Poliaromáticos.....	28

CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1 Reagentes	30
3.2 Síntese das Amostras Mesoporosas	30
3.2.1 Procedimento A - Síntese dos Materiais Mesoporosos S ⁺ T.....	30
3.2.2 Procedimento B - Síntese do Material Mesoporoso S ⁰ T ⁰	31
3.3 Caracterização Química e Física dos Materiais Mesoporosos	33
3.3.1 Análise Química via Espectroscopia de Emissão Ótica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES).....	33
3.3.2 Análise Química por Energia Dispersiva de Raios-X (EDX).....	34
3.3.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (ATR-FTIR)....	34
3.3.4 Difração de Raios-X (XRD).....	35
3.3.5 Análise Térmica (TG/DTG).....	36
3.3.6 Caracterização Textural: Isotermas de Adsorção de N ₂ a 77 K e Distribuição de Tamanho de Poros.....	37
3.3.7 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS).....	38
3.3.8 Análise do Tamanho de Partículas por Espalhamento de Luz (LS).....	39
3.3.9 Estudos de Avaliação da Acidez Superficial.....	40
3.3.9.1 <i>Acidez por Titulometria com Indicadores de Hammet</i>	40
3.3.9.2 <i>Acidez por Termodesorção de Base Adsorvida</i>	41
3.3.9.3 <i>Acidez por Dessorção a Temperatura Programada de Amônia (TPD-NH₃)</i>	41
3.3.9.4 <i>Acidez por Adsorção de Piridina acoplada a espectroscopia FTIR</i>	42
3.4 Estudos Catalíticos	43
3.4.1 Ensaio Catalítico Típico.....	43
3.4.2 Análise das Concentrações dos Reagentes e Produtos da Reação Catalítica.....	44
3.5 Estudos Adsorptivos	44
3.5.1 Ensaio Adsorptivo Típico.....	44
3.5.2 Análise das Concentrações dos Hidrocarbonetos poliaromáticos.....	45

CAPÍTULO 4: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS MESOPOROSOS DE Al e Ti.....	46
4.1 Síntese dos Materiais Mesoporosos H-MCM-41, Al-MCM-41, Ti-MCM-41 e Ti-HMS.....	47
4.2 Caracterização dos Materiais Mesoporosos.....	48
4.2.1 Análise Química Espectroscopia de Emissão Ótica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) e por Energia Dispersiva de raios-X (EDX).....	48
4.2.2 Difração de Raios-X (XRD).....	51
4.2.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	53
4.2.4 Análise Térmica (TG/DTG).....	54
4.2.5 Isotermas de Adsorção de N ₂ a 77 K e Distribuição de Tamanho de Poros.....	56
4.2.6 Análise do Tamanho de Partículas por Espalhamento de Luz (LS).....	59
4.2.7 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS).....	61
4.3. Caracterização da Acidez Superficial.....	63
4.3.1. Acidez por Titulometria com Indicadores de Hammet.....	63
4.3.2 Acidez por Termodesorção de Base (ciclohexilamina) Adsorvida.....	65
4.3.3 Acidez por Dessorção à Temperatura Programada de Amônia (TPD-NH ₃).....	67
4.3.4 Acidez por Adsorção de Piridina Acoplada a Espectroscopia no Infravermelho..	69
CAPÍTULO 5: ESTUDOS CATALÍTICOS E DE OTIMIZAÇÃO DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO EM FASE LÍQUIDA DO ANTRACENO SOBRE MATERIAIS MESOPOROSOS	73
5.1 Caracterização dos Produtos e Reagentes e Considerações Mecanísticas.....	74
5.2 Efeito das Variáveis Reacionais.....	76
5.2.1 Efeito das Propriedades Texturais e Ácidas do Catalisador.....	76
5.2.2 Efeito da Natureza do Oxidante.....	79
5.2.3 Efeito do Solvente.....	81
5.2.4 Efeito da Lixiviação do Catalisador.....	83
5.2.5 Efeito da Regenerabilidade.....	84
5.3. Estudos Cinéticos.....	85
5.3.1 Influência da Concentração Inicial de Antraceno.....	86
5.3.2 Influência da Quantidade de Catalisador.....	87
5.3.3 Influência da Temperatura.....	87

5.3.4 Determinação de Parâmetros Cinéticos.....	88
5.4 Estudos de Modelagem e Otimização da reação de Oxidação em Fase Líquida do Antraceno sobre o Catalisador Mesoporoso Ti-HMS(30).....	91
5.4.1 Terminologia Básica Adotada e a Matriz de Experiências.....	92
5.4.2 Métodos Estatísticos de Tratamento dos Dados.....	92
5.4.3 Planejamento Estatístico e Resultados Experimentais.....	93
5.4.3.1 <i>Análise dos Modelos Propostos e Otimização da Reação Usando a Metodologia de Superfície de Respostas (MSR).....</i>	<i>98</i>
CAPÍTULO 6: ESTUDOS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO EM FASE LÍQUIDA DE HIDROCARBONETOS POLIAROMÁTICOS.....	105
6.1 Considerações Gerais sobre a Adsorção em Fase Líquida.....	106
6.2 Considerações Experimentais Sobre os Estudos de Equilíbrio de Adsorção de PAHs nos Materiais Mesoporosos Sintetizados H-MCM-41, Al-MCM-41(10) e Al-MCM-41(30).....	108
6.3 Modelagem do Equilíbrio de Adsorção de PAHs nos Materiais Mesoporosos Sintetizados H-MCM-41, Al-MCM-41(10) e Al-MCM-41(30).....	109
CAPÍTULO 7: CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	123
7.1 Conclusões.....	124
7.2 Sugestões para Trabalhos Futuros.....	128
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	131
APÊNDICES.....	155
A. Estratégias de Síntese para Obtenção de Materiais Mesoporosos.....	157
B. Remoção de Naftaleno em Querosene de Aviação Usando Zeólita Y e Adsorventes Mesoporosos Tipo MCM-41.....	162
ANEXOS.....	172
Anexo I: Curvas de calibração para a análise química via espectroscopia de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado dos teores dos metais: Si, Al e Ti.....	173

Anexo II: Curvas de calibração para a análise por HPLC dos padrões de antraceno e 9,10-antraquinona usados nos testes catalíticos de oxidação em fase líquida sobre os catalisadores mesoporosos.....	174
Anexo III: Dados de entrada e análise estatística em um planejamento fatorial composto tipo estrela para otimização da reação de oxidação em fase líquida do antraceno.....	175
Anexo IV: Curvas de calibração para a análise por HPLC dos padrões de hidrocarbonetos poliaromáticos usados nos estudos de adsorção em fase líquida sobre adsorventes mesoporosos.....	177
Anexo V: Dados de equilíbrio de adsorção para os sistemas PAHs/H-MCM-41, segundo a isoterma de Langmuir.....	178
Anexo VI: Dados de equilíbrio de adsorção para os sistemas PAHs/Al-MCM-41(30), segundo a isoterma de Langmuir.....	179
Anexo VII: Dados de equilíbrio de adsorção para os sistemas PAHs/Al-MCM-41(10), segundo a isoterma de Langmuir.....	180
Anexo VIII: Dados de equilíbrio de adsorção para os sistemas PAHs/H-MCM-41, segundo a isoterma de Freundlich.....	181
Anexo IX: Dados de equilíbrio de adsorção para os sistemas PAHs/Al-MCM-41(30), segundo a isoterma de Freundlich.....	182
Anexo X: Dados de equilíbrio de adsorção para os sistemas PAHs/Al-MCM-41(10), segundo a isoterma de Freundlich.....	183
Anexo XI: Dados de equilíbrio de adsorção para os sistemas PAHs/H-MCM-41, segundo a isoterma de Sips.....	184
Anexo XII: Dados de equilíbrio de adsorção para os sistemas PAHs/Al-MCM-41(30), segundo a isoterma de Sips.....	185
Anexo XIII: Dados de equilíbrio de adsorção para os sistemas PAHs/Al-MCM-41(10), segundo a isoterma de Sips.....	186
Anexo XIV: Dados para estimativa dos calores de adsorção nos sistemas PAHs/Materiais Mesoporosos: H-MCM-41, Al-MCM-41(10) e Al-MCM-41(30), segundo a isoterma de Langmuir.....	187

INTRODUÇÃO

De acordo com a classificação IUPAC os materiais porosos podem ser classificados em três grupos¹: materiais microporosos, com diâmetros de poros inferiores a 20 Å; materiais mesoporosos, com diâmetros variando entre 20 e 500 Å e materiais macroporosos, com dimensões superiores a 500 Å. Os materiais microporosos abrangem na sua maioria as espécies cristalinas formadas a partir da sílica amorfa e diferentes géis inorgânicos, se destacando nesta classe as zeólitas (aluminossilicatos) e os AlPOs (aluminofosfatos). O interesse econômico nestes materiais, especialmente as zeólitas, se justifica pela uniformidade na distribuição de microporos e pelas características ácidas de sua estrutura, o que determina o uso generalizado destes materiais como adsorventes e catalisadores em setores industriais importantes como os de refino do petróleo, petroquímica, biotecnologia e química fina.

Em adição ao desenvolvimento tecnológico suscitado nas últimas décadas, considerações econômicas e ambientais têm guiado e produzido a reformulação de processos industriais no sentido de evitar o uso de materiais perigosos e a geração de resíduos tóxicos. Outra importante consideração envolve a execução de processos de separação e reações com substratos orgânicos de alto peso molecular, o que, particularmente, pode se constituir em um problema nos casos de processamento do petróleo pesado e de certas sínteses em química fina. Esta tem sido uma severa restrição ao uso das zeólitas, pois para alguns processos industriais as limitações difusionais decorrentes são muito grandes. Em ambos os contextos é evidente que o uso de catalisadores heterogêneos especificamente desenhados pode se constituir como alternativa interessante ao desenvolvimento de novos processos e produtos. Neste sentido muitas pesquisas estão sendo desenvolvidas visando a preparação de zeólitas com maiores aberturas de poros^{2,3} e a obtenção direta de materiais com tamanho de poros na faixa dos mesoporos⁴.

Materiais mesoporosos da família M41S, descobertos por pesquisadores da Mobil Oil Corporation⁵ no início da década de 90, se mostram como fontes promissoras de preparação de adsorventes e catalisadores na região dos mesoporos, haja visto o número cada vez crescente de publicações científicas e patentes relacionadas a possíveis aplicações industriais destes materiais. Entre os membros da família M41S, a espécie mais amplamente investigada é a estrutura designada de MCM-41. Este tipo de material apresenta diâmetro de poros entre 2 e 10 nm, boa estabilidade térmica e altos valores de área específica e volume de poros. A dopagem da estrutura MCM-41 com outros elementos químicos (por ex. Al, Ti, V, Ni, Zr e Fe) permite obter sólidos cristalinos com elevadas propriedades ácidas ou redox para

aplicações em processos catalíticos industriais. Materiais MCM-41 tem grande potencial de aplicação como adsorvente no tratamento de efluentes industriais contaminados por pigmentos, pesticidas e outras moléculas orgânicas volumosas, na purificação de correntes industriais em processos petroquímicos de refino, em reações de craqueamento e isomerização, e na síntese de moléculas de maior valor agregado.

Com base no exposto e considerando as perspectivas futuras de aplicação dos materiais mesoporosos em processos químicos, pretende-se neste trabalho realizar a síntese de sólidos mesoporosos tipo MCM-41, tanto na sua forma ácida, como dopados com diferentes quantidades de metais como o alumínio e o titânio, e, posteriormente avaliar as suas atividades adsorptivas e catalíticas em sistemas químicos contendo hidrocarbonetos poliaromáticos (PAHs).

No desenvolvimento geral do trabalho, as metas a serem atingidas envolvem:

1. **Realizar** modificações nas condições de síntese de um método sol-gel já proposto na literatura por Aguado et al.⁶, de forma a obter sólidos mesoporosos dopados com alumínio e titânio com melhores características texturais e ácidas. A síntese por esta metodologia deve, em perspectiva, permitir a produção de quantidades apreciáveis de materiais mesoporosos em condições e rendimentos próximos ao da prática industrial.
2. **Desenvolver** estudos de avaliação da atividade catalítica dos materiais mesoporosos de alumínio e titânio na reação de oxidação em fase líquida do antraceno para produção de 9,10-antraquinona. Serão investigadas as influências de variáveis como temperatura, concentração de PAH, natureza e quantidade do catalisador sobre o comportamento catalítico. A quinona gerada tem importância industrial garantida na produção de diversos pigmentos comerciais, na catálise homogênea em processos de isomerização com óleos vegetais, na eletrodeposição do níquel, na proteção de sementes e grãos, na obtenção de aditivos estabilizantes, etc.
3. **Estabelecer** modelagem e otimização para a oxidação catalítica em fase líquida do antraceno sobre sólidos mesoporosos a partir de uma metodologia de planejamento fatorial de experimentos. Serão investigadas a influência das quantidades do substrato aromático, catalisador e oxidante sobre a conversão e a seletividade reacional. Desta forma será possível transformar em base economicamente viável, o antraceno, perigoso poluente químico, em 9,10-antraquinona, produto com reconhecido valor comercial.

4. **Avaliar** as propriedades adsorptivas dos sólidos ácidos dopados com alumínio nos processos de remoção, em fase líquida, de moléculas poliaromáticas (PAHs) como naftaleno, antraceno e pireno. Serão investigadas as influências das quantidades de alumínio e da temperatura sobre o fenômeno adsorptivo. Na prática, os dados fundamentais da adsorção sobre sólidos mesoporosos MCM-41 podem configurar a relevante aplicação destes materiais em processos de separação, descontaminação e tratamento de correntes ou resíduos industriais.

Desta forma acreditamos que este trabalho se justifica e se destaca pelos aspectos de estudo e desenvolvimento de tecnologias economicamente viáveis de obtenção de materiais inorgânicos porosos com reconhecida aplicabilidade industrial (adsorção ou catálise), contribuindo para que se estabeleça um nível de competitividade com empresas multinacionais, em especial, nos setores de química fina e de processos petroquímicos. Particularmente, mesmo que transcorrendo de forma lenta, esta alternativa de pesquisa e desenvolvimento, apresenta-se como uma forma considerável de aperfeiçoamento e capacitação da indústria nacional.

Esta tese é constituída de três partes distintas, na primeira é feita uma exposição dos aspectos teóricos que motivaram a realização deste trabalho (capítulo I), bem como dos objetivos a serem atingidos, resultados e aplicações esperadas. A segunda parte abrange cinco capítulos principais: no segundo capítulo é feita uma revisão da literatura correspondente aos fundamentos de síntese e modificação dos materiais mesoporosos MCM-41, bem como das particularidades envolvendo a catálise heterogênea (ácida e redox) e a química e reatividade dos hidrocarbonetos poliaromáticos (PAHs), moléculas de interesse do trabalho. No capítulo III estão relacionadas às técnicas experimentais e as diferentes metodologias analíticas empregadas ao longo do conjunto de ensaios efetuados. Nos capítulos IV a VI são apresentados e discutidos os principais resultados obtidos durante todo o desenvolvimento experimental, correspondendo, respectivamente, aos estudos de síntese e caracterização das amostras mesoporosas sintetizadas, caracterização da acidez superficial e as avaliações das atividades catalíticas e adsorptivas destes materiais porosos. Finalizando, estão apresentadas as conclusões do trabalho (capítulo VII), além das referências bibliográficas, apêndices e anexos, que permitem compreender melhor o teor deste documento científico.

2 ASPECTOS DE REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Os Materiais Mesoporosos M41S

Uma das mais importantes descobertas no campo da síntese de materiais mesoporosos foi reportada em 1992, quando pesquisadores da companhia Mobil realizaram pioneiramente em laboratório a síntese de silicato e aluminossilicatos de natureza mesoporosa usando moléculas surfactantes como agentes direcionadores estruturais. A síntese relatada por Kresge et al.⁵ envolvia a mistura da alumina (Catapal B) com um mistura de cloreto e hidróxido de cetiltrimetilamônio, silicato de tetrametilamônio e sílica precipitada HiSil. A reação foi conduzida em reator autotérmico a 150 °C durante 48 h. Após calcinação, foram obtidos cristais mesoporosos com diâmetro de 40 Å e área superficial BET superior a 1000 m²/g. Os materiais sintetizados segundo a metodologia hidrotérmica descrita acima, e também sob uma metodologia sol-gel, constituem a família de materiais conhecida como M41S. Os materiais M41S apresentam-se em três formas principais: uma fase lamelar, instável, denominada de MCM-50, uma cúbica designada de MCM-48 e outra hexagonal, denominada de MCM-41. A figura 2.1 apresenta de forma esquemática as diferentes estruturas dos materiais M41S.

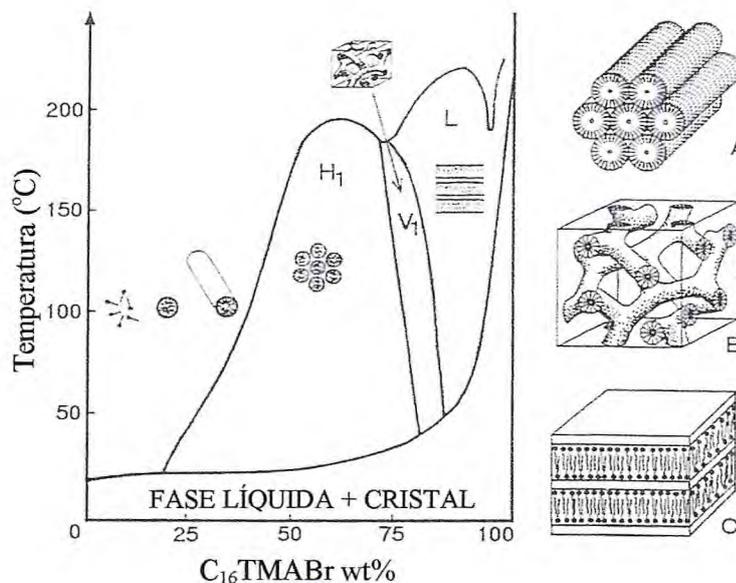


Figura 2.1 - Estruturas mais comuns dos materiais M41S: i) diagrama de fases do surfactante brometo hexadeciltrimetilamônio (C₁₆TMABr) em água, ii) formas cristalinas: A – hexagonal (H₁), B – cúbica (V₁) e C – lamelar (L).

Segundo Sayari⁷, estas fases se formam progressivamente através de um fenômeno de auto-associação no meio micelar. No caso das fases MCM-48 e MCM-41, a eliminação da fase orgânica surfactante produz uma configuração ou esqueleto mesoporoso, com superfície específica superior a 700 m²/g e canais mesoporosos regulares com dimensões variando entre 15 e 100 Å^{8,9}. Em consequência de sua natureza mais estável os materiais tipo MCM-41 são os mais estudados, apresentando um sistema de canais unidimensionais, cujo tamanho de poros se pode modelar com relativa facilidade. As três formas mais comuns de modelagem envolvem: modificações do comprimento da cadeia hidrocarbônica do surfactante¹⁰, o uso de agentes auxiliares expansores solúveis nas regiões hidrofóbicas da micela surfactante¹¹, como por exemplo, o trimetilbenzeno, e o envelhecimento da amostra no licor de síntese em diferentes períodos de tempo e de pH^{12,13}.

Diferentes mecanismos de síntese foram propostos na literatura para explicar a organização das mesofases surfactante/silicato. Beck et al.⁸ propuseram inicialmente um mecanismo de estruturação baseado na formação de cristais líquidos, “Liquid Crystal Templating” (LCT), no qual a estrutura é formada a partir da organização das espécies silicatos encapsuladas na fase cristal líquido das micelas surfactantes. Nesta configuração as micelas se apresentam como estruturas cilíndricas alargadas e a concentração dos agregados é um pouco superior a segunda Concentração Micelar Crítica (CMC2). A adição das espécies inorgânicas origina a nucleação e condensação em torno das micelas cilíndricas, mediante a interação com os grupos polares da molécula surfactante. A figura 2.2 apresenta de forma esquemática o mecanismo de formação dos cristais mesoporosos proposto por Beck.

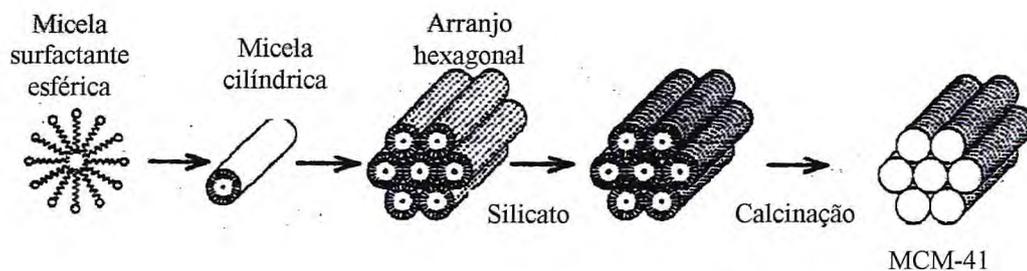


Figura 2.2 - Mecanismo LCT para a síntese de material MCM-41, segundo Beck et al.⁸

Davis et al.¹⁴, trabalhando com difração de raios-X (XRD), análise termogravimétrica e espectroscopia tipo NMR de Si²⁹ e de N¹⁴, propuseram que inicialmente se formam agregados micelares em forma de cilindros isolados, sobre os quais se depositam duas ou três camadas de silicato, as quais, logo em seguida, se organizam espontaneamente em uma

mesoestrutura hexagonal, característica dos materiais MCM-41. As altas temperaturas durante a calcinação e o aumento do tempo de síntese favorecem, posteriormente, a condensação dos grupos silanóis e a produção de uma estrutura mais estável. Cheng et al.^{15,16} comprovaram que, ao se trabalhar com tetraetilortosilicato como fonte de sílica, as concentrações de surfactante requeridas são iguais ou inferiores a primeira Concentração Micelar Crítica (CMC1), onde predominam as associações micelares esféricas. Finalmente, Steel et al.¹⁷ propuseram o mecanismo “LCT modificado”, o qual descreve a obtenção da estrutura mesoporosa baseado na dissolução inicial da fonte de sílica no meio de reação e subsequente formação da estrutura hexagonal dos surfactantes. Os ânions silicatos formam em seguida camadas paralelas às paredes das micelas cilíndricas e a mesofase hexagonal orgânica-inorgânica se forma pela condensação das camadas de silicato. Se a concentração de ânions é alta, a densificação impede o empacotamento e uma fase lamelar é produzida.

A elucidação final do mecanismo LCT foi dada por Stucky et al.¹⁸. Estes autores concluíram que a formação da estrutura mesoporosa se deve a uma nucleação cooperativa entre as espécies orgânicas e inorgânicas para formar uma rede de estruturas tridimensionais. Neste mecanismo a densidade de carga das espécies aniônicas determina a geometria da mesofase inicial (hexagonal, cúbica ou lamelar). As diversas etapas deste modelo envolvem: 1- interação entre as cadeias dos surfactantes e as espécies inorgânicas carregadas, com eventual troca dos grupamentos iônicos e associação dos silicatos à estrutura tensoativa, 2- nucleação e formação de agregados supramoleculares cujas conformações estruturais dependem das interações formadas entre eles e o meio reacional e 3- condensação das unidades silícicas até a formação da estrutura rígida. Segundo este modelo, as propriedades do sistema estão relacionadas à interação entre os pares orgânico-inorgânicos formados ao longo dos processos de interação e organização, não dependendo de um ordenamento micelar prévio. A figura 2.3 apresenta, de forma geral, o modelo de Stucky para explicar a formação da estrutura mesoporosa em materiais tipo M41S.

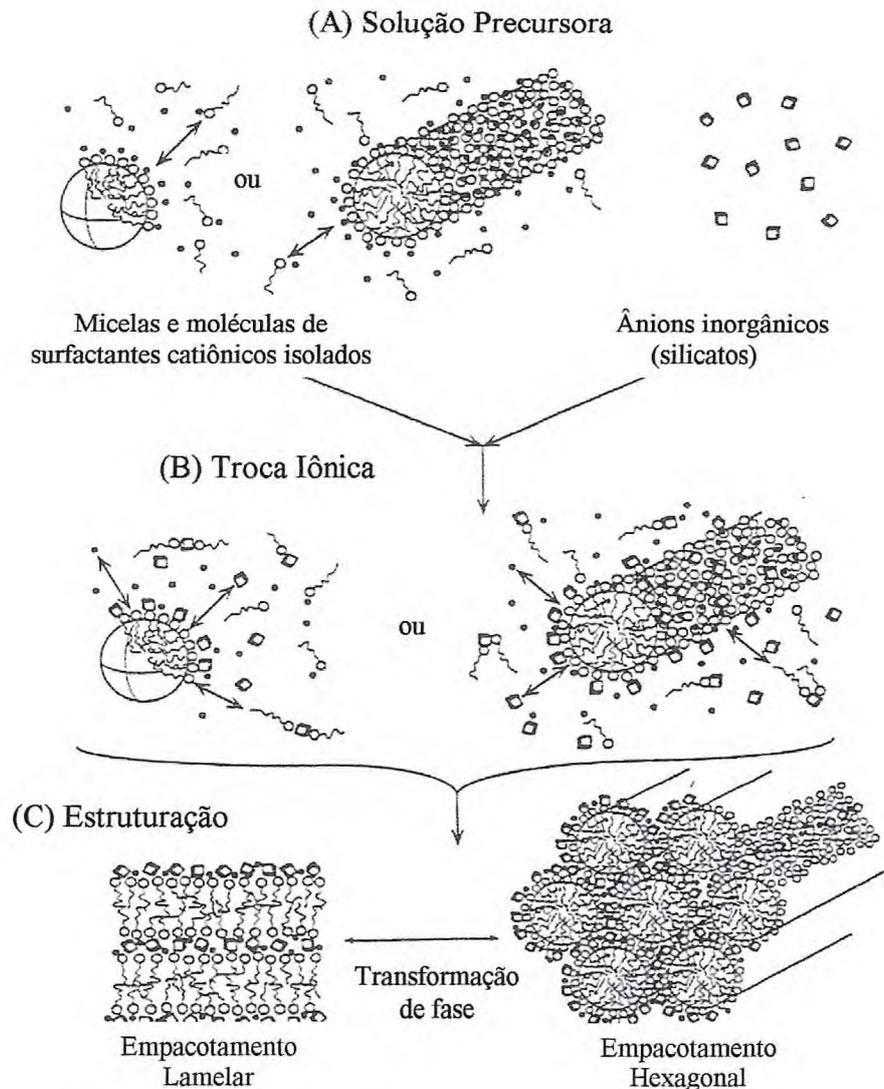


Figura 2.3 - Mecanismo de nucleação cooperativa para a síntese de material MCM-41 proposto por Stucky et al.¹⁸

Huo et al.¹⁹ baseados nos modelos de associação entre o grupo polar do surfactante (S) e a espécie precursora inorgânica (I) ou fonte de sílica, propuseram quatro rotas distintas de síntese que podem ser igualmente usadas na obtenção de materiais tipo MCM-41. Assim temos: um surfactante catiônico (S^+) pode interagir diretamente com os ânions silicato (I^-) em um mecanismo tipo $S^+ I^-$, e, analogamente, um surfactante aniônico (S^-) pode interagir com espécies inorgânicas positivas (I^+) em um mecanismo tipo $S^- I^+$. Duas outras rotas iônicas ocorrem com a participação de eletrólitos dotados de carga específica, geralmente haletos (X^-) ou íons de metais alcalinos (M^+) e são representadas pelas notações simbólicas: $S^+ X^- I^+$ e S^-

$M^+ I^-$. Estas vias de síntese são mais usadas na obtenção de óxidos e fosfatos mesoporosos de Zinco.

Posteriormente, Tanev e Pinnavaia^{20,21} relataram uma outra rota de síntese denominada de $S^0 I^0$ onde se empregam surfactantes neutros, geralmente aminas de cadeia longa. As interações para a formação da mesofase são do tipo pontes de hidrogênio e, em geral, são mais fracas que as interações eletrostáticas dos mecanismos diretos $S^+ I^-$ e $S^- I^+$. Os materiais obtidos são designados de HMS (*hexagonal mesoporous silica*) e possuem maiores espessuras de parede dos poros, que lhes conferem melhores propriedades catalíticas. A figura 2.4 apresenta o mecanismo geral de formação dos materiais MCM-41 em meio aminado.

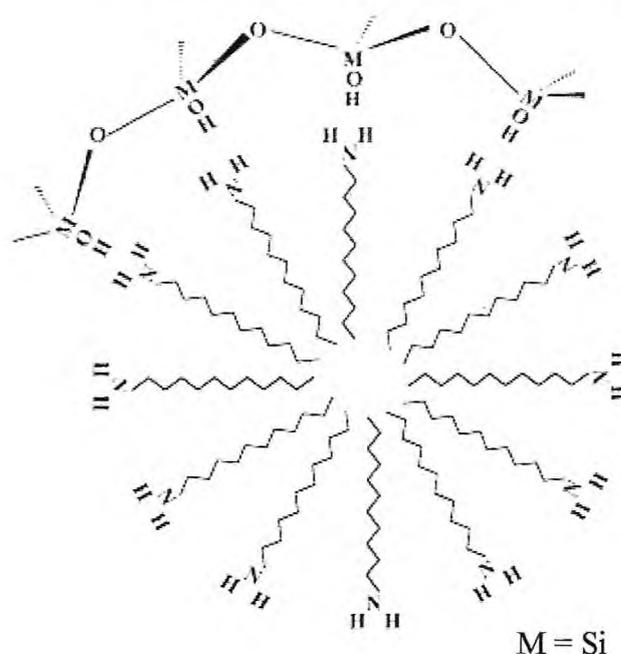


Figura 2.4 - Mecanismo $S^0 I^0$ para a síntese de material MCM-41, segundo Tanev et al.^{20,21}

A eliminação do surfactante (amina) para obtenção do sólido mesoporoso é conseguida por calcinação a 550° C ou por extração com solventes²².

2.2 Fatores que Influenciam a Síntese de Materiais Mesoporosos

A preparação de sólidos mesoporosos em geral envolve o uso de uma grande variedade de fatores físicos e químicos, destacando-se a influência de parâmetros como a fonte de sílica ou de outro metal que se deseja incorporar à composição, a temperatura de cristalização, o pH, o uso de co-solventes, a natureza do surfactante, a razão molar surfactante/sílica, etc. As principais fontes de sílicas empregadas incluem a sílica coloidal, a

silica precipitada, o cloreto de silício e os alcóxidos de silício. Dependendo das outras condições de síntese, a cristalização do material mesoporoso pode ocorrer em alguns segundos à temperatura ambiente^{23,24}. Na maioria dos casos a temperatura de cristalização varia entre 80 a 120° C. Em temperaturas inferiores a velocidade de condensação dos grupos silanóis é baixa e a agregação das moléculas é controlada pela natureza e intensidade das interações interiônicas. As condições de pH, por sua vez, podem variar entre extremamente ácidas, para neutras e até extremamente básicas. Ryoo e Kim²⁵ mostraram que é possível produzir MCM-41 com alto rendimento e elevada cristalinidade a 100 °C durante 24 h, com ajuste periódico do pH a 11 usando ácido acético. Diferentes surfactantes podem ser usados na obtenção de sólidos mesoporosos, embora preferencialmente para síntese hidrotérmica os haletos ou hidróxidos quaternários de amônio sejam os mais indicados. Surfactantes geminados produzem uma nova mesofase do tipo SBA-2, que se caracteriza por um empacotamento hexagonal denso de estruturas globulares de sílica e surfactante²⁶. Se as relações molares surfactante sílica são inferiores a 1, a formação da fase hexagonal é favorecida; por outro lado, valores intermediários entre 1,5 e 2,0 originam lamelas instáveis²⁷. Materiais mesoporosos preparados à temperatura ambiente e em presença de aminas (HMS)²⁸ e surfactantes não iônicos (MSU-n)²³ produzem uma estrutura contendo canais cilíndricos paralelos com propriedades distintas das espécies tipo MCM-41.

O uso de co-solventes polares como o metanol e a formamida permitem temperaturas de cristalização mais baixas, enquanto moléculas apolares como o trimetilbenzeno atuam aumentando o volume da região hidrofóbica da micela e produzindo células unitárias mais largas^{8,19}. Entre todos os parâmetros citados acima, o mais importante para a formulação de um material inorgânico mesoporoso, e adicionalmente à modulação de suas propriedades, é a variação do tamanho da cadeia hidrocarbônica dos surfactantes. Segundo Beck⁸, variando-se de 8 até 16 o número de carbonos em uma estrutura tipo brometo de alquiltrimetilamônio, pode se produzir materiais mesoporosos com diâmetro de poros na faixa de 16 a 40 Å.

2.2.1 Materiais Mesoporosos Modificados

A incorporação ou dopagem da estrutura zeolítica ou de materiais MCM-41 com outros elementos químicos é uma importante técnica para se obter sólidos com propriedades ácidas ou redox para eventuais aplicações catalíticas em processos industriais. A adição de alumínio²⁹⁻³² à estrutura mesoporosa produz, por exemplo, sólidos com boas perspectivas de emprego na catálise ácida, enquanto a dopagem com titânio^{33,34}, vanádio^{35,36}, cromo³⁷ e

zircônio^{38,39}, origina materiais mesoporosos com propriedades redox interessantes para processos de catálise ambiental ou de oxidação seletiva. Oportunamente, se destaca que na maioria dos casos a incorporação destes metais de transição ocorre a níveis relativamente baixos de concentração, a fim de se manter a estabilidade do material sintetizado. Não obstante tal condição, níveis altos de substituição isomórfica podem ser conseguidos alterando-se a rota de síntese ou via controle rígido do pH do meio reacional. Segundo Tuel⁴⁰, existem grandes diferenças entre a atividade catalítica das zeólitas convencionais e materiais mesoporosos com heteroátomos em sua composição. Estes últimos se comportam como uma mistura de óxidos mistos mesoporosos com propriedades físicas e químicas semelhantes aos óxidos puros. Outra diferença interessante diz respeito à localização dos sítios ácidos ativos nestas espécies, enquanto que na estrutura zeolítica estes sítios estão na superfície externa, nos sólidos mesoporosos uma grande proporção destes sítios se localiza no interior das paredes dos poros, e não são totalmente acessíveis. Materiais mesoporosos possuem ainda uma apreciável quantidade de grupos silanóis no interior dos poros, os quais formam pontes de hidrogênio com a água e reduzem a eficiência catalítica em meio aquoso⁴¹.

2.2.1.1 Aluminossilicatos Mesoporosos

A incorporação de alumínio na estrutura mesoporosa, bem como as propriedades físicas e estabilidades térmica e hidrotérmica dos sólidos obtidos, são bastante dependentes das condições de síntese. A substituição por alumínio cria defeitos de carga na estrutura neutra da sílica, os quais podem ser convertidos a centros ácidos. A natureza e força destes centros, bem como a quantidade de cátion trivalente adicionada determinam o potencial catalítico destes materiais para aplicações em vários processos de refino do petróleo.

Aluminossilicatos mesoporosos são preparados em condições hidrotérmicas tipicamente a 70-150 ° C durante 1 a 10 dias. Janicke et al⁴² relatam que triisopropóxido de alumínio é um precursor inorgânico muito mais eficiente que a alumina Catapal B comumente usada. Em presença deste alcóxido são preparadas amostras com razões Si/Al muito baixas (inferior a 16), com um elevado grau de coordenação tetraédrica do Al⁺³. A adição de alumínio na matriz de sílica produz uma dramática redução na intensidade do sinal em análises de XRD²⁹ e uma ampliação na distribuição dos tamanhos dos poros⁴³.

Materiais Al-MCM-41 apresentam ainda uma forte desaluminação durante a calcinação devido à hidrólise do alumínio estrutural por ação do vapor d'água produzido durante a combustão do surfactante. A introdução de N₂ durante o tratamento térmico reduz

essa perda de alumínio estrutural²⁹. Nenhuma segregação de metal é observada quando aluminato de sódio é usado como fonte de alumínio para razões Si/Al entre 2,5 a 60⁴⁴. Para materiais tipo Al-HMS a calcinação também produz perda de alumínio e colapso da estrutura. Neste caso, a extração da amina com uma mistura de etanol/NH₄Cl é suficiente para garantir a mesoporosidade estrutural, mesmo após calcinação a 550 °C em ar⁴⁵. Estudos de estabilidade térmica e hidrotérmica destes materiais em vapor d'água por 3 h a 550-850 °C mostram pequenas perdas de alumínio que, entretanto, não alteram significativamente a cristalinidade e a estrutura dos poros.

2.2.1.2 Titanossilicatos Mesoporosos

O primeiro silicato mesoporoso de titânio relacionado na literatura foi preparado por Kresge et al.⁴⁶ em 1993. A partir daí diversos grupos de pesquisa têm trabalhado extensivamente na preparação destes materiais com diferentes razões Si/Ti. Corma et al.⁴⁷ sintetizaram diferentes amostras de Ti-MCM-41 em condições hidrotérmicas a 140 °C durante 28 h e em meio alcalino. Adicionalmente, materiais tipo Ti-HMS e Ti-MSU-1 foram preparados por Reddy et al.⁴⁸, Gontier et al.⁴⁹ e Bagshaw et al.²³. As principais fontes de titânio usadas nas preparações são o acetilacetonato de titânio, o tetraisopropilortotitanato e o tetraetóxido de titânio. A análise por difração de raios-X mostra um pico principal a $2\theta \approx 3^\circ$ correspondente ao plano (100) de Müller, acompanhado de fracas intensidades a (110), (210) e (220) para 2θ entre 4 e 7°. Materiais Ti-HMS apresentam somente o pico de difração (100) e conseqüentemente um menor ordenamento dos canais unidimensionais. Espectroscopias no ultravioleta-vísivel (UV-Vis)^{50,51} e fotoeletrônica de raios-X (XPS)^{51,52} são comumente utilizadas para confirmar e quantificar a coordenação do titânio (TiO₄) à estrutura MCM-41. A incorporação do titânio mantém a neutralidade da estrutura mesoporosa, conferindo a estes materiais características específicas a certas reações de oxidação.

2.2.1.3 Outros Metalossilicatos Mesoporosos

Outros elementos bastante usados para incorporação à estrutura mesoporosa são o vanádio, o cromo e o zircônio. Entre eles os vanadossilicatos são os mais extensivamente preparados, principalmente por sua atividade catalítica frente às reações de oxidação usando hidroperóxidos orgânicos e H₂O₂ como oxidantes. Zeólitas e materiais mesoporosos dopados com vanádio são bons catalisadores para reações de hidroxilação de aromáticos^{53,54}, oxidação

de aminas⁵⁵ e oxidação seletiva de alquil-aromáticos⁵⁶. Reddy et al.⁵⁷ sintetizaram amostras de V-MCM-41 com incorporação de até 80 % do conteúdo original de vanádio. Gontier e Tuel⁵⁸, por sua vez, obtiveram amostras de V-HMS em diferentes relações Si/V à temperatura ambiente e usando dodecilamina como surfactante. Os sólidos obtidos apresentaram elevada área superficial e diâmetros de poros superiores a 25 Å. Semelhante ao titânio, a coordenação do vanádio no material mesoporoso é frequentemente estudada por espectroscopia UV-Vis. Os espectros, em geral, assinalam uma banda típica a 265 nm, característica do íon V⁵⁺ em coordenação tetraédrica^{53,59}. Materiais como cromossilicatos, ferrossilicatos, galoaluminossilicatos e manganossilicatos apresentam apenas estabilidade limitada. Por outro lado é crescente o número de trabalhos relacionados à preparação de materiais tipo Zr-MCM-41 e Zr-HMS, os quais apresentam-se como catalisadores interessantes para reações de oxidação usando peróxido de hidrogênio e terc-butilhidroperóxido. Em processos de oxidação de amina a atividade catalítica e seletividade têm-se mostrado equivalentes aos derivados análogos de titânio⁶⁰. Recentemente, Zr-MCM-41 foi usado como suporte catalítico em reações de redução de NO⁶¹ e de hidrogenação de aromáticos⁶².

2.3 Aplicações dos Materiais Mesoporosos em Catálise Ácida

Sítios ácidos podem ser gerados em silicatos mesoporosos pela substituição isomórfica de cátions trivalentes como Al ou B ou por adição de espécies ácidas específicas como heteropoliácidos. Um extensivo número de aplicações patenteadas é atribuído a pesquisadores da Mobil Oil Corporation onde materiais mesoporosos são empregados em processos de alquilação de aromáticos⁶³, hidrocraqueamento⁶⁴, reações de metais em óleos básicos⁶⁵, produção de etilbenzeno⁶⁶, oligomerização⁶⁷, etc. Catalisadores de Al-MCM-41 misturados com Al₂O₃ foram testados com sucesso no craqueamento de nafta leve a 540° C e 3 atm⁶⁸. Para a mesma conversão, o material mesoporoso foi mais seletivo a olefina C₅ (74%) que uma zeólita tipo ZSM-5 (54%). Degnan et al.⁶⁹ reportaram que combinações de Al-MCM-41 e zeólita USY produzem um aumento da atividade catalítica dos catalisadores de Ni e W em processo de hidrocraqueamento e redução na produção de gases leves. Armengol et al.⁷⁰ usaram H/Al-MCM-41 com êxito na alquilação de 2,4-di-terc-butilfenol com álcool cinamílico. A mesma reação não ocorre em presença de zeólita HY. Conversões de 90 % para a reação de condensação em meio aquoso de benzaldeído com cianoacetato foram obtidas por Kloetstra et al.⁷¹ usando catalisadores de Cs e Na-MCM-41 produzidos por troca iônica a

partir de um material Al-MCM-41. Segundo o mesmo mecanismo, chalconas podem ser obtidas e posteriormente rearranjadas a flavonas com regio-seletividade superior a 98 %.

Mokaya e Jones⁷² sintetizaram aluminossilicatos mesoporosos empregando aminas como gabarito (Si/Al = 5, 10, 20 e 40), e compararam a eficiência catalítica destes materiais frente a zeólitas HY e USY, usando como reação modelo o craqueamento do cumeno. Os resultados mostraram uma maior intensidade dos centros ácidos de Brønsted e atividade catalítica superior à da zeólita HY e próxima à dos materiais tipo Al-MCM-41 obtidos pelo método hidrotérmico. As amostras apresentaram ainda uma maior estabilidade a fenômenos de desativação. Na mesma linha de pesquisa, Jana et al.⁷³ testaram a atividade catalítica de amostras de Al-MCM-41 obtidas por diferentes métodos de síntese. Os resultados obtidos mostram que os catalisadores preparados por impregnação, sol-gel e troca iônica se mostraram mais eficientes frente às reações de craqueamento do cumeno e desidratação do isopropanol que os sólidos convencionais obtidos pelo método hidrotérmico.

Selvaraj et al.⁷⁴ obtiveram em laboratório materiais tipo Zn e Al-MCM-41. O catalisador de Zn-MCM-41 mostrou-se mais efetivo na produção de p-cimeno a partir da reação de isopropilação do tolueno. Sun et al.⁷⁵ estudaram o uso de ZrO₂ suportado em MCM-41 como catalisador de craqueamento do cumeno e do triisopropilbenzeno e encontraram para esta espécie uma atividade comparável a do catalisador de óxido de zircônia sulfatado, aliado a menores taxas de desativação. Ghanbari-Siahkali et al.⁷⁶ encontraram que heteropoliácidos como H₃PW₁₂O₄₀ sobre material MCM-41 produzem catalisadores efetivos para o craqueamento do 1,3,5-triisopropilbenzeno. As maiores conversões foram obtidas para uma deposição de até 23% do ácido. A alta dispersão do poliácido e a sua forte interação com a estrutura MCM-41 assumem papel determinante no aumento da atividade catalítica. Estes mesmos catalisadores (33 % de carga) são também espécies eficientes em reações de esterificação⁷⁷.

Hu et al.⁷⁸ usaram material tipo AlCl₃/MCM-41 ($d_{\text{poro}} = 33,4 \text{ \AA}$) na alquilação de benzeno com olefinas lineares de diferentes tamanhos de cadeia (C₆ a C₁₆). Os maiores rendimentos em produtos monossustituídos foram obtidos para as cadeias carbônicas menores. Quando octeno-1 é usado como agente alquilante a seletividade para o monoalquilado aumenta com o decréscimo do diâmetro de poro do catalisador. Taguchi et al.⁷⁹ relatam o enorme potencial catalítico de materiais mesoporosos impregnados com Al, Ga e Fe em reações de Friedel-Crafts de fenol, benzeno e heptanal. A acetalização é outra importante reação favorecida pela força moderada dos centros ácidos dos materiais mesoporosos. Esta reação é fundamental na proteção de grupos carbonílicos em sínteses orgânicas^{80,81}.

Segundo Iwamoto et al.⁸², a acetalização de ciclohexanona é muito dependente do tamanho dos poros em material Si-MCM-41. A maior atividade catalítica foi obtida para uma MCM-41 com diâmetro de poros de 19 Å. Materiais Al-MCM-41 exibem maior atividade catalítica em reações de Diels-Alder com moléculas orgânicas volumosas que as convencionais zeólitas microporosas (HY, ZSM-5) e resinas de trocas iônicas^{83,84}. Na reação de ciclopentadieno com crotonaldeído, Al-HMS é um catalisador mais eficiente que Al-MCM-41, e neste caso a atividade máxima corresponde a uma relação (Al/Al + Si) de 0,04 mol/mol. A força intermediária dos sítios ácidos mesoporosos também é importante para o rearranjo de Beckmann da oxima da ciclohexanona para produzir ϵ -caprolactama⁸⁵.

2.4 Aplicações Catalíticas dos Materiais Mesoporosos em Catálise Redox

No contexto da produção de monômeros e intermediários químicos para fins industriais os processos químicos de oxidação sobre sólidos catalíticos se constituem em uma importante alternativa tecnológica de desenvolvimento. O uso da catálise heterogênea produz simultaneamente dois efeitos: o primeiro diz respeito à possibilidade de minimização ou eliminação de produtos tóxicos para atender os requisitos da chamada “Química Verde”, e o segundo está relacionado ao desenvolvimento de processos com moléculas de estabilidade térmica limitada em condições menos severas de tratamento. Processos de oxidação em fase líquida se enquadram bem dentro destes aspectos. Os primeiros trabalhos nesta área dão conta da utilização de zeólitas modificadas pela introdução de metais de transição em sua estrutura^{86,87}. A matriz zeolítica atua na estabilização dos centros redox isolados, porém o arranjo estrutural produzido determina sérias limitações de acessibilidade aos centros ácidos para moléculas orgânicas de grande tamanho.

Duas grandes mudanças no campo dos processos de oxidação seletiva em fase líquida ocorreram com a descoberta dos materiais tipo titanossilicalitas (TS-1)⁸⁸ e M41S⁵. Materiais TS-1 e mesoporosos modificados via incorporação de metais de transição (por ex. Ti, V, Nb, Cu, Fe, Cr) são importantes catalisadores para reações de oxidação em fase líquida de hidrocarbonetos com H₂O₂ e outros peroxo-oxidantes. Corma et al.⁴⁷ estudaram a oxidação seletiva de α -terpineol e norborneno sobre catalisadores tipo Ti-MCM-41, Ti/Al-MCM-41, Ti- β e Ti-HMS na presença de terc-butilhidroperóxido (TBHP) e H₂O₂ diluído. As maiores conversões obtidas com os materiais mesoporosos (duas a quatro vezes maior), se comparados à zeólita Ti- β , demonstram a importância da acessibilidade dos sítios ácidos no rendimento da

reação. Titanossilicatos mesoporosos exibem ainda elevada seletividade frente a reações de hidroxilação de 2,6-di-terc-butilfenol (DTBP)⁸⁹ e oxidação da anilina⁹⁰.

Sayari e Reddy⁹¹ observaram a boa eficiência catalítica das espécies V-MCM-41 e V-HMS na reação de hidroxilação do naftol e DTBP. Das et al.⁹² encontraram resultados similares para a oxidação do naftol e fenol. Reddy et al.⁹³ demonstraram o decréscimo da atividade catalítica em função da menor hidrofobicidade das espécies TS-1, Ti-β e Ti-MCM-41. Tuel e Gontier⁹⁴ compararam a atividade catalítica de zirconilssilicatos e titanossilicatos mesoporosos para a oxidação de anilina a azobenzeno em presença de H₂O₂. Os resultados mostram uma grande distribuição de produtos e uma atividade pouco dependente da acidez dos materiais.

Yonemitsu⁹⁵, por sua vez, constatou que Mn suportado em material MCM-41 é uma espécie altamente ativa para a oxidação em fase vapor do estilbeno com terc-butilhidroperóxido. Em contra partida, Mn-MCM-41 é mais efetivo para a oxidação do difenilmetano usando ar como oxidante⁹⁶. As diferenças, neste caso, são atribuídas aos centros isolados e eletrofilicos de Mn que se formam em presença de peróxido. Gao et al.⁹⁷ investigaram a oxidação de metano em materiais Nb-MCM-41 e Nb₂O₅ suportado em sílica amorfa. As atividades catalíticas foram de 27 e 8 mmol/gh, respectivamente, indicando a melhor performance do material mesoporoso. A desidrogenação oxidativa de alcanos para obtenção de alcenos em materiais tipo V-MCM-41 foi extensivamente estudada por Zhang⁹⁸ e Solsona⁹⁹. Estes autores encontraram uma efetiva ação catalítica para a oxidação de etano e propano sobre o material obtido por troca iônica⁹⁸. Os valores de frequência de rotação - *TOF* (em inglês, turnover frequencies), por sua vez, crescem com o aumento da incorporação de vanádio e coincidem com o aparecimento da fase V₂O₅⁹⁹.

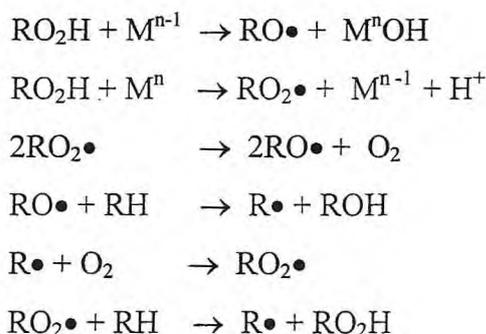
2.5 Oxidação Catalítica de Hidrocarbonetos Aromáticos

A oxidação em fase líquida das moléculas orgânicas, por ex. alcenos, aromáticos, fenóis, álcoois, etc, está plenamente descrita a partir de três rotas mecanísticas¹⁰⁰: uma via tipo “*radicais livres*” baseada na clivagem homolítica da ligação O-O e formação do radical •OR (ou •OH), uma segunda rota heterolítica, ou via *peroxometal*, em que a espécie ativa é um peróxido metálico M-O-O-R (ou M-O-O-H), e uma terceira via, também heterolítica, dita “*oxometal*” em que o intermediário é um óxido do metal tipo -M=O. Diferentemente da rota peroxo, onde o metal participa do mecanismo catalítico sem nenhuma alteração do seu estado

de oxidação, na rota peroxometal um fenômeno redox é verificado sobre o íon metálico. Mecanismos peroxometal são atribuídos a espécies que se comportam simultaneamente como ácido de Lewis e fraco oxidante. Exemplo de configurações que atendem a esta condição envolvem os íons de Mo(VI), W(VI), Ti(IV) e Nb(V). Para estas estruturas, nenhuma alteração do estado de oxidação do metal é observada durante o ciclo catalítico. Por outro lado, íons como Cr(VI), Fe(III), Co(III) e Mn(III) favorecem as vias oxometal e homolítica. Vanádio, por sua vez, é um caso atípico, pois se comporta simultaneamente como oxidante forte e ácido de Lewis, e por isso mesmo exhibe os três tipos de comportamento¹⁰¹. As principais reações que caracterizam estas rotas mecanísticas estão apresentadas na figura 2.5 abaixo. Neste esquema, M representa o metal cataliticamente ativo e S é o substrato orgânico a oxidar.

HOMOLÍTICA:

Via radicalar



HETEROLÍTICA:

Via peroxometal



Via oxometal

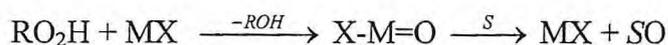


Figura 2.5 - Mecanismos gerais para reações de oxidação em fase líquida.¹⁰⁰

Zeólitas TS-1 e MFI contendo titânio são os materiais mais extensivamente usados em processos de oxidação com H₂O₂, em função da natureza hidrofóbica destas estruturas e a estabilidade elevada em meio aquoso. Entretanto, as reações catalíticas com estes materiais estão limitadas à transformação de moléculas com pequenas dimensões capazes de acessar o

sistema de poros de dimensões reduzidas¹⁰². Assim é que, ciclohexeno (diâmetro cinético inferior a 0,6 nm) não é epoxidado por tais catalisadores. Limitações difusionais e impedimentos estéricos a certos reagentes ou estados de transição do intermediário metálico são importantes fatores que controlam a atividade oxidativa em fase líquida. Adam et al.¹⁰³ estudaram a sulfoxidação de 9,10-ditioantraceno com H_2O_2 usando TS-1, Ti- β e Ti-MCM-41. A zeólita TS-1 se mostrou inativa em função das limitações difusionais e/ou do efeito de seletividade de forma causado pelo tamanho do intermediário gerado ao longo do processo catalítico.

Corma et al.¹⁰⁴ propuseram duas estratégias diferentes para aumentar a atividade catalítica de materiais Ti-MCM-41 frente à reação de epoxidação de olefinas. Metodologias baseadas na hidrofobização da estrutura e remoção da água com uso de TBHP favorecem significativamente a seletividade para formação do epóxi-composto.

Noreña-Franco et al.¹⁰⁵ estudaram a oxidação de fenol em meio aquoso e de acetonitrila, usando diferentes amostras Cu-MCM-41. Os resultados obtidos indicam uma oxidação seletiva do fenol com H_2O_2 e a formação de três produtos principais: catecol, hidroquinona e benzoquinona. Terc-butilação de hidroquinona com terc-butilfenóis a 160 °C, catalisada por H-MCM-41, foi descrita por Wali et al.¹⁰⁶. Estes autores encontraram altas conversões para todos os catalisadores com seletividades superiores a 80% para terc-butilhidroquinona (TBHQ). Srinivas et al.¹⁰⁷ investigaram a oxidação de trans-difeniletileno (trans-estilbeno) e antraceno com H_2O_2 e terc-butilhidroperóxido (TBHP) sobre diferentes peneiras moleculares mesoporosas MCM-41 dopadas com Ti, Cr, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn. O material Cr-MCM-41 apresentou a melhor performance usando TBHP como oxidante e foram observadas conversões superiores a 59 % para o trans-estilbeno e a 74 % para o antraceno.

Pârvulescu et al.¹⁰⁸ utilizaram catalisadores bimetálicos de Ru-(Cr, Ni, ou Cu) e La-(Co ou Mn) em matriz mesoporosa MCM-41 para avaliar a oxidação em fase líquida de estireno e benzeno com H_2O_2 . Conversões superiores a 65 % de benzeno foram obtidas sobre o catalisador RuCu-MCM-41. Para o estireno as maiores transformações ocorreram sobre o catalisador RuCr-MCM-41. A mesma reação foi estudada por Su et al.¹⁰⁹ sobre nanoreatores de Nb e NbCo-MCM-41. Os resultados mostraram alta seletividade na produção de benzaldeído para a oxidação de estireno, fenol para oxidação de benzeno, e álcool benzílico para a oxidação do tolueno.

2.6 Adsorção de Hidrocarbonetos em Material Mesoporoso

A maioria dos estudos de adsorção envolvendo materiais mesoporosos de estrutura MCM-41 está relacionado à investigação da fisissorção de N_2 ¹¹⁰⁻¹¹², Ar ^{113,114}, O_2 ¹¹⁵, H_2O ¹¹⁶ e hexano¹¹⁷ e a difusão de moléculas como: hexano^{118,119}, benzeno, etilbenzeno, n-hexadecano, di-etiléter e 4-metil,1,3-dioxo-2-ona¹²⁰ e ciclohexano^{121,122} na estrutura porosa destes materiais. Um número relativamente pequeno de artigos e patentes relata aplicações industriais envolvendo a adsorção em fase líquida ou gasosa de hidrocarbonetos em materiais M41S. Pesquisadores da Mobil relatam duas principais patentes que versam sobre a aplicação de materiais mesoporosos em processos de sorção de substâncias sobre materiais cristalinos mesoporosos^{123,124}. Kuehl¹²³ descreve a remoção de hidrocarbonetos poliaromáticos como fenantreno, pireno, perileno, benzopireno e criseno em material MCM-41 e Al-MCM-41 (diâmetro de poro, d_{poro} , entre 27 a 43 Å) a partir do vapor rico em PAH efluente de um processo de reforma catalítica. O teor de aromáticos é reduzido até 97,9 % após passagem a 450 °C em um leito de MCM-41 ($d = 33$ Å). Dhingra et al.¹²⁴ apresentam a separação do pigmento orgânico “Chicago sky blue” em efluentes aquosos com amostras de MCM-41, Zr-MCM-41 e Cu-MCM-41 em $pH = 3$, a 50° C, após contato de 1h sob contínua agitação. Nenhuma evidência da remoção de cor foi observada na peneira molecular MCM-41, enquanto reduções superiores a 96 % foram verificadas para a amostra de Zr-MCM-41.

Em outro estudo, Meier e Siegmann¹²⁵ observaram a ineficiência adsortiva e catalítica de uma zeólita Y na separação de PAHs como naftaleno, antraceno, pireno, fenantreno, benzo(a)antraceno e derivados pirênicos a partir da fumaça produzida por cigarros. A zeólita cuidadosamente inserida no filtro do cigarro mostrou boa atividade catalítica somente para as moléculas menores de naftaleno, antraceno fluoreno e fluoranteno. Reduções de até 60% do conteúdo inicial deste poliaromáticos foram atingidas em temperatura próximas a 800 °C. Em estudos semelhantes, Chang et al.¹²⁶ e Furuya et al.¹²⁷ estudaram a sorção em fase líquida aquosa de naftaleno e a sorção em fase orgânica (isooctano, como solvente) de naftaleno e benzotiofeno, respectivamente. No primeiro caso, naftaleno dissolvido em uma solução aquosa de butanol foi colocado em contato com *pellets* de zeólita Y hidrófoba a 25° C em reator agitado a 800 rpm. O tratamento dos dados de equilíbrio segundo a isoterma de Langmuir mostrou uma capacidade de adsorção de 769,2 g/kg, aproximadamente 6 mmols de naftaleno por grama de zeólita. Estimativas da constante de velocidade de adsorção segundo modelos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem mostraram valores de 0,0089 min^{-1} e 0,0004 g/kgmin, respectivamente. No segundo caso, cinco amostras diferentes de sílica-gel-SG's

(d_{poro} entre 25 e 167 Å) e duas zeólitas com alto teor de sílica-HSZ's (usando ligantes diferentes de sílica e alumina) foram empregados como adsorventes de naftaleno e benzotiofeno. As peneiras HSZ's apresentaram uma capacidade de adsorção praticamente idêntica para os dois adsorbatos, com valores superiores a 2,5 mmol/g, enquanto para as sílicas-gel as capacidades variaram entre 2,0 e 2,6 mmols/g.

Estudos de equilíbrio de adsorção em fase líquida de aromáticos mononucleares (benzeno, tolueno e fenol) foram realizados por Ghiaci et al.¹²⁸. Estes autores empregaram organo-zeólitas e material Al-MCM-41 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 125$) não-calcinado como adsorvente destes poliaromáticos a 25° C em shaker agitado (150 rpm) por 24 h. A predição da capacidade de adsorção segundo o modelo de Langmuir forneceu valores aproximados de 1,45 mmol/g para o benzeno, 1,58 mmol/g para o tolueno e 0,63 mmol/g para o fenol.

Mastral et al.^{129,130} estudaram a influência das características da espécie adsorvente sobre a sorção de hidrocarbonetos poliaromáticos com idêntico número de anéis benzênicos (igual a 3) e com crescente número de estruturas aromáticas (2, 3 e 4 anéis) em efluentes da queima de carvão vegetal usado para geração de energia por combustão. Foram levantadas curvas “*breakthrough*” a 150° C para os PAHs naftaleno, antraceno, fenantreno, floureno, acenaftileno e pireno, usando carvões ativados obtidos por pirólise de diferentes fontes vegetais (caroços de cereja e damasco, semente de uva, casca de coco, lignita alemã e lignita espanhola). Os experimentos foram executados em leitos de 11 cm preenchidos com 15 a 50 mg do adsorvente (100-200 µm de diâmetro). Os resultados obtidos de capacidade de adsorção (mL de solução de PAH/mg de adsorvente) usando uma lignita alemã (volume de microporos de 0,11 g/cm³, diâmetro médio de poros de 1,3 nm e volume de mesoporos de 0,11 g/cm³) para uma concentração inicial tomada constante de 2 ppm são da ordem de: 25 mL/mg para o naftaleno; 67 mL/mg para o antraceno; 62 mL/mg para o fenantreno; 32 mL/mg para o floureno; 23 mL/mg para o acenaftileno e 72 mL/mg para o pireno.

Ghiaci et al.¹³¹ estudaram a adsorção de cromato por zeólitas modificadas com surfactantes catiônicos e peneira molecular Al-MCM-41 não-calcinada. Para os experimentos a 25 °C, sob agitação de 150 rpm em um tempo de equilíbrio de 24 h foi estimada uma capacidade de adsorção de 85,7 mmol/g.

2.7 Aspectos da Catálise Heterogênea em Reações com Compostos Orgânicos

Uma reação é dita ou classificada como catalítica quando mais de um evento ocorre por centro de reação ou sítio catalítico ativo. Por outro lado, se apenas um evento ocorre ou se a reação é estequiométrica, então esta classificação não pode ser aplicada. A elaboração de catalisadores quimicamente modificados para atuar em reações específicas se constitui em um campo atual e interessante da pesquisa científica.

Em geral, os livros clássicos de engenharia química dividem os catalisadores em três classes: catalisadores homogêneos, heterogêneos e biológicos. Catalisadores heterogêneos, por sua própria natureza, são mais bem enquadrados, em função das suas diferentes formas de uso, em quatro categorias mais comuns¹³²:

- Os metais isolados: incluem os metais coloidais, as esponjas metálicas, os pós-metálicos, os filmes metálicos evaporados, os filmes metálicos eletrodepositados, etc.
- Os metais combinados a outros componentes: incluem os óxidos metálicos, os sulfetos metálicos, os nitretos, carbetos, boretos, ligas metálicas, peneiras moleculares, ácidos, sais, etc.
- Os suportes: incluem os materiais porosos de alta área superficial (argilas, alumina, magnésia, sílica, carbono ativado, etc) e os materiais não-porosos de baixa área superficial (vidros especiais, carbetos de silício, etc).
- Os metais suportados: incluem os materiais tipo *pellets*, grânulos, extrudados, monólitos, etc.

Uma excelente revisão sobre os métodos de preparação de catalisadores, incluindo catalisadores de hidrogenação, podem ser encontrados nos trabalhos de Taramasso¹⁰², Bellussi^{133,134} e Thangaraj¹³⁵.

Por outro lado, aspectos da caracterização estrutural ou de determinação das propriedades físicas dos catalisadores estão plenamente relacionados ao conhecimento do que se chama *textura* do catalisador. Um conjunto de sete propriedades define essencialmente o perfil de caracterização textural do catalisador, a saber: área superficial específica, porosidade específica, formato dos poros, diâmetro médio de poros, distribuição de tamanho de poros, forma e tamanho dos aglomerados de partículas e a distribuição de tamanho de partículas.

A definição sobre um mecanismo reacional específico para as reações na superfície do catalisador é por demais complexa. Segundo Smith e Notheisz¹³⁶ o catalisador apresenta uma “*superfície camaleônica*” que pode ser descrita através de três pontos de vista distintos. O

primeiro é atribuído aos engenheiros químicos e cientistas de superfície que estudam as reações de hidrocarbonetos não polares sobre metais e óxidos metálicos. Estes pesquisadores tratam a superfície como um conjunto de sítios ativos e específicos responsáveis pelos fenômenos reacionais. A interpretação mecanística é baseada em reações radicalares sobre o metal ou reações ácido-base sobre o óxido metálico. O segundo é atribuído aos químicos orgânicos, que tratam o catalisador como um reagente adicionado ao sistema. As reações estudadas são principalmente hidrogenações, desidrogenações e oxidações. A interpretação mecanística, neste caso, se baseia nos fundamentos das reações orgânicas clássicas e o catalisador praticamente atua como um segundo solvente no meio reacional. O terceiro e último ponto de vista é atribuído aos cientistas que interpretam as reações superficiais em termos dos mecanismos das reações com organometálicos. Nesta visão, o sítio catalítico ativo é conceituado como um átomo cercado por outros átomos de um diferente metal ou não metal, e as interações formadas determinam o tipo de produto a ser formado.

2.7.1 Considerações Especiais para a Catálise Heterogênea em Fase Líquida

A maioria das reações orgânicas ocorre em fase líquida, o que origina uma série de aspectos técnicos intrinsecamente relacionados a este tipo de operação. Algumas destas especificidades estão apresentadas a seguir:

2.7.1.1 Aparatos de Reação

Em estudos laboratoriais, os equipamentos são desenhados para operações com pequenas quantidades de reagentes e manutenção do catalisador em suspensão no meio reacional. A manutenção do contato íntimo entre as fases distintas assume papel limitante no desenvolvimento da reação. Uma agitação insuficiente resulta em problemas de transferência de massa que levam ao surgimento de taxas de reação que não se devem unicamente à reação estudada. Isto em geral diminui o rendimento do produto principal. Um sério problema identificado em reações orgânicas de hidrogenação é a deficiência de hidrogênio no sítio ativo originada a partir das diferenças de concentração no meio reacional. Inadequados graus de mistura e transferência dos reagentes entre as fases gás, líquida e sólida podem minimizar as conversões durante a reação. Estes problemas, em geral, podem ser resolvidos por variações da velocidade de agitação, da temperatura, granulometria e quantidade do catalisador, bem como pela verificação dos efeitos de envenenamento¹³⁷.

2.7.1.2 Efeitos da Quantidade de Catalisador e da Temperatura

A quantidade de catalisador controla as reações químicas na superfície ativa, considerada a premissa de que as mesmas ocorrem segundo a adsorção dos reagentes a partir da fase líquida seguido de difusão através do sistema de poros do material. A determinação do efeito difusivo sobre a reação pode ser verificada pela realização de experimentos a taxas constantes de agitação e com aumento da quantidade de catalisador. Um aumento proporcional da velocidade de reação ou da conversão comprova positivamente esta influência. Medidas da taxa de reação a diferentes temperaturas e determinação da energia de ativação são outros importantes aspectos para entendimento dos problemas de transferência em processos químicos envolvendo a catálise heterogênea. Em geral, se a energia de ativação é menor que 5 kcal/mol, há uma forte evidência do controle da reação se dever à etapa de controle difusivo no filme externo à partícula. Por outro lado, valores superiores a 10 kcal/mol evidenciam o controle da reação a partir das reações químicas no interior dos poros e/ou na superfície do catalisador¹³⁶.

2.7.1.3 Efeito da Natureza do Solvente

Em geral, os mesmos solventes usados em reações orgânicas homogêneas podem ser usados em processos de catálise heterogênea. É importante observar que, neste tipo de catálise, o solvente pode produzir alterações físico-químicas em um ou mais reagentes e quase sempre pode interagir com a superfície do catalisador e originar um intermediário reativo desejável ou não ao curso da reação. Ambos os efeitos modificam os rendimentos e seletividades em termos do produto principal.

2.7.1.4 Envenenamento do Catalisador

A forma mais comum de envenenamento do catalisador envolve a forte adsorção de moléculas indesejáveis, principalmente impurezas nas cargas de reagentes ou sub-produtos, sobre os sítios ativos superficiais, bloqueando-os. Algumas vezes, porém, estes venenos podem ser introduzidos via contaminação atmosférica ou por impurezas presentes nas tubulações utilizadas.

2.8 Aspectos da Química e Reatividade dos Hidrocarbonetos Poliaromáticos

Hidrocarbonetos poliaromáticos (PAH) também conhecidos como hidrocarbonetos aromáticos polinucleares ou poliarenos constituem uma classe numerosa de compostos orgânicos que ocorrem naturalmente no ambiente. As fontes naturais deste compostos envolvem os vulcões e os fogos florestais, enquanto ao homem são atribuídas as ocorrências devido à queima de madeiras, à fumaça dos automóveis, ao uso de geradores de energia e incineradores industriais, os resíduos de produção de coque e asfalto e os processos de combustão do carvão, tabaco, etc¹³⁸. PAHs contendo heteroátomos como N, S e O estão presentes em carvões e resíduo de petróleo decorrente do processo de refino. Na atmosfera, PAHs são gerados principalmente a partir da queima de combustíveis fósseis e da madeira florestal.

Em 1982, As emissões veiculares foram responsáveis, em média, por 35% do total de PAHs liberados nas áreas urbanas dos EUA¹³⁹. A acumulação de PAHs em solos e águas subterrâneas, por sua vez, se deve a natureza dos efluentes industriais e aos processo de deposição a partir dos particulados atmosféricos. Hidrocarbonetos poliaromáticos podem ser encontrados ainda em águas para consumo humano e em alimentos industrializados. Concentrações significantes de PAHs podem ser detectados em alimentos comuns como espinafre, chá e tabaco, principalmente devido a contaminação atmosférica¹⁴⁰. Em carnes defumadas, alimentos desidratados e peixes, a suspeita para o risco de câncer é ainda maior. Estudos epidemiológicos mostram uma correlação forte entre a mortalidade devida a tumores cancerígenos e a exposição às emissões de coque e cigarros. Em todos os vapores analisados, altos níveis de benzo(*a*)pireno, benzo(*a*)antraceno, benzo(*b*)fluoranteno, dibenzo(*a,h*)antraceno e criseno foram observados.

Entre os PAHs, aqueles que possuem menos de seis anéis benzenóides fundidos são os mais extensivamente estudados. Existem mais de 100 poliaromáticos conhecidos, entretanto somente 17 deles são considerados poluentes prioritários pelos critérios da Agência de Proteção Ambiental americana (EPA). A EPA seleciona estes compostos com base em fatores como: toxidez, disponibilidade de informações, potencial de exposição ao homem e a freqüente presença em áreas de risco.

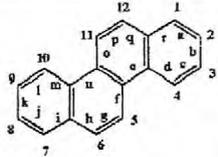
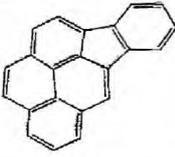
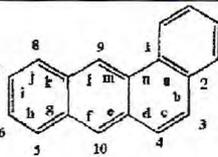
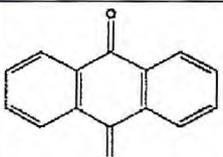
Durante o tempo de permanência no ambiente os PAHs podem sofrer transformações químicas e fotoquímicas que levam a outros produtos com inércia menor ou maior em relação ao composto inicial.

A tabela 2.1 apresenta algumas características estruturais dos poliaromáticos poluente prioritários e da 9,10-antraquinona, que se constitui no principal produto catalítico da reação modelo a ser posteriormente estudada. Naftaleno (dois anéis condensados) não foi referenciado por não apresentar caráter tóxico ou carcinogenicidade.

Tabela 2.1 – Identificação estrutural para os hidrocarbonetos poliaromáticos poluentes prioritários e para a 9,10-antraquinona¹⁴¹.

Nº	PAH, Fórmula, P.Mol (g/mol)	Estrutura		PAH, Fórmula, P.Mol (g/mol)	Estrutura
1	Acenafteno C ₁₂ H ₁₀ , 154,21		10	Benzo(a) Pireno C ₂₀ H ₁₂ , 252,31	
2	Acenaftileno C ₁₂ H ₈ , 152,20		11	Benzo(e) pireno C ₂₀ H ₁₂ , 252,31	
3	Fluoreno C ₁₃ H ₁₀ , 166,22		12	Benzo(b) fluoranteno C ₂₀ H ₁₂ , 252,31	
4	Fenantreno C ₁₄ H ₁₀ , 178,23		13	Benzo(j) fluoranteno C ₂₀ H ₁₂ , 252,31	
5	Antraceno C ₁₄ H ₁₀ , 178,23		14	Benzo(k) fluoranteno C ₂₀ H ₁₂ , 252,31	
6	Pireno C ₁₆ H ₁₀ , 202,26		15	Benzo(g,h,i) perileno C ₂₁ H ₁₆ , 268,35	
7	Fluoranteno C ₁₆ H ₁₀ , 202,26		16	dibenzo(a,h) antraceno C ₂₂ H ₁₄ , 278,35	

Tabela 2.1 – Identificação estrutural para os hidrocarbonetos poliaromáticos poluentes prioritários e a 9,10-antraquinona.

Nº	PAH, Fórmula, P.Mol (g/mol)	Estrutura		PAH, Fórmula, P.Mol (g/mol)	Estrutura
8	Criseno $C_{18}H_{12}$, 228,29		17	Indeno[1,2,3-c,d]pireno $C_{22}H_{12}$, 276,33	
9	Benzo(a) antraceno $C_{18}H_{12}$, 228,29		18	9,10- antraquinona $C_{14}H_8O_2$, 208,21	

2.8.1 Classificação e Aspectos de Reatividade dos Hidrocarbonetos Poliaromáticos

Os PAHs podem ser classificados em espécies alternantes e não alternantes. Os primeiros contêm somente anéis de seis membros (ex. antraceno, pireno) enquanto os segundos contêm anéis com número diferente de seis membros (ex. acenafteno, azuleno). Se os anéis benzenóides estão fundidos de forma linear a molécula recebe a terminação *aceno* (ex. antraceno, naftaceno, tetraceno, pentaceno, etc). Quando os anéis estão fundidos em um arranjo angular, usa-se a terminação *eno* (ex. pireno, pentafeno).

A estabilidade e a reatividade dos PAHs é explicada em termos do postulado de Clar¹⁴², segundo o qual a estrutura isomérica mais estável é aquela que contém o maior número de sextetos aromáticos. Este modelo pode ser usado na predição da reatividade em reações de Diels-Alder e de oxidação. Antraceno, por exemplo, dá preferencialmente reações de adição nas posições 9,10, onde o produto formado mantém a configuração com dois sextetos aromáticos. Adições na posição 1,4 originam somente um sexteto aromático e praticamente não ocorrem. Por esta mesma teoria se explica o decréscimo da estabilidade e aromaticidade de grandes acenos. Estes acenos se comportam, na verdade, como alquenos conjugados muito reativos. Tetraceno com quatro anéis condensados (linear) é menos estável e mais reativo que o análogo criseno (angular). A anelação no criseno aumenta o número de sextetos e diminui a mobilidade, desfavorecendo a reatividade.

2.8.2 Carcinogenicidade e Mutagenicidade dos Hidrocarbonetos Poliaromáticos

A carcinogenicidade e mutagenicidade dos PAHs está associada com o grau de não planaridade destas moléculas. Como regra geral, as estruturas planas são mais estáveis, menos reativas e biologicamente menos tóxicas. O aumento da reatividade das moléculas não planares é resultado do aumento do caráter olefínico de algumas ligações aromáticas da molécula. Substituições por metil ou outros grupos pode resultar em distorções moleculares e consequentemente aumentar a reatividade e a carcinogenicidade¹⁴³. As propriedades biológicas de PAHs também podem ser influenciadas pela distorção molecular atribuído ao impedimento estérico causada pelo anel que introduz a não planaridade estrutural. Desta forma, benzo(*g*)criseno, que apresenta distorção planar é potencialmente muito mais carcinogênico que o seu isômero planar, pentaceno¹⁴⁴. Entre as moléculas poliaromáticas, dibenzo(*a,h*)antraceno e benzo(*a*)pireno são as espécies potencialmente mais carcinogênicas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes

Os reagentes químicos empregados na síntese e caracterização dos materiais mesoporosos, bem como aqueles empregados nos estudos envolvendo as aplicações adsorptivas e catalíticas foram fornecidos pelos fabricantes: Acros Organics, Merck, Sigma-Aldrich e VETEC. Todos em grau “Analítico”, “Espectroscópico” ou “Cromatográfico”.

3.2 Síntese das Amostras Mesoporosas

Para o desenvolvimento do trabalho foram preparadas cinco amostras mesoporosas, duas amostras dopadas com alumínio, duas dopadas com titânio e uma sem adição de metal. As amostras foram sintetizadas tomando como ponto de partida o método sol-gel descrito na literatura por Aguado et al.⁶, o qual foi particularmente modificado de forma a se obter materiais com tamanhos médios de poros entre 27 e 40 Å, maiores espessuras de poros e elevada acidez superficial. Foram empregadas as rotas de síntese iônica (S^+I^-) e neutra (S^0I^0), relatadas no capítulo anterior. Todo o trabalho experimental de síntese foi realizado no Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes-LCL do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará – GPSA/DEQ/UFC.

3.2.1 Procedimento A - Síntese dos Materiais Mesoporosos S^+I^-

Inicialmente duas soluções foram preparadas sob moderada agitação. A primeira era formada pela dissolução conjunta em etanol (EtOH) dos alcóxidos metálicos de silício - tetraetilortosilicato (TEOS) e de alumínio-triisopropóxido de alumínio (AlISO), em duas proporções diferentes. A segunda consistia em uma solução de dodecilamina em etanol 80%. As duas soluções foram misturadas e acidificadas até pH = 2 com HCl 35 %, originado *in situ* a solução surfactante de cloreto de dodecilamônio. A mistura foi vigorosamente agitada à temperatura ambiente (aprox. 25 °C) durante 30 min, tempo necessário para a formação do gel primário. De forma semelhante, duas outras amostras foram obtidas: uma omitindo a fonte de alumínio, e outra usando o tetraisopropóxido de titânio (TiIPO). Todos os demais parâmetros de síntese foram mantidos constantes durante as preparações.

Após hidrólise ácida, os materiais foram neutralizados com NH_3 aquoso 30 % (0,02 a 0,04 mols) até pH $10 \pm 0,5$ onde permaneceram por mais 75 minutos, até a completa formação dos cristais. Na etapa ácida ocorrem prioritariamente as reações de hidrólise dos alcóxidos, enquanto que na etapa alcalina se desenvolvem os mecanismos de condensação dos produtos de hidrólise e a conseqüente formação dos sólidos mesoporosos. Os materiais foram deixados a envelhecer durante 15 horas, a fim de que se completasse o processo de cristalização. Posteriormente os sólidos foram refluxados com uma mistura 1:1 de etanol/HCl 0,5 M, lavados exaustivamente com água deionizada e secos durante 4 h a 100 ± 5 °C. Os tempos médios na etapa de extração com solventes foram de 1 a 2 h para a amostra de H-MCM-41 e de 2 a 4 h para os materiais substituídos com alumínio e titânio. A etapa final de eliminação do gabarito (*template*) envolve o aquecimento lento em mufla com programação de temperatura de 100 até 550 °C em atmosfera de ar sintético, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e sob atmosfera de ar, permanecendo nesta temperatura por mais 2 h. As amostras calcinadas, em suas formas ácidas, foram designadas de: H-MCM-41, Al-MCM-41(10), Al-MCM-41(30), Ti-MCM-41(30). O número entre parênteses representa a razão molar (nominal) Si/heteroátomo metálico no gel de síntese.

3.2.2 Procedimento B - Síntese do Material Mesoporoso S^0T^0

Nesta etapa do trabalho considerou-se a possibilidade de se obter um material mesoporoso com melhor uniformidade textural e maior espessura de parede de poros²⁸ ($>1,5$ nm), o que é possível realizando-se a síntese prioritariamente em meio micelar neutro ou aminado. Os materiais assim obtidos são designados de *sílicas mesoporosas hexagonais* (HMS) e apresentam uma maior estabilidade térmica e hidrotérmica, se comparados aos materiais MCM-41 convencionais^{20,21,145}. Em termos práticos, a amostra “neutra” foi preparada segundo um procedimento semelhante àquele usado na síntese dos materiais S^+T , entretanto a etapa *in situ* de preparação do sal quaternário de cloreto de dodecilamônio não se procedeu e dodecilamina foi usada diretamente como surfactante. O meio foi tornado alcalino, pH = 10, pela adição da solução de amônia a 30 %. A precipitação do Ti^{4+} foi evitada pela adição de pequenas quantidades de H_2O_2 (aprox. 0,01 mols) que atuava coordenando os íons metálicos e mantendo-os em solução e HCl 0,5 M foi adicionado a fim de regular o pH de cristalização (aprox. 0,035 mols). O sólido obtido no final dos processos de purificação e eliminação do surfactante foi denominado de Ti-HMS(30).

A figura 3.1 apresenta o diagrama geral para a síntese dos materiais mesoporosos usados neste trabalho.

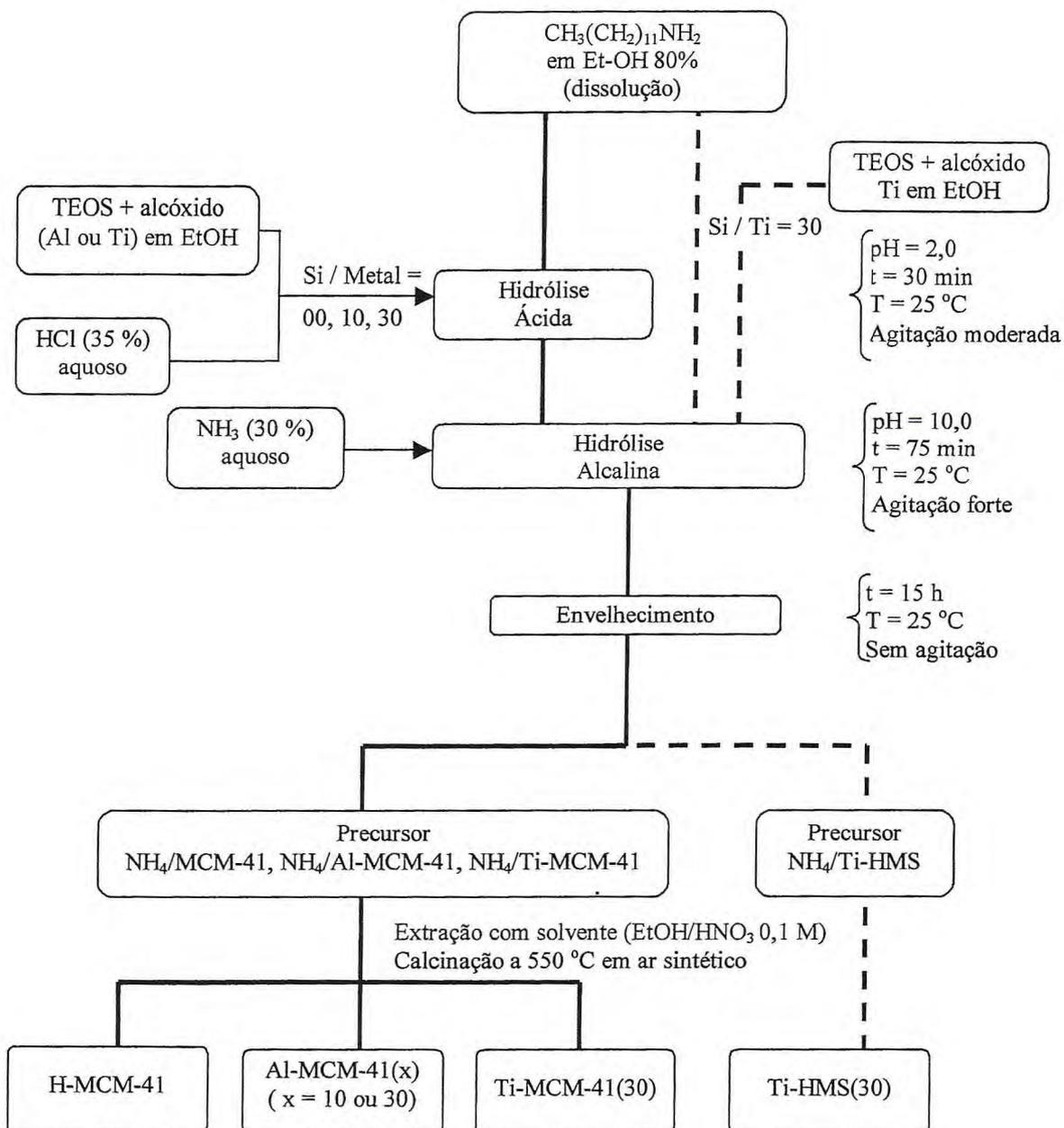


Figura 3.1- Diagrama esquemático da síntese dos materiais tipo sílica mesoporosa e sílicas mesoporosas dopadas com alumínio e com titânio.

A tabela 3.1 apresenta a composição molar dos géis usados na síntese dos materiais mesoporosos de alumínio e titânio, bem como as respectivas razões molares Si/metal substituinte que foram adotadas.

Tabela 3.1- Composições molares dos géis de síntese e respectivas razões Si/Al e Si/Ti.

Amostra	Composição molar do gel	Razão Molar Si/M (M = Al ou Ti)
H-MCM-41	1TEOS. 0,30 C ₁₂ H ₂₅ N ⁺ Cl ⁻ . 5,20 EtOH. 23 H ₂ O	∞
Al-MCM-41(10)	1TEOS. 0,10 AlISO: 0,30 C ₁₂ H ₂₅ N ⁺ Cl ⁻ . 5,20 EtOH : 23 H ₂ O	10
Al-MCM-41(30)	1TEOS. 0,033 AlISO. 0,30 C ₁₂ H ₂₅ N ⁺ Cl ⁻ . 5,20 EtOH. 23 H ₂ O	30
Ti-MCM-41(30)	1TEOS. 0,033 TiIPO. 0,30 C ₁₂ H ₂₅ N ⁺ Cl ⁻ . 5,20 EtOH. 23 H ₂ O	30
Ti-HMS(30)	1TEOS. 0,033 TiIPO. 0,30 C ₁₂ H ₂₅ NH ₂ . 5,20 EtOH. 23 H ₂ O	30

3.3 Caracterização Química e Física dos Materiais Mesoporosos

A composição química dos materiais foi determinada pelas técnicas de emissão atômica e energia dispersiva de raios-X, a fim de se determinar a verdadeira relação Si/Al ou Si/Ti presentes na estrutura final dos sólidos mesoporosos sintetizados. As outras características estruturais que confirmam a estrutura MCM-41 foram determinadas pela aplicação de diferentes métodos instrumentais associados às técnicas de espectroscopia no infravermelho, difração de raios-X, análise térmica e análise superficial. Uma descrição dos fundamentos e procedimentos analíticos em cada caso está apresentada a seguir.

3.3.1 Análise Química via Espectroscopia de Emissão Ótica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)

A espectroscopia de emissão é uma técnica muito versátil para a análise simultânea de diferentes elementos em solução. A determinação envolve a medida da energia emitida pelo átomo termicamente excitado por um plasma de argônio produzido em condições de elevada radiofrequência. O espectro de emissão é específico para cada elemento químico. O desenvolvimento experimental envolve a dissolução/digestão a 350 °C das amostras (± 100 mg) em uma mistura 1:1 de HF 20 %/Água-Régia recém-preparada seguido de diluição e

R13848197

análise. A Determinação analítica foi realizada em um espectrômetro de emissão atômica Perkin-Elmer Optima 4300, com nebulizador pneumático, injetor de fluxo cruzado, fluxo de gás auxiliar de 15 L/min, fluxo do nebulizador de 0,8 mL/min, fluxo do gás de plasma de 1,8 L/min, fluxo da amostra de 0,9 L/min e tocha axial. As análises foram realizadas em triplicatas e as concentrações foram calculadas a partir das respectivas curvas de calibração obtidas usando soluções padrões dos metais Si, Al e Ti. Os comprimentos de onda monitorados para cada metal são: Si – 251,6 nm, Al – 308,2 nm e Ti – 1561,7 nm. Os procedimentos de digestão e preparação das amostras foram realizados no Laboratório de Tecnologia Química do Centro Federal de Educação Tecnológica do Ceará (CEFETCE) e as determinações instrumentais no Laboratório de Estudos de Química Aplicada (LEQA) do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará.

3.3.2 Análise Química por Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

A análise por EDX envolve o bombardeio, a separação seqüencial dos raios-X e a identificação das respectivas energias emitidas pelos diferentes elementos existentes na amostra em um único detector. Esta técnica é muito útil para amostras totalmente desconhecidas e a quantificação envolve o uso de padrões para comparação. A determinação da composição química dos cristais por meio de EDX foi feita utilizando um sistema LINK Analytical. Para a análise, 5 a 10 mg da amostra (pó) foram cuidadosamente depositadas em um suporte metálico e diretamente introduzidas na câmara de vácuo do aparelho a fim de se efetuar a investigação. As determinações instrumentais foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM) do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Ceará.

3.3.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (ATR-FTIR)

A radiação no infravermelho corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre 12800 e 100 cm^{-1} . Entretanto, para estudos em química, a faixa de interesse corresponde somente à região do infravermelho médio, entre 4000-666 cm^{-1} . Os espectros no infravermelho são característicos da molécula ou material como um todo e são representados através de bandas ou picos característicos dos modos de energia associados às transições vibracionais-rotacionais dos grupos funcionais que compõem a estrutura (estiramentos e deformações). No âmbito geral, a espectroscopia de absorção no infravermelho tem sido

largamente empregada como uma técnica complementar muito útil na identificação de materiais mesoporosos.

Os cristais sintetizados foram analisadas na forma direta usando um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier BIO-RAD FX-3000 FTIR, equipado com acessório de reflectância (ATR) com prisma de ZnSe. KBr (grau espectroscópico) foi utilizado na composição da amostra. As determinações instrumentais foram realizadas no Laboratório de Tecnologia de Tensoativos (LTT) do Departamento de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

3.3.4 Difração de Raios-X (XRD)

Os raios-X são radiações altamente energéticas produzidas pela desaceleração de elétrons ou pela transição dos mesmos entre orbitais internos dos átomos. Apresentam-se como ondas eletromagnéticas de comprimentos entre 0,1 e 100 Å e, de forma semelhante à luz, podem se difratar (dispersar) por uma rede cristalina, conforme a equação de Bragg a seguir:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

onde: n é um número inteiro ou integrador, λ é o comprimento de onda do feixe de raios-X utilizado, d é a distância de separação entre planos adjacentes do cristal, e θ é o ângulo de incidência da radiação. De forma ampla, a técnica de difração pelo método do pó se baseia em incidir uma radiação-X monocromática sobre a amostra e analisar a difração de raios-X que se produzirá quando o espaçamento entre as camadas dos átomos for da mesma magnitude que o comprimento de onda da radiação empregada, considerado uma distribuição regular dos centros de dispersão. A identificação das espécies a partir do difratograma se baseia na posição das linhas de difração e suas intensidades relativas. O difratograma é característico para cada material analisado. Os espectros de difração de raios-X foram obtidos usando um difratômetro de raios-X de pó Philips X'PERT MPD usando com fonte a radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418$ Å). Os espectros foram registrados para uma variação em baixo ângulo (2θ entre 2 e 10 °) a um passo de 0,02 ° a cada 10 segundos. Um monocromador de grafite foi usado para eliminar a radiação interferente $\text{CuK}\beta$ nas condições de trabalho. Para materiais mesoporosos tipo MCM-41 os principais picos de difração ocorrem a aproximadamente $2\theta = 2,3^\circ, 3,9^\circ, 4,6^\circ$

e $5,8^\circ$ correspondentes aos planos de Müller (d_{100}), (d_{110}), (d_{200}) e (d_{210}), respectivamente. Outra informação experimental que pode ser obtida a partir dos dados de XRD envolve a estimativa do parâmetro de rede cristalina característico de um sistema hexagonal mesoporoso, o qual é obtido através do pico característico (d_{100}) a partir das equações (3.2) a (3.4)⁸.

$$\frac{1}{d^2_{(hkl)}} = \frac{4(h^2 + hk + l^2)}{3a_0^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.2)$$

que, aplicada ao plano d_{100} , fornece:

$$\frac{1}{d^2_{(100)}} = \frac{4}{3a_0^2} \quad (3.3)$$

ou

$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \quad (3.4)$$

onde: d_{hkl} é a distância interplanar (h , k , e l são os respectivos índices de Muller da reflexão), c é o comprimento ou dimensão da célula unitária ao longo do eixo z do cristal e a_0 é o parâmetro de arranjo hexagonal da estrutura mesoporosa MCM-41. As determinações instrumentais foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM) do Departamento de Engenharia Mecânica e Produção (DEMP) da Universidade Federal do Ceará.

3.3.5 Análise Térmica (TG/DTG)

Entre os diferentes métodos de caracterização térmica dos materiais, as técnicas de análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (ATD) são as mais comumente utilizadas. No caso da TG, a massa de uma amostra é continuamente registrada função da temperatura a uma razão de aquecimento constante. A derivada da curva de perda de massa versus temperatura (curva DTG), por sua vez, fornece informações valiosas sobre as temperaturas observadas no início e fim dos diferentes eventos de redução da massa ocorridas

no material (eliminação de água ou outros compostos, decomposição de substâncias, etc). Análises TG/DTG são comumente relacionadas na literatura para fins de acompanhamento dos processos de síntese e caracterização das propriedades estruturais de materiais mesoporosos. Neste trabalho, anteriormente à determinação experimental por TG/DTG, as amostras foram submetidas à extração por solventes usando uma mistura de etanol/HNO₃ 0,1 M. Usando este procedimento, consegue-se remover grande parte da quantidade de surfactante e minimizam-se as perdas de metal durante o tratamento térmico a 550 °C. Os tempos de extração foram de 1 a 2 h para a sílica pura e 2 a 4 h para os alumino e titanossilicatos mesoporosos. Os estudos térmicos foram realizados em um analisador termogravimétrico Shimadzu TGA50H, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e fluxo de ar de 50 mL/min, desde a temperatura ambiente até 600 °C. Experimentalmente foram usados cerca de 3 a 5 mg de amostra em cadinho de platina. Nos ensaios de acidez por termodessorção de ciclohexilamina adsorvida, empregou-se uma taxa de aquecimento de 20 °C/min e um fluxo de 50 ml/min de N₂. As determinações instrumentais foram realizadas no Laboratório de Análise Térmica do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará.

3.3.6 Caracterização Textural: Isotermas de Adsorção de N₂ a 77 K e Distribuição de Tamanho de Poros

A noção de área superficial real ou específica decorre do fato simples que imperfeições ou irregularidades superficiais podem criar áreas superficiais bem maiores que as respectivas áreas geométricas. Em materiais porosos, o formato e as características energéticas superficiais das amostras contribuem fortemente para a área superficial do pó. Em um conceito generalizado, a teoria mais empregada na estimativa da área superficial específica está descrita nos trabalhos de Brunauer, Emmett e Teller¹⁴⁶. Por esta teoria é possível prever o número de moléculas de adsorbato requerido para cobrir o sólido na forma de uma monocamada molecular. Conhecendo-se a área da secção transversal da molécula adsorvida é possível estimar o valor de área específica do sólido (S_{BET}). Entre os adsorbatos mais usados estão: nitrogênio, argônio, xenônio, criptônio, CO₂ e água. As propriedades texturais dos materiais obtidos foram determinadas a partir da adsorção ($0,05 < P/P_0 < 0,35$) de N₂ a baixa temperatura (77 K) em um sorciômetro NOVA 2000 QUANTACHROME (versão 6.01).

Antes da análise, as amostras calcinadas foram tratadas termicamente a 120 °C durante 2 h e degaseificadas a 350 °C por 12 h em fluxo de nitrogênio, sob vácuo. A distribuição de diâmetro dos poros (d_{poro}) foi obtida diretamente a partir das isotermas tipo IV levantadas (ramo de dessorção) usando o modelo de Barrett, Joyner e Halenda (BJH)^{112,147}. As determinações instrumentais foram realizadas no Laboratório de Materiais do Departamento de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

3.3.7 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS)

A análise de superfícies por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X envolve a radiação de um sólido em condições de alto vácuo com raios-X mono energéticos e a análise dos elétrons emitidos por efeito fotoelétrico, conforme a figura 2.2.

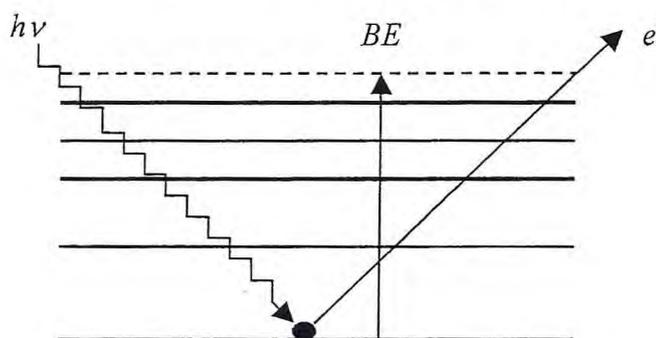


Figura 3.2 – Processo de emissão XPS de um átomo

Os elétrons emitidos possuem uma energia cinética (KE) que é representada pela equação:

$$KE = h\nu - BE - \phi \quad (3.5)$$

onde: $h\nu$ é a energia dos fótons, BE é a energia de ligação dos elétrons nos orbitais atômicos de onde ocorreu a emissão, e corresponde à diferença de energia entre os estados inicial e final, depois que o fotoelétron abandona o átomo, e ϕ é a função de trabalho do espectrofotômetro.

O espectro obtido, neste caso, é uma representação do número de elétrons detectados por intervalo de energia frente a sua energia cinética. Estes elétrons, em geral, são procedentes de algumas poucas camadas externas e por isso mesmo fazem com que a XPS

seja uma técnica única para procedimentos de análise química. Por outro lado, a energia BE de um elétron interno depende do estado de oxidação em que o elemento químico se encontra e do entorno químico a que ele está submetido. A análise dos materiais por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X foi realizada em um espectrômetro Physical Electronics PHI-750 equipado com fonte de radiação de raios-X de Mg-K α (1253,6 eV) e de Al-K α (1483,6 eV). Os espectros foram registrados a um ângulo de 45° usando analisador hemisférico multi-canal Eletronics mod. 80-365B que opera com passo de 29,3 eV. Durante a análise a pressão é mantida a níveis entre 10⁻⁶ a 10⁻⁹ Torr. Para as medidas da energia de ligação (precisão de \pm 0,1 eV) se usou como referência o sinal C (1s) do carbono a 284,8 eV. As amostras foram previamente degaseificadas por 12 h sob ultra-alto vácuo ($< 1,3 \times 10^{-6}$ Pa) antes da análise. Para a interpretação dos dados se utilizou o software PHI ACCESS ESCA-V6.0.F, enquanto os espectros obtidos foram ajustados usando curvas de Gauss-Lorentz. Desta forma é possível determinar de forma precisa a energia de ligação dos níveis internos dos diferentes elementos que compõem a amostra. As determinações instrumentais foram realizadas no *Laboratório de Microscopia Electrónica de Fotoelectrónes* do Departamento de Química Inorgânica da Universidade de Málaga/Espanha.

3.3.8 Análise do Tamanho de Partículas por Espalhamento de Luz (LS)

As amostras em pó foram varridas diretamente em um analisador de difração a laser Mastersize S, modelo S-MAM 50005 Malvern equipado com fonte de radiação de alta energia de He-Ne e detector fotossensível de silício. A análise baseia-se diretamente na teoria de Mie, admitindo-se que todas as partículas são opacas e estão sujeitas a uma varredura uniforme de luz¹⁴⁸. O volume é a propriedade usada na predição dos tamanhos. As determinações instrumentais foram realizadas no Laboratório de Uso Comum (LUC) da Faculdade de Engenharia Química da Universidade de Campinas (UNICAMP).

3.3.9 Estudos de Avaliação da Acidez Superficial

3.3.9.1 Acidez por titulometria com indicadores de Hammet^{149,150}

O princípio desta metodologia envolve a reação do indicador (B) com um ácido de Brönsted ou de Lewis formando os respectivos produtos conjugados (BH^+) ou (HB). A força do ácido sólido está, portanto, fortemente relacionada à sua aptidão em doar prótons ou coordenar-se à base. A função de Hammet (H_0), que define a força ácida é do tipo:

$$H_0 = -\log \frac{a_{H^+} f_B}{f_{BH^+}} \quad (3.6)$$

onde: H_0 é o parâmetro de força ácida de Brönsted, a_{H^+} é a atividade protônica da superfície ácida, e f_B e f_{BH^+} são os respectivos coeficientes de atividade das formas básicas e ácidas do indicador.

Para um ácido de Lewis a mesma expressão acima pode ser usada, necessitando corrigir as formas usuais das espécies de Brönsted para as respectivas formas de Lewis: a_A , f_B e f_{AB} , ou seja, a atividade do ácido de Lewis, o coeficiente de atividade da base ou indicador e o coeficiente de atividade do complexo ácido-base de Lewis, respectivamente.

A acidez neste caso é determinada, à temperatura ambiente, por titulação de uma suspensão em n-heptano do catalisador ativado a 350 °C (± 100 mg), contida em um frasco de 5 mL com septo de silicone e em presença de uma série de indicadores de adsorção, com diferentes valores de pK_a , até que se atinja o ponto de equivalência. Uma solução heptânica padronizada de n-butilamina 0,1 M foi usada como titulante e a análise foi realizada com uso de um titulador automático Metrohm 751 GPD Titrino. A base é adicionada através da microbureta inserida no septo do frasco. Os indicadores usados (0,1 % p/v em isoctano) foram: Antraquinona ($pK_a = -8,2$), p-benzoazodifenilamina ($pK_a = 1,5$) e p-dimetilaminoazobenzeno ($pK_a = 3,3$). A quantidade de sítios de força ácida inferior ao pK_a do indicador adsorvido é calculada pela fórmula:

$$A = \frac{M.V.f}{P} \quad (3.7)$$

onde: A é acidez superficial expressa em mmol/g de n-butilamina (nBA), V é o volume gasto total obtido na soma das titulações individuais dos três indicadores, M é a molaridade da solução de n-butilamina e f é o fator de correção da solução da base.

A principal vantagem desta metodologia é a quantificação total da força ácida não sendo, porém capaz de distinguir entre os centros ácidos de Brønsted e de Lewis.

3.3.9.2 Acidez por Termodessorção de Base Adsorvida

A análise neste caso compreende duas etapas distintas: uma de adsorção da ciclohexilamina (CHA) em uma faixa crescente de temperatura, desde a temperatura ambiente até 250 °C, e outra envolvendo a dessorção com aumento de temperatura em um analisador termogravimétrico. Esta metodologia, proposta por Mokaya e Jones⁷², determina o número de sítios ácidos capazes de interagir com a base após pré-tratamento a 250 °C. Em uma determinação típica, $10 \pm 0,5$ mg da amostra eram adicionadas a um volume definido de n-butilamina (5 mL) em um vial padrão com selo de teflon, comumente usado na análise por cromatografia gasosa, e contactadas por 12 h a temperatura ambiente. Após este período seguia-se um aquecimento por 2 h a 80 °C em forno mufla. Este tempo é geralmente suficiente para permeação satisfatória da base na amostra. Decorrida a permeação, a temperatura era aumentada até 250 °C, permanecendo neste valor por mais 2 h. Posteriormente, as amostras eram resfriadas até a temperatura ambiente e mantidas sob vácuo, em dessecador, até o momento da análise termogravimétrica. Em estudos catalíticos com zeólitas tipo Y, presumidamente com maior força ácida, a temperatura máxima do forno foi aumentada de 250 °C para 450 °C, onde não é mais possível encontrar base adsorvida nos sítios ácidos de Brønsted destes materiais. As condições de análise empregadas foram: taxa de aquecimento de 20 °C/min e fluxo de 25 mL/min de N₂. A perda de massa foi usada para quantificar o conteúdo de acidez dos materiais, assumindo que cada mol de base (amina) corresponde a um mol de prótons^{151,152}.

3.3.9.3 Acidez por Dessorção a Temperatura programada de Amônia (TPD-NH₃)

Entre as metodologias de avaliação da acidez superficial de sólidos catalíticos, a técnica de dessorção termoprogramada de amônia é a mais extensivamente utilizada. Por esta técnica, é possível determinar a quantidade total de centros ácidos de Brønsted e Lewis. Na quantificação dos centros de Brønsted estão representadas as reações entre a superfície e o

amoníaco para formar o íon NH_4^+ , enquanto, para os centros de Lewis estão envolvidas todas as reações de coordenação entre a amônia e a superfície do sólido. O amoníaco é uma excelente molécula-sonda por sua basicidade elevada e pequeno tamanho, o que possibilita a neutralização da maioria dos sítios ácidos, incluindo aqueles localizados nos poros mais confinados e estreitos. A força dos sítios está relacionada com a temperatura de dessorção da base enquanto a concentração dos sítios é função da quantidade de base adsorvida após a saturação.

A análise envolve basicamente a adsorção de amoníaco sobre a superfície da amostra (± 80 mg) previamente ativada a 550° sob fluxo de N_2 , eliminação da base fisissorvida a 100°C e dessorção da amônia quimissorvida por tratamento térmico a uma velocidade constante. A amônia removida é analisada diretamente (*on line*) em um cromatógrafo Shimadzu GC-14A, equipado com detector de condutividade térmica acoplado a saída dos gases. A operação foi realizada em um reator de vidro Pyrex contido em um forno com taxa de aquecimento programável ($10^\circ\text{C}/\text{min}$). A quantidade de amônia dessorvida foi calculada a partir da curva de calibração construída a partir da decomposição térmica do cloreto de hexaaminoníquel(II).

As determinações instrumentais foram realizadas no *Laboratório de Catálisis* do Departamento de Química Inorgânica da Universidade de Málaga/Espanha.

3.3.9.4 Acidez por Adsorção de Piridina acoplada a espectroscopia FTIR

A piridina é uma molécula sonda muito utilizada na avaliação da natureza dos sítios ácidos superficiais de um sólido catalítico. Particularmente esta molécula pode se unir a centros ácidos de Lewis através do par de elétrons não-ligantes do nitrogênio e/ou aos centros ácidos de Brønsted para formar o íon piridínio. Os espectros de adsorção de piridina foram obtidos em um espectrofotômetro ultravioleta-visível-infravermelho com reflectância difusa tipo Shimadzu MPC 3100, numa faixa de 250 a 2500 nm. A partir de 15 ± 5 mg da amostra foram preparadas pastilhas auto-suportadas do material aplicando-se pressões da ordem de 1 a $2 \text{ ton}/\text{cm}^2$. O processo de análise envolve a limpeza da amostra (12 h a 350°C , sob alto vácuo), adsorção dos vapores de piridina a temperatura ambiente e dessorção sob vácuo a diferentes temperaturas (100 a 350°C). Os espectros FTIR são registrados logo após a etapa de dessorção. Todo o processo foi realizado em uma célula de vidro especialmente construída que se constitui em seções separadas contendo uma válvula de teflon em cada extremidade. As determinações instrumentais foram realizadas no *Laboratório de Catálisis* do Departamento de Química Inorgânica da Universidade de Málaga/Espanha.

Os valores da acidez de Brønsted e Lewis foram calculados a partir das relações empíricas descritas nas equações (3.8) e (3.9) a seguir:

$$C_B = \frac{A_I}{I_B \times d} \quad (3.8)$$

e

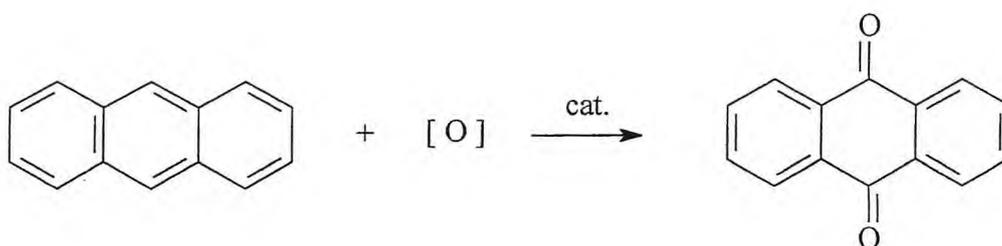
$$C_L = \frac{A_I}{I_L \times d} \quad (3.9)$$

onde: C_B e C_L são as concentrações em $\mu\text{mol/g}$ de piridina (PY) dos centros ácidos de Brønsted e Lewis, respectivamente, A_I é a área integrada do pico correspondente a cada centro ácido (cm^{-1}), d é a densidade superficial da pastilha (g/cm^2) e I_B e I_L os coeficientes de extinção molar de Brønsted e de Lewis, respectivamente, $0,73 \text{ cm } \mu\text{mol}^{-1}$ e $1,11 \text{ cm } \mu\text{mol}^{-1}$.

3.4 Estudos Catalíticos

3.4.1 Ensaio Catalítico Típico

A atividade catalítica dos materiais mesoporosos MCM-41, Al-MCM-41(10), Al-MCM-41(30), Ti-MCM-41(40) e Ti-HMS(30), em suas respectivas formas protônicas, foi investigada a partir da reação modelo de oxidação, em fase líquida, do antraceno, conforme a equação química (3.10). A fim de se verificar a eficiência dos catalisadores mesoporosos, este processo oxidativo foi também conduzido sobre uma zeólita Y comercial ($\text{Si/Al} = 1,5$) gentilmente cedida pela Degussa. Esta zeólita apresenta propriedades particulares, possuindo dimensões de poros próximas à de alguns aromáticos e poliaromáticos mais simples, o que justifica seu uso como adsorvente, e força ácida suficiente para ser usada como catalisador em processos industriais de craqueamento de hidrocarbonetos.



(3.10)

Os ensaios catalíticos foram realizados, a princípio, em manta aquecedora sob refluxo e, posteriormente em banho de óleo silicone sob chapa aquecedora com controle de temperatura. A variação máxima da temperatura no banho é de aproximadamente 2 °C após 48 h de observação. O procedimento experimental envolve a pesagem em um balão vidro de fundo redondo com três saídas de uma massa definida de antraceno, adição do solvente (10 mL) e mistura até dissolução, adição do catalisador previamente ativado a 200 °C, e por fim, adição do volume requerido da espécie oxidante (peróxido de hidrogênio 30 % ou hidroperóxido de terc-butila 70 %).

3.4.2 Análise das Concentrações dos Reagentes e Produtos da Reação Catalítica

Os produtos da reação, após filtração das alíquotas em membrana celulósica 0,45 µm, foram determinados por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) em um cromatógrafo Varian ProStar 150. As condições de análise empregada foram: benzeno como solvente, modo isocrático, vazão de 1,0 mL/min de uma mistura acetonitrila-água 80:20 V/V, comprimento de onda de 251 nm em coluna C18 Chrom Spher 5, específica para análise de hidrocarbonetos poliaromáticos. As concentrações foram determinadas por comparações a padrões de antraceno e 9,10-antraquinona (pureza > 99%). Os produtos foram confirmados qualitativamente por cromatografia gasosa em um cromatógrafo a gás Varian CP3800 equipado com detector de ionização por chama (FID) acoplado a um espectrômetro de massa SATURN 2000 MS/MS. As condições de separação empregadas foram: coluna capilar de sílica fundida CP-Sil 8, 25 m x 0,25 mm (0,12 µm), com programação de temperatura, H₂ como gás de arraste, temperatura do injetor de 250 °C e temperatura do detector FID de 350°C. Tolueno foi usado como solvente.

3.5 Estudos Adsorptivos

3.5.1 Ensaio Adsorptivo Típico

A adsorção dos hidrocarbonetos poliaromáticos (PAH): naftaleno, antraceno e pireno foi realizada segundo a técnica do banho finito de líquido¹⁵³. O método empregado consiste em adicionar aproximadamente 0,30 g das peneiras moleculares mesoporosas em um frasco com tampa contendo 10 mL de solução de cada poliaromático. As concentrações empregadas variaram entre 0,05 e 0,90 mmol/L e isooctano foi usado como solvente. Os experimentos

foram conduzidos em shaker sob temperatura controlada (2, 40 e 60 °C) a 200 rpm por 24 h (típica rotação onde não se observava mais variação da quantidade adsorvida de PAH e período que se mostrou suficiente para se atingir o equilíbrio de adsorção). Após este tempo, um pequeno volume de amostra (100 µL) foi retirado, filtrado em membrana celulósica e a concentração residual dos adsorbatos determinada por HPLC. As quantidades de aromáticos adsorvidas (sorbatos) foram determinadas segundo a equação (3.11) a seguir:

$$q_s = \frac{(C_0 - C_e) W}{m} \quad (3.11)$$

onde: q_s é a quantidade adsorvida aparente (mmol/g), C_0 é a concentração inicial do adsorbato (mmol/L), C_e é a concentração do adsorbato no equilíbrio (mmol/L), W é a massa da solução (g) e m é a massa do adsorvente (g).

3.5.2 Análise das Concentrações dos Hidrocarbonetos poliaromáticos

As concentrações dos poliaromáticos na fase fluida foram determinados por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) em um cromatógrafo Varian ProStar 150. As condições de análise empregada foram: isooctano como solvente, modo isocrático, vazão de 1mL/min de uma mistura acetonitrila-água 80:20 V/V, comprimento de onda de 254 nm, coluna C18 Chrom Spher 5. As concentrações foram determinadas por comparações a padrões dos respectivos PAHs.

CAPÍTULO 4

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS
MATERIAIS MESOPOROSOS DE Al e Ti

4 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS MESOPOROSOS DE Al e Ti

4.1 Síntese dos Materiais Mesoporosos H-MCM-41, Al-MCM-41, Ti-MCM-41 e Ti-HMS

A metodologia sol-gel em duas etapas hidrolíticas (ácida + alcalina) seguida de envelhecimento prolongado permitiu obter sólidos mesoporosos com elevada quantidade de incorporação isomórfica dos metais de dopagem, Al e Ti. A etapa de hidrólise ácida é importante para manter em solução a quase totalidade dos cátions metálicos a serem incorporados, o que se constitui em uma condição crítica para a inserção do titânio na estrutura MCM-41. Segundo Luo et al.¹⁵⁴, se a hidrólise do alcóxido de Ti não for conduzida em pH fortemente ácido (≤ 2), inevitavelmente um precipitado de TiO_2 com estrutura anatase se formará. As reações principais que explicam a formação dos géis mesoporosos de silício estão representadas pelas equações generalizadas abaixo^{155,156}:

Hidrólise Ácida:



Condensação Alcalina:



Em uma lógica indutiva, estas reações também ocorrem, embora em menor intensidade, para os alcóxidos de Al e Ti, produzindo-se espécies iônicas isoladas e as unidades de AlO_4 e TiO_4 ($\equiv\text{AlOH}$, $\equiv\text{TiOH}$, $\equiv\text{Si-O-Al}\equiv$ e $\equiv\text{Si-O-Ti}\equiv$), todas com características ácidas particulares. Ao longo do processo de estruturação/envelhecimento, estas espécies respondem pela chamada acidez de Brønsted dos materiais, enquanto que, durante e após a calcinação das mesmas, fenômenos intensos de desidratação superficial (300

a 430 °C) originam ânions oxigênio livres e vacâncias iônicas isoladas ou múltiplas (acima de 430 °C) determinando o surgimento da acidez de Lewis nas amostras.

Em comparação ao método original proposto por Aguado⁶, que envolve a mistura dos alcóxidos de Si e Al à temperatura ambiente, em meio ácido (pH = 2) por 75 min, seguido de neutralização com amônia; a metodologia por nós desenvolvida (item 3.2), mostra a participação fundamental da etapa de envelhecimento prolongado (± 15 h) nas características dos produtos formados. Na realidade, foi possível obter sólidos com elevada textura mesoporosa e acidez superficial, propriedades estas que, mais tarde veremos se, constituíram como fatores preponderantes para a performance catalítica e adsortiva dos sólidos sintetizados.

Por outro lado, os rendimentos médios de obtenção dos sólidos mesoporosos, tomando como base a quantidade inicial do gel de mistura (massa de TEOS + massa de alcóxido metálico de Al ou Ti + massa de surfactante), foram respectivamente de 43,3%; 44,3%; 42,1%; 45,0% e 40,8% para as amostras de MCM-41, Al-MCM-41(10), Al-MCM-41(30), Ti-HMS(30) e Ti-MCM-41(30), obtidas como produtos calcinados e secos. Estes resultados mostram uma síntese bastante reprodutiva e uma boa viabilidade de produção para os materiais em estudo. Se fizéssemos a mesma estimativa de rendimento em função somente da massa bruta do componente majoritário de etóxido de silício, os novos valores seriam ainda mais favoráveis, com rendimentos limites entre 55,1 e 61,6%, justificando, em termos, uma possibilidade de produção em maior escala. Ao todo, foram realizadas até 10 preparações para cada amostra com diferentes valores de massa do gel de síntese, de 10 até 55,5 g.

4.2 Caracterização dos Materiais Mesoporosos

4.2.1 Análise Química Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) e por Energia Dispersiva de raios-X (EDX).

A identificação dos materiais foi determinada por análise da energia dispersiva de raios-X (EDX) diretamente a partir da amostra em pó, enquanto a composição química foi determinada a partir das soluções em ácido fluorídrico/água régia das amostras diluídas.

A figura 4.1 apresenta os espectros EDX das amostras de sílica pura (H-MCM-41) e dos materiais mesoporosos de alumínio e titânio.

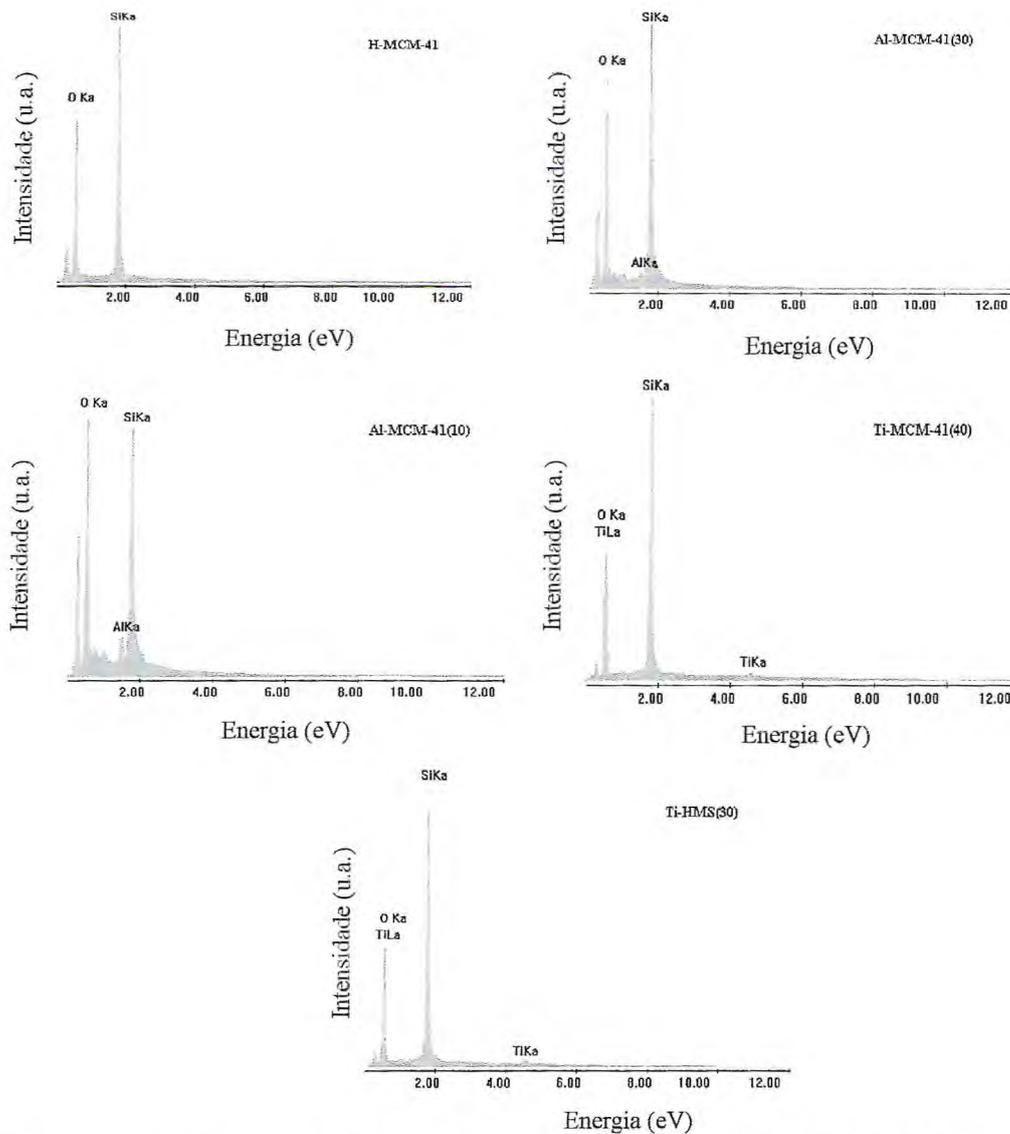


Figura 4.1 - Espectros EDX dos materiais: H-MCM-41, Al-MCM-41(10), Al-MCM-41(30), Ti-MCM-41(40) e Ti-HMS(30), após calcinação.

Em todas as análises se verifica o pico característico do silício (SiK α) em aproximadamente 1,7 keV e os picos característicos do Al (AlK α) em 1,5 keV, para os aluminossilicatos, e do titânio (TiK α) em 4,6 keV, para os titanossilicatos mesoporosos. As intensidades dos picos nas amostras de Al-MCM-41 diminuem progressivamente com o aumento da razão Si/Al, enquanto que para o titânio as intensidades são praticamente iguais, confirmando o elevado nível de substituição isomórfica.

A análise quantitativa por ICP-OES permitiu estimar com precisão as quantidades de cada componente metálico, identificando, após cálculos convenientes, um desvio razoável na relação mássica Si/Ti para a amostra de Ti-MCM-41, conforme mostra a tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Composição química dos materiais mesoporosos sintetizados e calcinados: H-MCM-41, Al-MCM-41(10), Al-MCM-41(30), Ti-MCM-41(40) e Ti-HMS(30), usando as técnicas de ICP-OES e EDX.

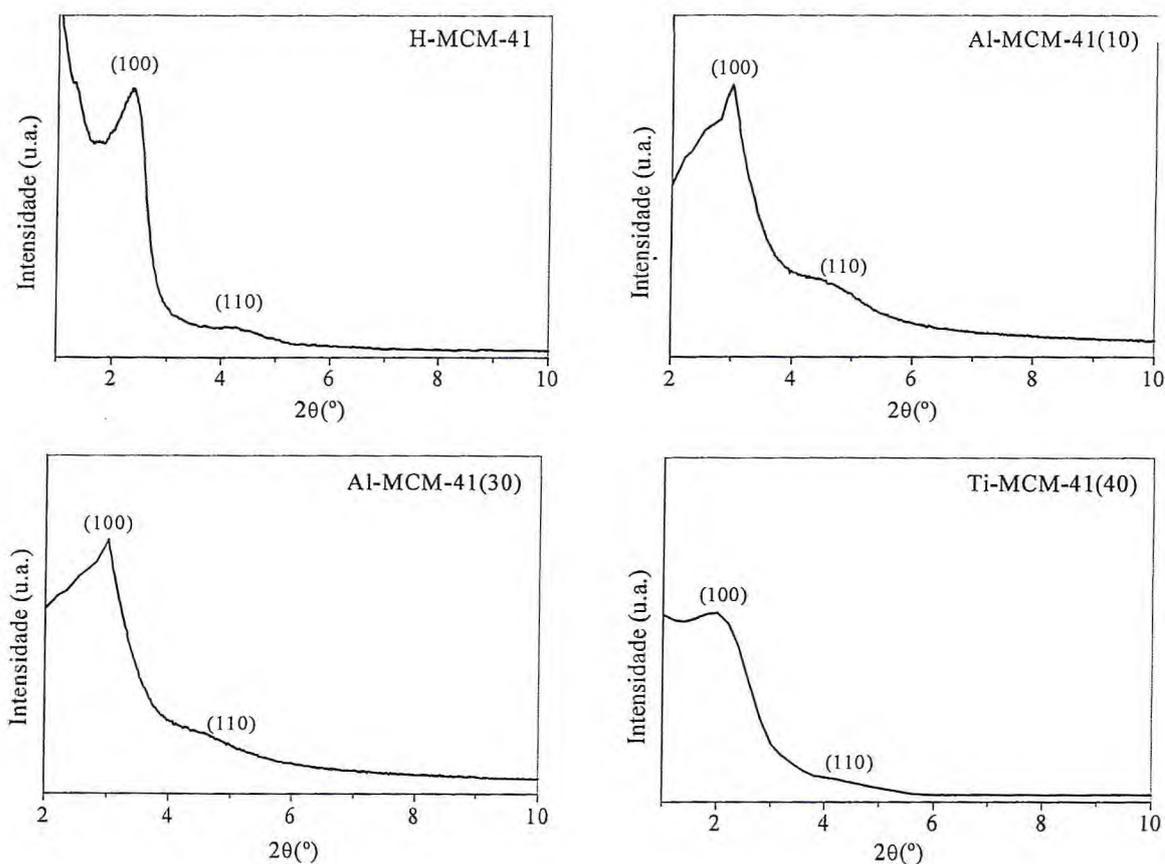
Material	Razão mássica Si/Metal = Al ou Ti		
	Calculado	Experimental ICP-OES	Experimental EDX
H-MCM-41	∞	∞	∞
Al-MCM-41(10)	10,3	10,8	11,1
Al-MCM-41(30)	31,1	32,4	35,2
Ti-MCM-41(30)	17,7	23,2	18,9
Ti-HMS(30)	17,7	18,1	19,2

De acordo com os resultados da tabela 4.1 observa-se uma diferença relativamente pequena entre as composições teóricas e aquelas calculadas por ICP-OES ou EDX, mostrando para ambas metodologias a elevada incorporação dos metais de dopagem. Este fato evidencia o sucesso da metodologia de síntese empregada, pois, em geral, para maiores relações de Si/metal empregadas (baixa quantidade de heteroátomo a ser incorporada) os valores são freqüentemente bem menores que os esperados, o que não ocorreu neste trabalho.

Considerando a maior sensibilidade da técnica espectroscópica adotou-se a partir deste momento a nomenclatura: H-MCM-41, Al-MCM-41(10), Al-MCM-41(40), Ti-MCM-41(40) e Ti-HMS(30) para representar adequadamente as amostras mesoporosas sintetizadas. O novo valor da razão molar Si/Ti foi recalculado a partir da composição em peso determinada por emissão atômica. O anexo I apresenta as curvas de calibração adotadas na quantificação por ICP-OES dos teores de Si, Al e Ti.

4.2.2 Difração de Raios-X (XRD)

A difração de raios-X de baixo ângulo é a técnica mais usual de caracterização da estrutura cristalina de materiais mesoporosos. A figura 4.2 apresenta os difratogramas dos materiais sintetizados. Em todas as amostras foi verificado o pico principal em $2\theta \approx 2,3-3 \text{ \AA}$, correspondente à reflexão (d_{100}) da estrutura hexagonal. No caso das amostras de H-MCM-41 e dos aluminossilicatos, o pico fraco que aparece em $2\theta \approx 4,2 \text{ \AA}$ (d_{110}) é indicativo do maior ordenamento de poros conseguido para estes materiais. Nos titanossilicatos nenhuma das reflexões secundárias (d_{110}), (d_{200}) e (d_{210}) da estrutura hexagonal mesoporosa foram verificadas, provavelmente devido ao fato da síntese ser toda realizada à temperatura ambiente e as características cinéticas da cristalização segundo um mecanismo reacional sol-gel. Outro fator que pode contribuir para esta ocorrência experimental envolve a provável existência de coordenações de Ti diferentes de quatro. Os maiores ângulos observados para (d_{100}) em relação à amostra de H-MCM-41 são explicados em função dos maiores ângulos das ligações, Si-O-Al e Si-O-Ti¹⁵⁷.



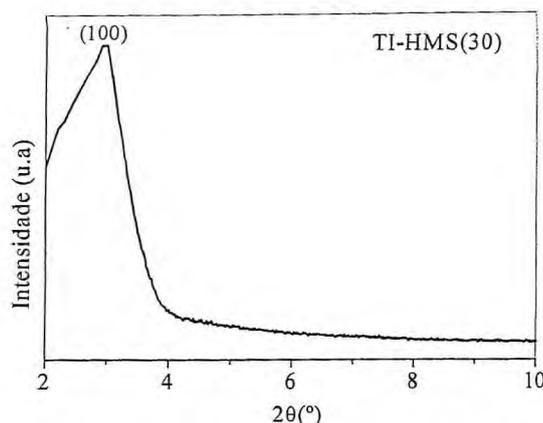


Figura 4.2 - Difratogramas de raios-X dos materiais: H-MCM-41, Al-MCM-41(10), Al-MCM-41(30), Ti-MCM-41(40) e Ti-HMS(30), após calcinação.

Os valores de (d_{100}) foram utilizados para o cálculo do parâmetro unitário da célula hexagonal (a_0) em cada amostra. A tabela 4.2 apresenta os resultados encontrados.

Tabela 4.2 - Parâmetros estruturais dos materiais mesoporosos calcinados determinados via análise por difração de raios-X (XRD).

	H-MCM-41	Al-MCM-41(30)	Al-MCM-41(10)	Ti-MCM-41(40)	Ti-HMS(30)
d_{100} (Å)	37,3	29,9	28,9	30,4	38,4
a_0 (Å)	43,1	34,6	33,4	35,2	44,3

Particularmente, os difratogramas são muito semelhantes, mostrando uma boa uniformidade estrutural entre as amostras distintas e um efeito nítido de contração da rede cristalina. Os valores de d_{100} e a_0 diminuíram com o aumento das quantidades de Al e Ti incorporados, conforme verificado por diversos autores^{6,29,30}. Este comportamento indica uma menor cristalinidade para os materiais mesoporosos com heteroátomos em sua estrutura e pode estar associado a fatores como: pequena condensação dos grupos silanóis nas paredes dos poros, forte interação entre a espécie surfactante e o metal e a formação de micelas de pequeno diâmetro⁶. É relevante observar que esta tendência de aumento do caráter amorfo nas amostras substituídas ou dopadas com heteroátomos pode vir a ser uma característica interessante para o surgimento de sítios ativos que favoreçam a catálise a partir da superfície.

4.2.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros FTIR das amostras sintetizadas foram obtidos diretamente das amostras em pó e estão apresentados na figura 4.3 a seguir.

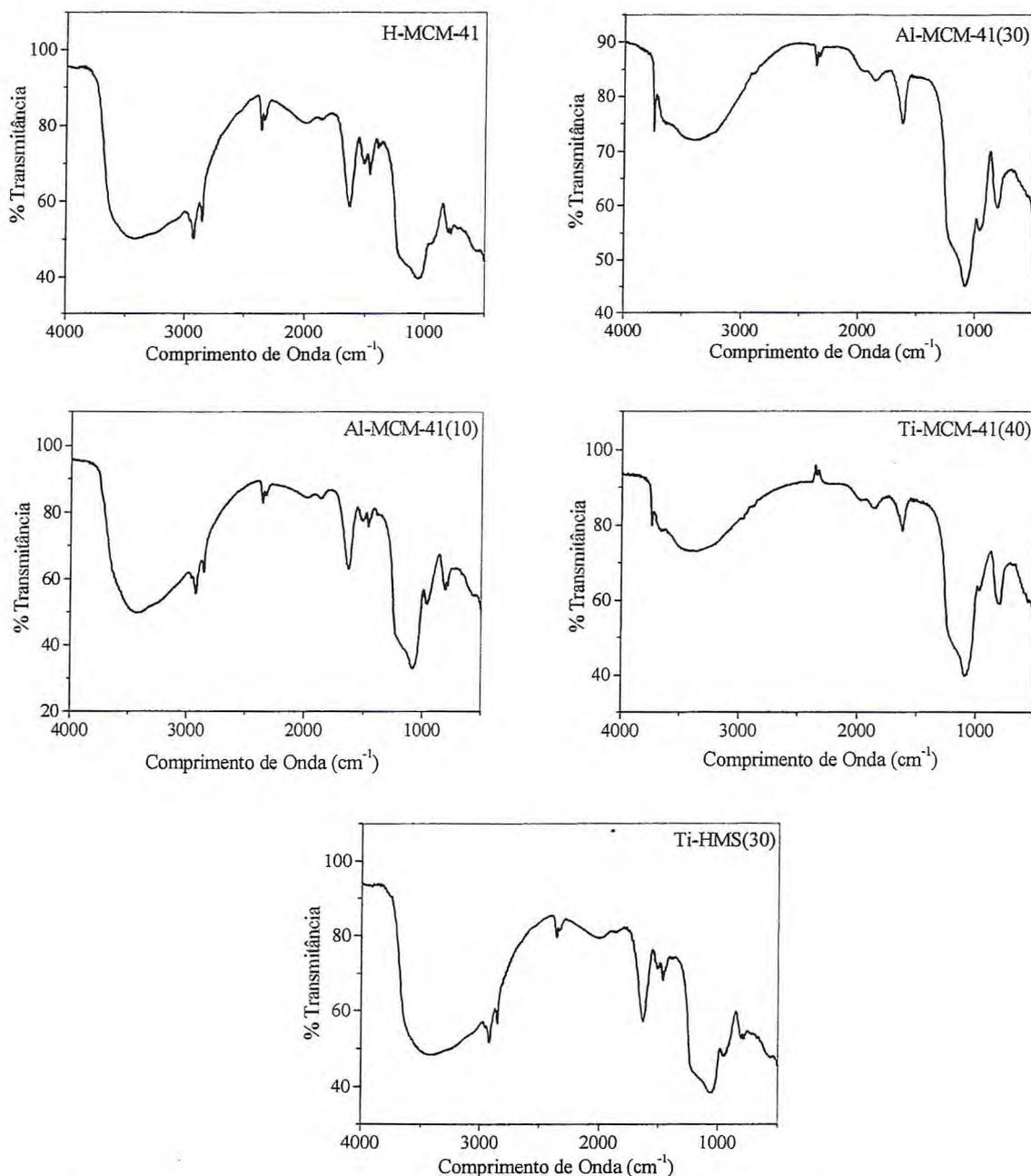


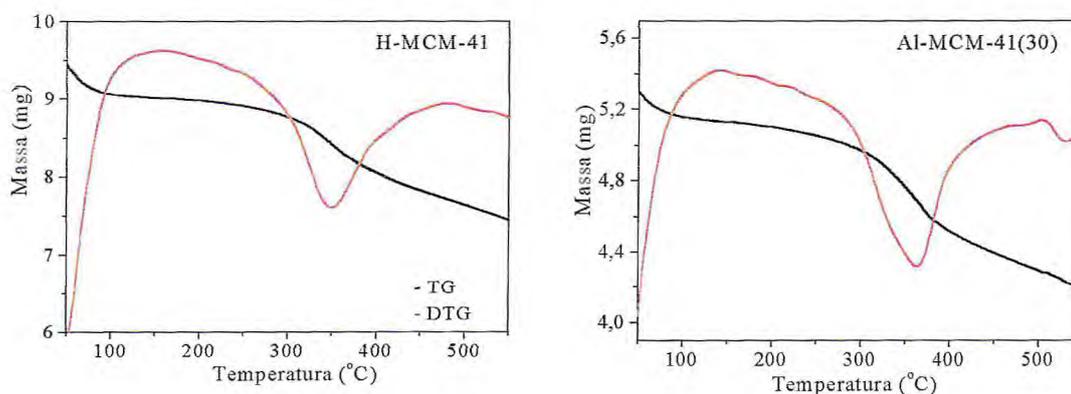
Figura 4.3 - Espectros de infravermelho (ATR-FTIR) dos materiais: H-MCM-41, Al-MCM-41(10), Al-MCM-41(30), Ti-MCM-41(40) e Ti-HMS(30), após calcinação.

Como era esperado para este tipo de material, os espectros FTIR apresentam uma grande semelhança, principalmente porque as vibrações dos estiramentos simétricos e assimétricos associadas às ligações Si-O-Si, Al-O-Si e Ti-O-Si ocorrem na mesma faixa

espectral (de 1200 a 1000 cm^{-1})¹⁵⁸. A banda larga entre 4000-3000 cm^{-1} é comumente atribuída às tensões simétricas e assimétricas das ligações da água na superfície externa (3400 cm^{-1}) e às vibrações de OH nos diferentes grupos silanóis (-SiOH isolado em 3750 cm^{-1} , -SiOH interno à estrutura em 3650 cm^{-1} ou -SiOH ligado a hidrogênio em 3540 cm^{-1}). A banda a 1630 cm^{-1} está normalmente associada à deformação H-O-H da água adsorvida, enquanto uma banda larga entre 1050-1250 cm^{-1} está associada às tensões assimétricas de Si-O-Si na estrutura. Em adição, o aparecimento da banda fraca a 970-962 é uma boa evidência da incorporação de heteroátomos metálicos à sílica pura (MCM-41). Comumente, esta banda está ligada às vibrações dos estiramentos -Si-O-Si- ou -Si-O-M (M = Al, Zn, Ti, Zr, etc) e sua intensidade aumenta com a quantidade de heteroátomo adicionada à estrutura devido à superposição verificada dos tetraedros de SiO_4 e TiO_4 ¹⁵⁹. A presença de bandas associadas aos estiramentos CH (3050-3120 cm^{-1}) do surfactante mostram ainda estruturas muito estáveis capazes de reter tais moléculas mesmo após a etapa de calcinação. Finalizando, a banda em 800-820 cm^{-1} está relacionada às tensões assimétricas das unidades SiO_4 , de forma que sua intensidade diminui com o grau de isomorfismo estrutural.

4.2.4 Análise Térmica (TG/DTG)

A figura 4.4 apresenta os perfis termogravimétricos das amostras após processo preliminar de extração por solvente do surfactante.



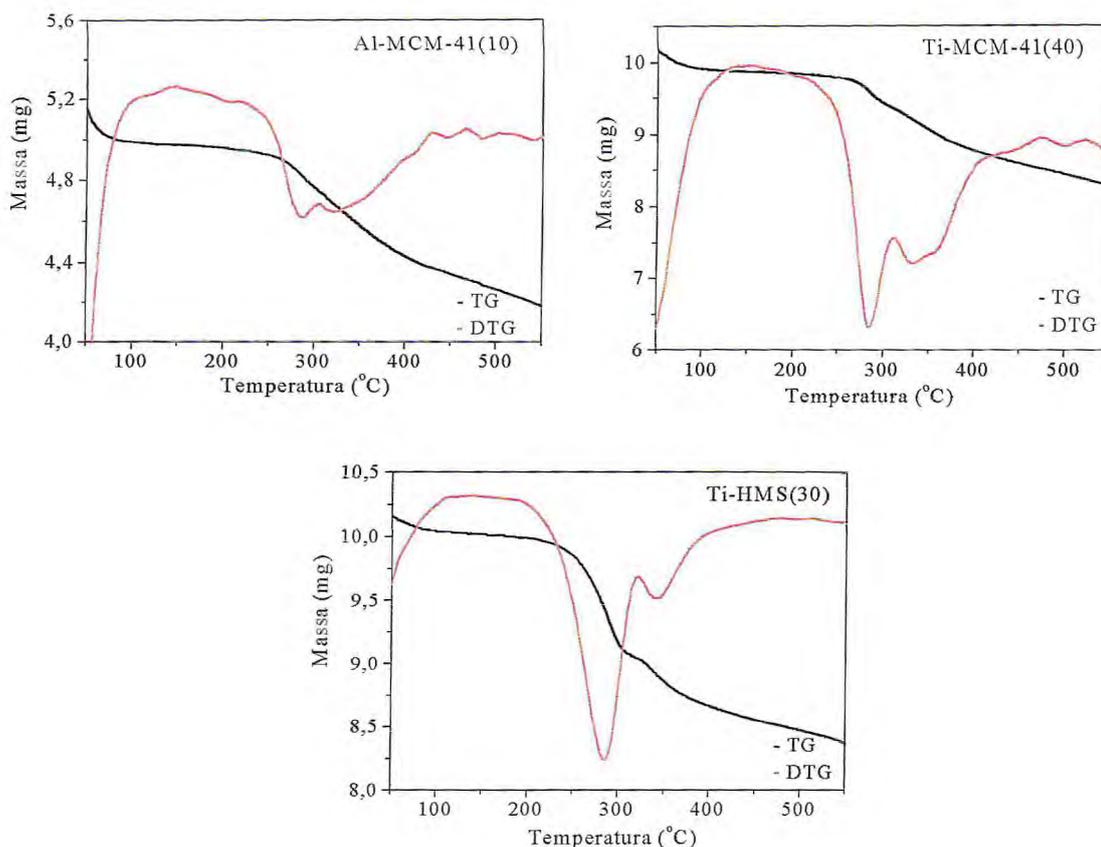


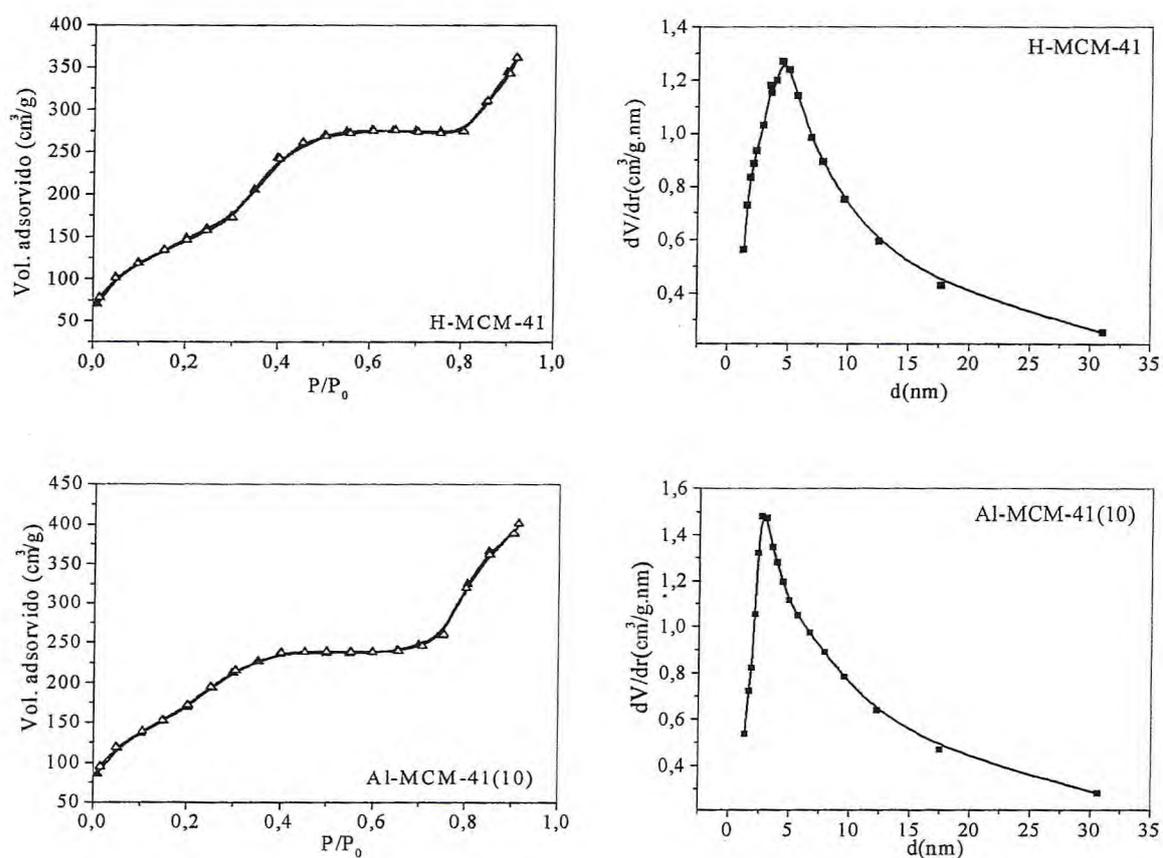
Figura 4.4 - Curvas TG/DTG dos materiais não calcinados: H-MCM-41, Al-MCM-41(10), Al-MCM-41(30), Ti-MCM-41(40) e Ti-HMS(30).

As curvas TG/DTG das amostras em estudo mostram três picos distintos de perda de massa. O primeiro, entre 25-125 °C, está relacionado às perdas de etanol e água adsorvidos, e os demais picos, com perdas moderadas, entre 200-320 °C e 330-400 °C, são associados à eliminação do surfactante (cloreto de dodecilamônio ou dodecilamina) a partir dos centros ácidos fracos e fortes existentes nos canais mesoporosos¹⁶⁰. Esta decomposição do surfactante a partir dos centros de elevada força e os fenômenos de desidratação/condensação de grupos silanóis se prolongam até cerca de 600 °C¹⁶¹, embora para estes eventos as perdas sejam ainda muito pouco significativas. Convém ressaltar que a maior parte do surfactante já havia sido removida durante os tratamentos iniciais de extração por solventes com a mistura etanol/HNO₃ 0,1M, o que reduziu em cerca de 50 % a massa de gabarito a ser removida. Adicionalmente, a partir deste comportamento térmico e da eficiência observada de remoção por solventes, foi possível trabalhar durante a calcinação (ar estático) com taxas mais elevadas de aquecimento e reduzir significativamente o tempo total para “purificação” do material mesoporoso.

Os tempos médios de calcinação produzidos por esta metodologia são de 3,5 h, muito inferiores aos relatados na literatura por alguns autores^{6,40,105}, que variam entre 5 e 12 horas.

4.2.5 Isotermas de Adsorção de N₂ a 77 K e Distribuição de Tamanho de Poros

As isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a 77 K e as correspondentes curvas de distribuição de tamanho de poros dos materiais mesoporosos estão apresentadas na figura 4.5. Em todas as amostras foram obtidas isotermas do tipo IV segundo a classificação IUPAC para materiais porosos¹⁶².



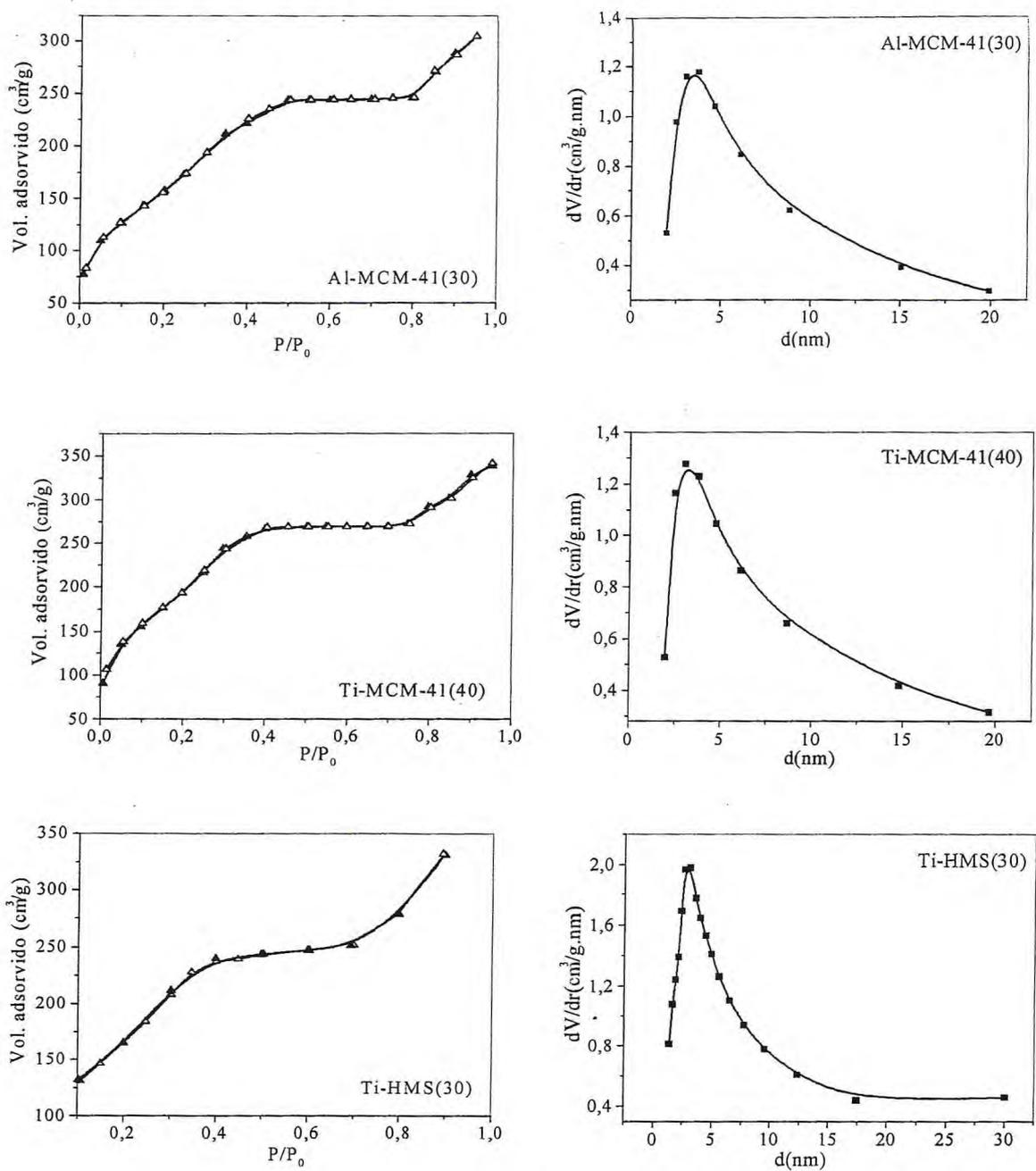


Figura 4.5 - Isotermas de adsorção de N₂ a 77 K e distribuição de tamanho de poros dos materiais: H-MCM-41, Al-MCM-41(10), Al-MCM-41(30), Ti-MCM-41(40) e Ti-HMS(30), após calcinação.

Notadamente três regiões distintas de adsorção são verificadas a partir das isothermas. A primeira, entre $0,01 < p/p_0 < 0,42$, corresponde à formação da mono e das multicamadas adsorvidas nas paredes dos poros mesoporosos. A segunda, entre $0,42 < p/p_0 < 0,80$, está relacionada à condensação capilar do adsorbato no interior dos poros (ponto de inflexão entre 0,35-0,40), e uma terceira, em $p/p_0 > 0,80$, representa a adsorção em multicamadas sobre a

superfície externa do sólido. Também pode ser observada a quase inexistência de ciclos de histerese a altas pressões, o que geralmente indica a ausência de outras fases cristalinas nos canais e um preenchimento uniforme dos mesoporos, sem bloqueios para a difusão do N₂. A baixas pressões, entretanto, esta característica pode ser explicada em termos da metodologia experimental usada (tempos curtos e temperaturas não adequadas para degaseificação), que acreditamos não ter sido a mais indicada para os materiais analisados. De forma geral, o formato irregular da isoterma é típico de materiais mesoporosos obtidos em meio micelar contendo surfactantes de cadeia curta (C₈-C₁₂)¹⁶³.

As distribuições de tamanho de poros para os materiais sintetizados são apresentadas na mesma figura 4.5 e foram determinadas segundo o modelo de Barret, Joyner e Halenda (BJH)¹⁴⁷, a partir da equação de Kelvin usando um ramo de dessorção de no mínimo 9 pontos experimentais até $p/p_0 = 0,90$. As curvas obtidas mostram uma distribuição relativamente larga de poros com máximos centrados a 44,4 Å; 30,5 Å; 33,3 Å; 30,4 Å e 31,2 Å, para as amostras H-MCM-41, Al-MCM-41(10), Al-MCM-41(30), Ti-MCM-41(40) e Ti-HMS(30), respectivamente. Esta baixa cristalinidade está provavelmente associadas às características da metodologia sol-gel empregada (cinéticas de hidrólise e condensação elevada), as quais tendem a produzir materiais mais amorfos.

A análise dos dados de adsorção na faixa de $0,05 < p/p_0 < 0,30$ segundo o modelo BET (mínimo de 5 pontos) e dos dados de dessorção, segundo o método BJH permitiu calcular os parâmetros texturais de área superficial específica (S_{BET}), diâmetro médio de poros (d_{poro}) e volume específico de poros (V_{poro}), conforme apresentado na tabela 4.3. Os valores de espessura média da parede porosa (Wt) foram estimados a partir dos valores de a_0 e d_{poro} .

Tabela 4.3 - Propriedades físicas dos materiais mesoporosos sintetizados: H-MCM-41, Al-MCM-41(10), Al-MCM-41(30), Ti-MCM-41(40) e Ti-HMS(30), após calcinação.

	S_{BET} (m ² /g)	d_{poro} (Å)	V_{poro} (cm ³ /g)	Wt^* (nm)
H-MCM-41	544,8	41,4	0,56	0,16
Al-MCM-41(10)	569,3	32,4	0,46	0,11
Al-MCM-41(30)	658,7	33,9	0,65	0,06
Ti-MCM-41(40)	657,3	31,1	0,51	0,40
Ti-HMS(30)	745,7	28,1	0,52	1,62

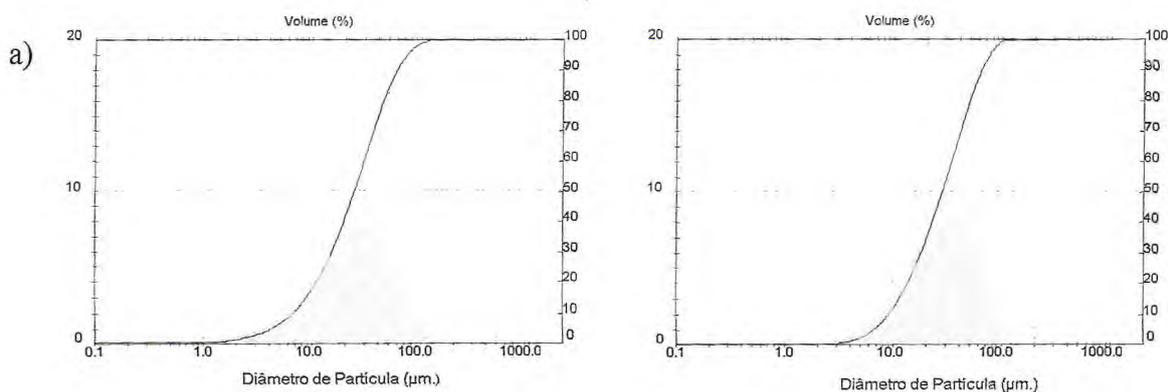
* $Wt = a_0 - d_{poro}$.

Os valores dos parâmetros estruturais em todas as amostras confirmam a natureza mesoporosa dos sólidos obtidos, embora as áreas superficiais (S_{BET}) estimadas sejam relativamente baixas para este tipo de material. A inclusão dos metais na estrutura mesoporosa H-MCM-41 determinou um aumento moderado na área superficial, enquanto os valores de diâmetro e volume de poros diminuíram com o aumento da quantidade de metal incluído no sólido, o que é comum neste tipo de amostras onde a cristalinidade diminui com o grau de substituição isomórfica do silício e as condições de síntese empregada não favorecem a formação de canais regulares como os observados para os sólidos obtidos por via hidrotérmica.

Por outro lado, a espessura de poros (Wt) aumentou significativamente para as amostras de Ti-MCM-41(40) e Ti-HMS(30) indicando uma maior estabilidade e potencial catalítico para estes materiais, enquanto que os valores obtidos para os aluminossilicatos, são consideravelmente baixos, desfavorecendo, a princípio, a estabilidade e o seu uso posterior como catalisador (ácido ou redox). No caso particular da amostra de Ti-HMS, os diferentes estados de coordenação do titânio (5 e 6) favorecem o aumento da acidez superficial de Brønsted.

4.2.6 Análise do Tamanho de Partículas por Espalhamento de Luz (LS)

As curvas de distribuição de tamanhos dos materiais sintetizados estão apresentadas na figura 4.6. As estimativas dos diâmetros se basearam na distribuição por volume das diferentes partículas formadas. O momento ou diâmetro médio de massa ou volume – $D[4,3]$, dentre os outros tipos de diâmetro, foi o parâmetro escolhido como mais representativo para a aferição dos tamanhos dos cristais, o qual se constitui na medida mais adequada e empregada para cálculos em processos da engenharia química¹⁴⁸.



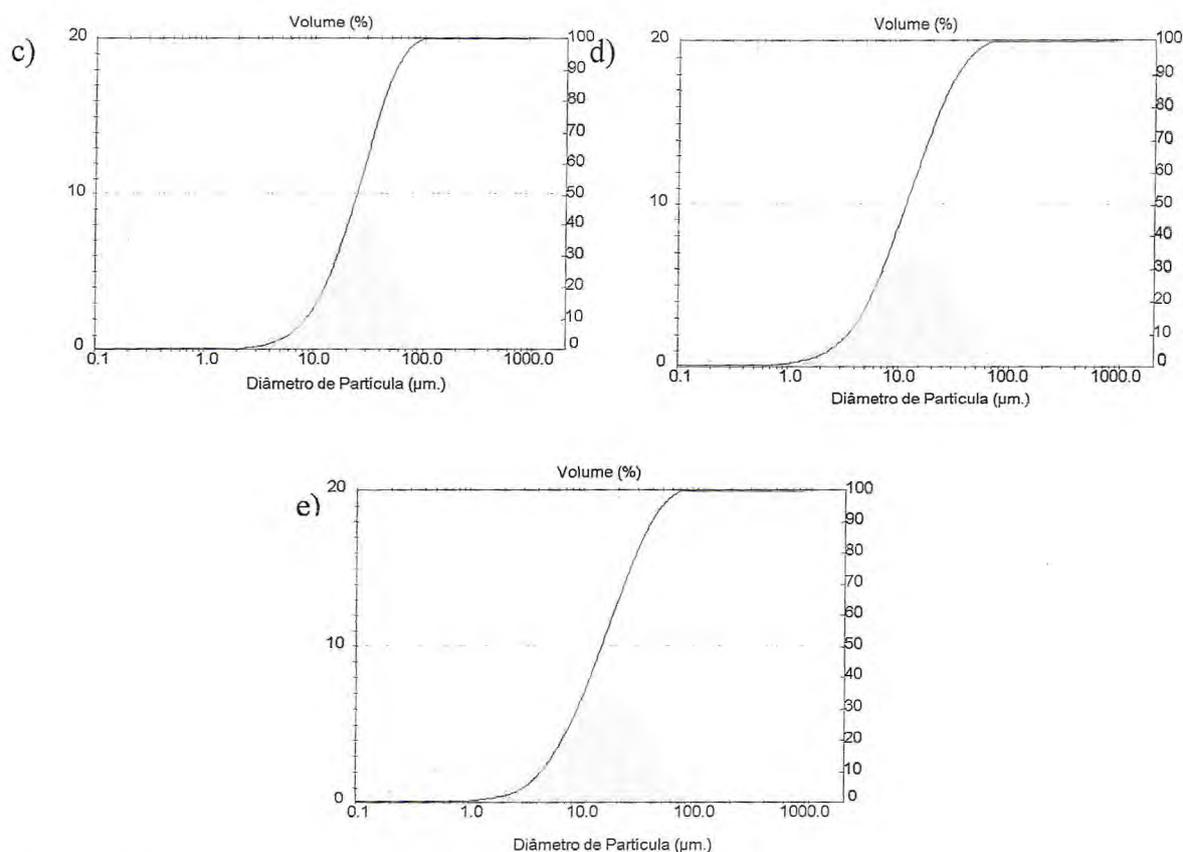


Figura 4.6 - Curvas de distribuição de tamanho de partícula dos materiais mesoporosos sintetizados: a) H-MCM-41, b) Al-MCM-41(30), c) Al-MCM-41(10), d) Ti-MCM-41(40) e e) Ti-HMS(30) calcinados, segundo a técnica de espalhamento de luz.

Diferentemente da análise por microscopia eletrônica que só permite uma estimativa de $D[1,0]$ ou número médio de comprimento, a técnica de difração a laser permite o cálculo de $D[4,3]$ a uma densidade constante do material. Nos experimentos realizados o valor de densidade foi o mesmo para todas as amostras e igual a $1,12 \text{ g/cm}^3$. Conforme a figura 4.6, as distribuições obtidas em todos os casos são do tipo normal ou Gaussiana com um único valor para as estatísticas básicas de média, mediana e moda. A tabela 4.4 apresenta os diâmetros médios estimados para as amostras em estudo.

Tabela 4.4 - Estimativa de diâmetros de partículas segundo a técnica de difração a laser.

Diâmetros derivados, μm					
Amostra	Volume D[4,3]	Área D[3,2]	Comprimento D[2,1]	Número D[1,0]	Moda (normal)
H-MCM-41	29,49	12,99	4,33	1,68	32,38
Al-MCM-41(10)	32,72	18,72	8,91	3,93	38,08
Al-MCM-41(30)	28,76	16,58	7,26	2,90	32,01
Ti-MCM-41(40)	15,39	6,95	2,13	0,68	12,56
Ti-HMS(30)	18,78	8,90	3,25	1,31	18,12

Para os materiais H-MCM-41, Al-MCM-41(10) e Al-MCM-41(30) os diâmetros médios, D[4,3], são relativamente próximos, enquanto os valores de D[1,0] apresentam-se como valores relativamente altos para materiais desta natureza, conforme comparação com os dados de Grün et al.¹⁶⁴. Estes autores realizaram estudos via microscopia eletrônica de varredura (SEM) da morfologia de materiais mesoporosos MCM-41 obtidos em meio alcoólico e fortemente alcalino, e encontraram para uma série de amostras sintetizadas a partir de diferentes brometos de n-alquiltrimetilamônio ($n = 12, 10, 16, 18, \text{ e } 20$), diâmetros médios D[1,0] de 0,4 a 1,1 μm . No caso dos titanatos mesoporosos os diâmetros médios são ainda menores que as correspondentes amostras de aluminossilicatos. De forma prática, acreditamos que tais dimensões são grandes o suficiente para garantir uma adsorção quantitativa sobre a superfície do adsorvente e, em outra perspectiva, adequadamente pequenas para garantir o contato na superfície catalítica ativa.

4.2.7 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS)

A espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) é um poderoso método instrumental que permite conhecer o estado de oxidação das espécies metálicas e a natureza de outras espécies (óxido, cátions) ou impurezas na superfície de um determinado material. O poder de penetração médio varia entre 20-50 Å, dependendo do material. A figura 4.7 apresenta os espectros XPS para as amostras de H-MCM-41, Ti-MCM-41(40) e Ti-HMS(30). Durante a análise foram monitorados os sinais de Si (2p), O (1s), Al (2p) e Ti (2p).

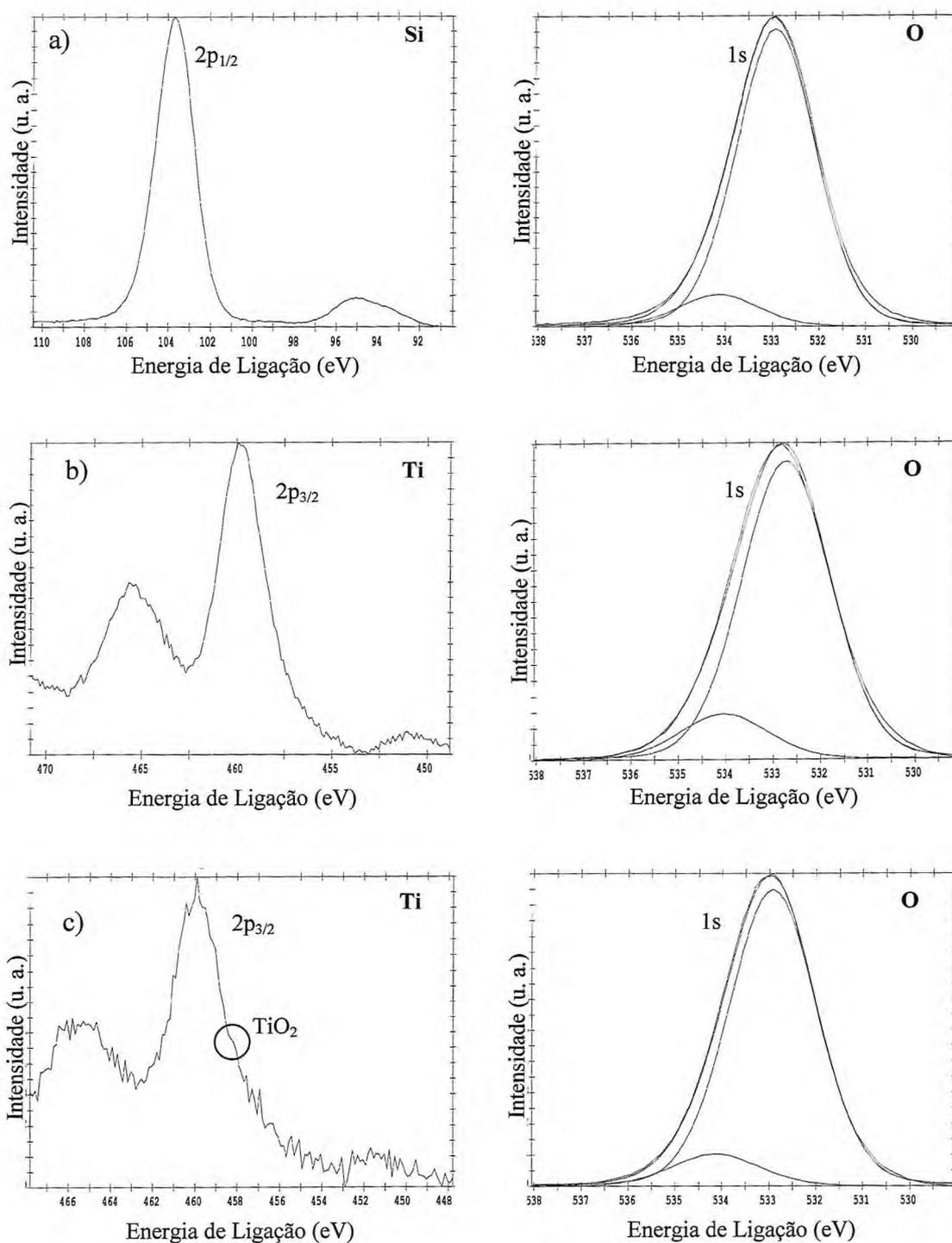


Figura 4.7 - Espectros XPS das amostras de a) H-MCM-41, b) Ti-MCM-41(40) e c) Ti-HMS(30).

Os espectros XPS O (1s) obtidos das diferentes amostras apresentam-se como curvas contínuas sem sobreposições ou deformações (ombros), o que caracteriza, a primeira vista, a ausência da formação de fases tipo óxidos dos metais (Al_2O_3 ou TiO_2). Tais espectros são representados por uma linha a 533,2 eV, a qual caracteriza o oxigênio das unidades SiO_4 . Da

mesma forma, a ausência do sinal de O (1s) a 530,2 eV, relacionado ao oxigênio em TiO₂, confirma a elevada substituição isomórfica pelo titânio na estrutura MCM-41. Nos titanossilicatos, o sinal em Ti (2p_{3/2}) ≈ 460 eV é o mesmo que se observa em titanossilicalita (TS-1) e está associado ao Ti⁴⁺ em coordenação tetraédrica. Nenhuma linha foi observada em 458,8 eV para o material Ti-MCM-41, ratificando a ausência de TiO₂ que determina um sinal típico nesta intensidade de radiação^{40,52,53}. Estas observações são consistentes com a formação das unidades de TiO₄ e com uma boa dispersão do Ti⁴⁺ ao longo da matriz mesoporosa. Para a amostra de Ti-HMS um pequeno ombro a 458,1 eV caracteriza uma pequena formação de óxido de titânio, e conseqüentemente a presença de Ti⁴⁺ com seis coordenações. Na amostra de Al-MCM-41(10), cujo espectro não está mostrado, não foi identificado o sinal de Al (2p_{1/2}) em 75 eV, indicando, neste caso, que provavelmente todo alumínio se encontra no interior da estrutura e não foi possível detectá-lo a partir das condições de análise. A amostra de H-MCM-41 apresentou o sinal característico de Si (2p_{1/2}) a 104 eV, correspondente ao silício nas unidades SiO₄.

Os valores da relação atômica Si/Ti foram estimados nas amostras dos titanossilicatos, encontrando-se para o Ti-HMS(30) uma Si/Ti ≈ 28,6, resultado muito próximo daquele encontrado por ICP-OES, e para o Ti-MCM-41(40) uma Si/Ti ≈ 89,5. O valor baixo da razão Si/Ti determinado para este material revela que o titânio está preferencialmente no interior e não na superfície do sólido, caracterizando-a como pobre em titânio. Já para o material Ti-HMS-30, o titânio distribui-se na superfície de modo semelhante ao corpo da amostra, conforme observado anteriormente por Stakheef, et al⁵² em espécies contendo baixas concentrações deste metal (inferior a 5%).

4.3. Caracterização da Acidez Superficial

4.3.1. Acidez por Titulometria com Indicadores de Hammet

A determinação da acidez presente na superfície de um sólido catalítico via titimétrica foi primeiramente descrita por Tamele¹⁶⁶ e plenamente desenvolvida nos trabalhos de Johnson¹⁶⁷, Benesi¹⁴⁹ e Walling¹⁶⁸. Conforme já apresentado, este método consiste na titulação da superfície do catalisador com uma base fraca, n-butilamina (nBA), usando um indicador adsorvido para detecção do ponto final. O número de sítios ácidos está representado por todas as espécies cuja força ácida é menor ou igual ao pK_a do indicador empregado¹⁶⁹. Os indicadores foram escolhidos por apresentarem cores na região ácida mesmo em presença de

impurezas alcalinas que mascaram o resultado final de viragem. Uma idéia clara da acidez superficial por este método pode ser comprovada a partir das respectivas concentrações de H_2SO_4 , equivalentes ao pH na transição de formas do indicador, ou seja, 90 % de H_2SO_4 para um pK_a de - 8,2; 0,02 % de H_2SO_4 para um pK_a de 1,5 e 0,003 % de H_2SO_4 para um pK_a de 3,3. Os resultados obtidos nesta parte do estudo estão apresentados na tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Acidez superficial dos materiais mesoporosos calcinados: H-MCM-41, Al-MCM-(30), Al-MCM-41(10), Ti-MCM-41(40), Ti-HMS(30) e zeólita Y, usando volumetria com indicadores de adsorção.

Amostra	mmol (nBA)/g			Total
	$pK_a : +3,3$ a $+1,5$	$pK_a : +1,5$ a $-8,2$	$pK_a < -8,2$	
H-MCM-41	0,08	-	-	0,08
Al-MCM-41(30)	0,14	0,08	-	0,22
Al-MCM-41(10)	0,17	0,27	0,01	0,45
Ti-MCM-41(40)	0,26	-	-	0,26
Ti-HMS(30)	0,35	0,04	-	0,39
Zeólita Y	0,43	-	-	0,43

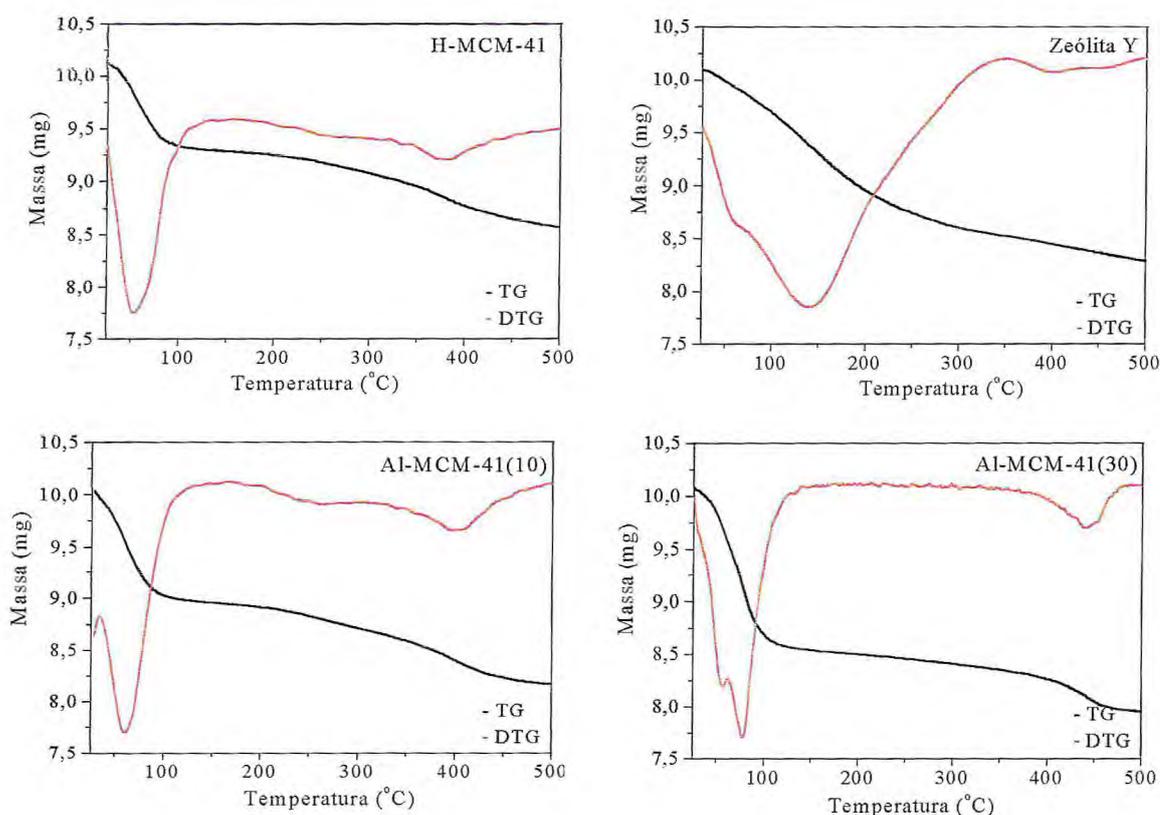
À exceção da antraquinona (base fraca), os outros indicadores dão cores na faixa ácida quando em contato com todas as amostras mesoporosas. De um modo geral, a acidez cresce sensivelmente com o aumento das quantidades de alumínio ou titânio incorporados à estrutura, seja pela descompensação de carga gerada ou pela formação de grupos silanóis, centros isolados de metal ou íons do metal deficientemente coordenado (centros de Lewis). Na amostra de sílica pura, H-MCM-41, a acidez é praticamente desprezível e reação ácida só foi possível com uma base muito forte ($pK_a = 3,3$). A amostra de Ti-HMS(30), por outro lado, mostrou uma acidez elevada e comparável à da zeólita Y e do material Al-MCM-41(10), materiais fortemente ácidos. Esta acidez está representada pelos centros ácidos de Brønsted (silanóis) originados a partir do titânio com 5 e 6 coordenações (hidratação do íons de Ti^{4+})¹⁶⁵.

A título de comparação, Benesi¹⁴⁹, em seus estudos sobre acidez em superfícies catalíticas, relata valores de 0,43 mmol nBA/g para um catalisador de craqueamento tipo SiO_2/Al_2O_3 ($S_{BET} = 545 \text{ m}^2/\text{g}$); 0,16 mmol nBA/g para um catalisador tipo Filtrol SR ($S_{BET} = 131 \text{ m}^2/\text{g}$) e 0,85 mmol nBA/g para um catalisador tipo SiO_2/MgO ($S_{BET} = 693 \text{ m}^2/\text{g}$).

Segundo este autor, a força ácida requerida para uma espécie atuar como catalisador em reações de craqueamento deve ser equivalente a um pK_a inferior a 1,5; o que foi prontamente verificado para a amostra de Al-MCM-41(10), que possui mais de 60 % da sua concentração ácida representada por sítios de moderados a forte. Este comportamento se mostrou inverso para o material Al-MCM-41(30) e principalmente para os materiais Ti-MCM-41(40), Ti-HMS(30) e zeólita Y, que apresentam a quase totalidade de sua acidez relacionada a sítios tipo fracos a moderados (pK_a : +3,3 a +1,5).

4.3.2 Acidez por Termodessorção de Base (ciclohexilamina) Adsorvida

A determinação de acidez por este método decorre da habilidade que a molécula de ciclohexilamina (CHA) possui em interagir com todos os sítios ácidos presentes na superfície do sólido, sendo o número destes sítios calculados a partir da quantidade de amina adsorvida até a saturação. As respectivas curvas termogravimétricas de dessorção da base (CHA) nos materiais mesoporosos e na zeólita Y estão apresentadas na figura 4.8.



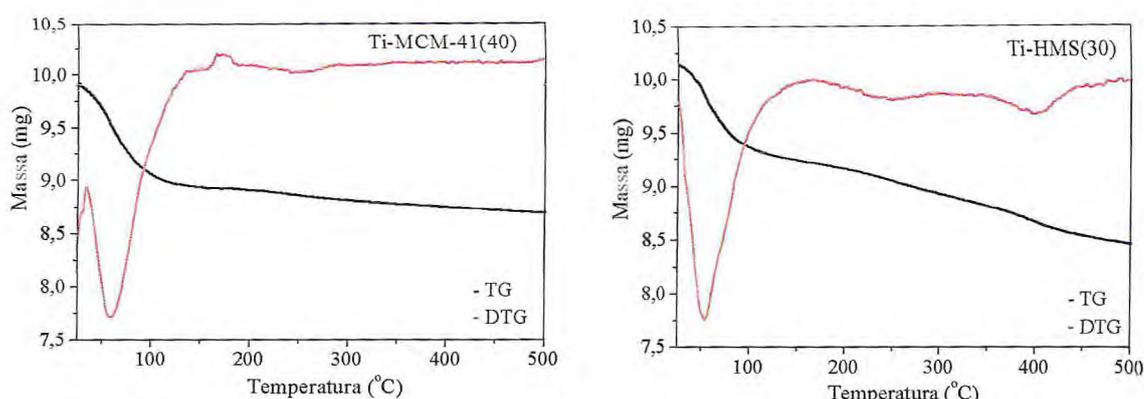


Figura 4.8 - Curvas TG/DTG de dessorção de ciclohexilamina para avaliação da acidez superficial dos materiais mesoporosos: H-MCM-41, zeólita Y, Al-MCM-41(10), Al-MCM-41(30), Ti-MCM-41(40) e Ti-HMS(30).

O conjunto dos materiais mesoporos analisados apresentou, em geral, três eventos distintos de perda de massa. O primeiro, entre 20 e 110 °C, corresponde a dessorção de água adsorvida. Obviamente este resultado não foi quantificado. O segundo, entre 170-280 °C, está associado a dessorção de CHA a partir dos sítios ácidos fracos e moderados, e o terceiro, entre 330-470 °C, refere-se a dessorção de CHA a partir dos sítios ácidos moderados a fortes. A amostra de zeólita apresentou ainda uma perda de massa significativa entre 110-210 °C associada a ciclohexilamina fracamente adsorvida. Diferentemente do método usual de termodessorção de n-butilamina (nBA) proposto por Araújo et al.¹⁷⁰ e Jaroniec e Araújo¹⁷¹ em que os vapores da molécula de nBA adsorvidos a baixa temperatura (≈ 95 °C) representam uma medida da força ácida total, o método utilizado nos experimentos de adsorção com CHA prever somente uma estimativa da força ácida de Brönsted de moderada a forte que se manifesta entre 240-450 °C, conforme descrito por Mokaya e Jones^{72,172,173}. Segundo os mesmos autores, é comum creditar este tipo de acidez como sendo a mais importante para a maioria dos processos catalíticos heterogêneos.

A tabela 4.6 apresenta as propriedades ácidas dos catalisadores sintetizados, usando termodessorção de ciclohexilamina (CHA).

Tabela 4.6 - Acidez superficial dos materiais mesoporosos calcinados: H-MCM-41, Al-MCM-(30), Al-MCM-41(10), Ti-MCM-41(40), Ti-HMS(30) e zeólita Y, usando termodesorção de ciclohexilamina (CHA) adsorvida.

Amostra	mmol (CHA)/g			
	110-210 °C	170-280 °C	330-470 °C	Total
H-MCM-41	-	-	0,101	0,101
Al-MCM-41(30)	-	-	0,221	0,221
Al-MCM-41(10)	-	0,094	0,182	0,276
Ti-MCM-41(40)	-	0,128	-	0,108
Ti-HMS(30)	-	0,086	0,184	0,270
Zeólita Y*	0,288	-	0,021	0,309

* A força dos sítios ácidos é caracterizada como de fraca a moderada.

Está claro a partir destes resultados que a introdução do alumínio e titânio na estrutura mesoporosa aumenta consideravelmente a força ácida moderada de Brönsted e Lewis. A amostra de Ti-HMS(30) apresentou uma acidez próxima a do aluminossilicato Al-MCM-41(10), ratificando as diferentes coordenações do Ti^{4+} , o que aumenta a acidez de Brönsted. Os materiais H-MCM-41 e Ti-MCM-41, por sua vez, mostraram acidez bastante inferior aos demais, o que implica, de forma prática, em uma minimização do potencial catalítico destes materiais. A zeólita Y, como esperado, apresentou a maior força ácida, porém com predomínio dos sítios ácidos de Brönsted de fracos a moderados. O comportamento observado, a bom termo, concorda em grande parte com os resultados determinados por volumetria com indicadores de adsorção.

4.3.3 Acidez por Dessorção à Temperatura Programada de Amônia (TPD-NH₃)

A acidez superficial total neste método pode ser estimada para uma faixa relativamente grande temperatura, estando a força dos sítios relacionada às correspondentes temperaturas de dessorção. A figura 4.9 apresenta as curvas TPD-NH₃ para as amostras de H-MCM-41, Al-MCM-41(10), Ti-MCM-41(40) e Ti-HMS(30).

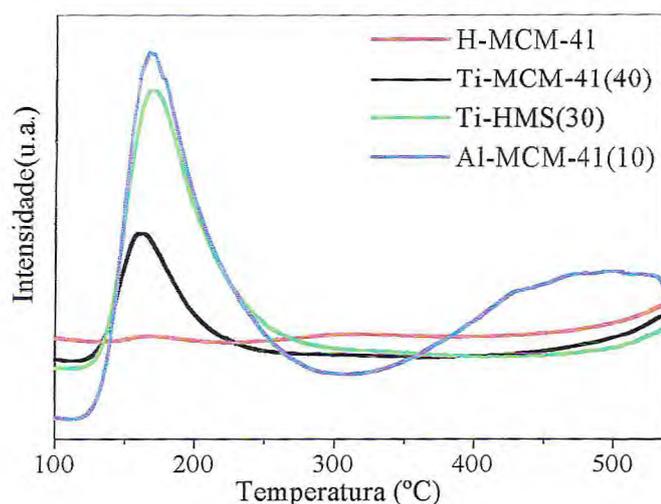


Figura 4.9 - Curva de termodessorção de amônia para os materiais mesoporosos: H-MCM-41, Al-MCM-41(10), Ti-MCM-41(40) e Ti-HMS(30).

As curvas de desorção da amônia em todas as amostras apresentam uma banda larga entre 100-210 °C, o que caracteriza a existência de uma distribuição heterogênea da força ácida, similar a sílica amorfa. O histograma da figura 4.10 apresenta os diferentes valores de acidez para esta distribuição, segundo as faixas de temperatura usualmente empregadas para caracterizar a natureza ácida dos materiais mesoporosos.

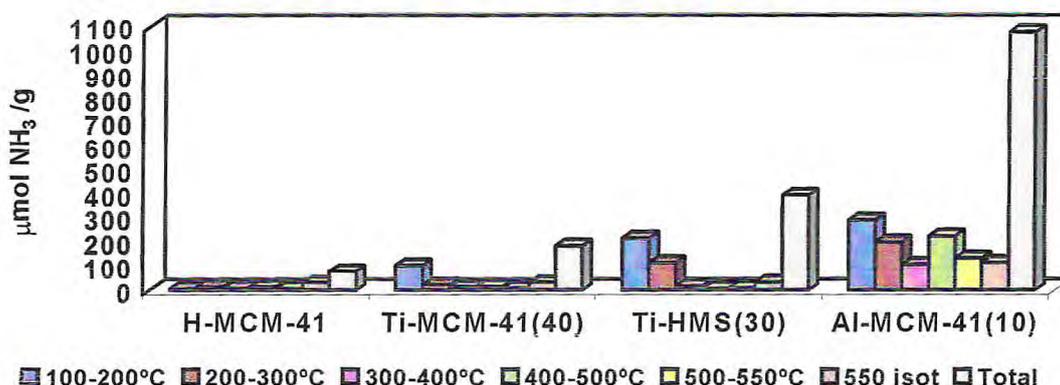


Figura 4.10 - Histograma da acidez superficial dos materiais mesoporosos: H-MCM-41, Al-MCM-41(10), Ti-MCM-41(40) e Ti-HMS(30), após desorção termoprogramada de amônia.

Como pode ser visto a partir do histograma de acidez, o material H-MCM-41 praticamente não apresenta acidez superficial mensurável por esta técnica, enquanto o Al-MCM-41(10) é excessivamente ácido e possui a distribuição mais heterogênea entre todas as amostras. Para os titanatos mesoporosos, a acidez é sensivelmente maior para a amostra de Ti-

HMS(30), embora ainda muito inferior a amostra de Al-MCM-41(10). A análise detalhada para os titanatos mesoporosos mostra uma maior concentração da acidez nas faixas de temperatura de 100 a 300 °C, que correspondente a sítios ácidos de natureza fraca a moderada, enquanto o material Al-MCM-41(10) apresenta ainda uma notável força ácida entre 400 e 550 °C. Por outro lado, os valores de temperatura máxima de dessorção (T_{max}) estão situados entre 160-162 °C para as amostras H-MCM-41 e Ti-MCM-41(40), e entre 165-167 °C para os materiais Al-MCM-41(10) e Ti-HMS(30), mais ácidos. Estes valores caracterizam materiais onde predominam sítios ácidos de fracos a moderados.

Em base quantitativa, os valores de acidez extraídos a partir do histograma foram: **0,079** mmol NH₃/g para o material H-MCM-41; **0,187** mmol NH₃/g para o material Ti-MCM-41(40); **0,397** mmol NH₃/g para o material Ti-HMS(30) e **1,077** mmol NH₃/g para o material Al-MCM-41(10). Desta feita os materiais Al-MCM-41(10) e Ti-HMS(30) se mostram como espécies bastante interessantes para o uso em diversos processos catalíticos ácidos ou redox. Particularmente, a acidez para estes materiais está representada pela presença de grupos silanóis isolados (Si-OH), pelos grupos ácidos de Al-OH, Ti-OH, Al-O-Si-OH e Ti-O-Si-OH e pela formação de estruturas com íons de Al e Ti deficientemente coordenados.

Para finalizar, observa-se a existência de amônia sem dessorver em temperaturas superiores a 500 °C, o que sugere a existência de sítios ácidos com elevada força em todas as amostras.

4.3.4 Acidez por Adsorção de Piridina Acoplada a Espectroscopia no Infravermelho

Com o objetivo principal de realizar um estudo aprofundado da natureza ácida dos materiais sintetizados foi empregada a técnica de adsorção de piridina (PY) acoplada à quantificação por espectroscopia no infravermelho (ATR-FTIR). Convém salientar que os estudos se restringiram às análises dos titanossilicatos mesoporosos, os quais, na prática, combinam uma elevada força ácida de Brønsted a uma apreciável acidez de Lewis. Em estudos posteriores comprovaremos que estes aspectos são fundamentais ao desenvolvimento da reação de oxidação em fase líquida do antraceno, escolhida como reação-modelo para os estudos de atividade catalítica. Os aluminossilicatos foram descartados nesta investigação por apresentarem uma força ácida com distribuição muito heterogênea de sítios, o que notadamente origina uma diversidade de produtos de reação a partir das reações ácidas sobre a superfície hidroxilada do catalisador (baixa seletividade ao produto principal). A amostra de

H-MCM-41 foi prontamente rejeitada por apresentar uma baixa acidez superficial, o que vem sendo seguidamente evidenciado ao longo deste trabalho.

A Figura 4.11 apresenta os espectros IR da piridina adsorvida em amostras de Ti-MCM-41(40) e Ti-HMS(30) após dessorção sob vácuo a 25 e 100 °C.

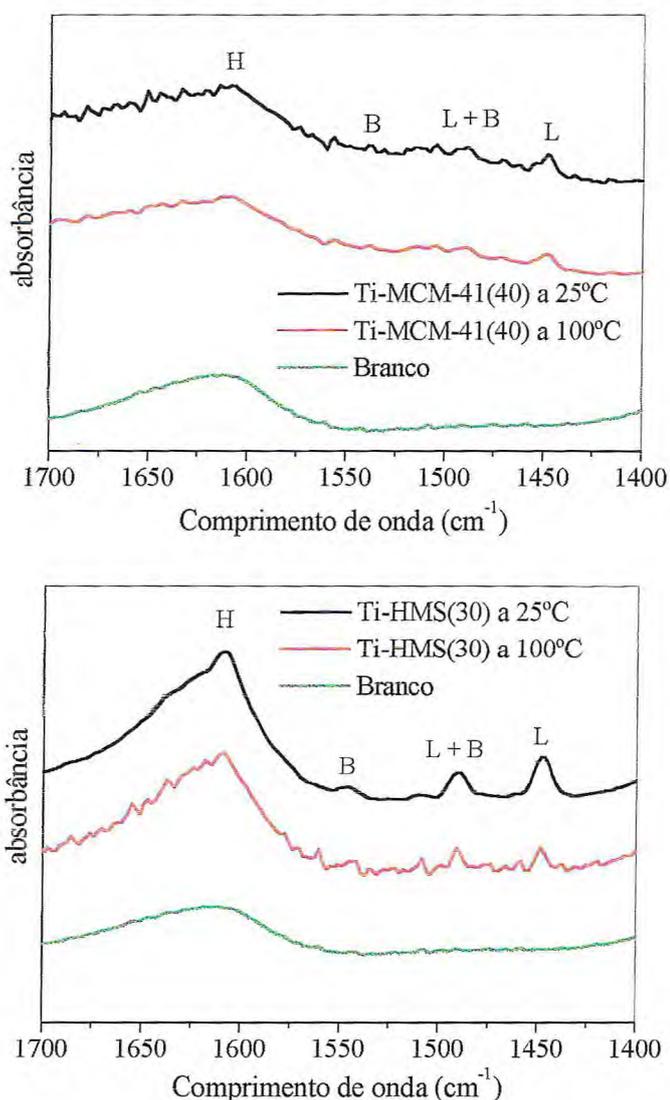


Figura 4.11 - Espectros IR da piridina adsorvida para os materiais mesoporosos: Ti-MCM-41(40) e Ti-HMS(30) após tratamento térmico a diferentes temperaturas.

Os espectros no infravermelho, da piridina adsorvida para ambos os materiais à temperatura ambiente (25 °C), mostram, conforme Datka et al.¹⁷⁴, as bandas características da piridina ligada ao hidrogênio (PYH) em 1640 cm⁻¹, da piridina ligada aos centros ácidos de Brønsted (B) em 1540 cm⁻¹, da piridina ligada aos centros ácidos de Lewis (L) em 1450 cm⁻¹ e da piridina ligada aos centros ácidos de Brønsted (B) e de Lewis (B+L) em 1490 cm⁻¹. Para a

amostra de Ti-HMS(30) estas bandas permanecem após tratamento a 100 °C, embora em menor intensidade, e praticamente inexistem ou desaparecem para a amostra de Ti-MCM-41(40) nesta temperatura. Na tabela 4.7 estão apresentados os dados relativos às quantidades de piridina adsorvida nos centros ácidos principais de Brönsted (B) e Lewis (L). Os resultados obtidos por esta técnica são, em geral, mais baixos, em função da tendência da piridina (base fraca) em interagir somente com os sítios ácidos fortes.

Tabela 4.7 - Acidez superficial dos materiais mesoporosos calcinados: Ti-MCM-41(40) e Ti-HMS(30) usando espectroscopia no infravermelho da piridina (PY) adsorvida.

$\mu\text{mol PY/g}^*$					
Temperatura	Amostra	C_L	C_B	Total $C_B + C_L$	C_L / C_B
25 °C	Ti-HMS(30)	41,16	21,38	62,54	1,92
100 °C	Ti-HMS(30)	15,43	14,82	30,25	1,04
25 °C	Ti-MCM-41(40)	34,49	-	34,49	-
100 °C	Ti-MCM-41(40)	21,12	-	21,12	-

* Para os cálculos de C_L e C_B foram usados os coeficientes de extinção molar de Brönsted (I_B) e de Lewis (I_L) determinados por Datka e colaboradores¹⁷⁴.

A tabela 4.7 mostra claramente uma força ácida maior para o material Ti-HMS(30) pois neste material os centros ácidos de Brönsted e de Lewis permanecem quantificáveis nas duas temperaturas de adsorção (25 e 100° C), o que não ocorre com o material Ti-MCM-41(40), denotando a existência de sítios silanóis débeis e incapazes de interagir com a piridina (PY). Ainda para esta amostra, constatamos a existência quase que exclusiva de centros ácidos de Lewis. Esta última evidência experimental, aparentemente “anormal”, pode ser explicada em função da dificuldade sofrida pela molécula de PY em interagir com os sítios ácidos de Brönsted, que certamente para este material estão principalmente localizados nas paredes mais internas dos poros, sendo praticamente inacessíveis por conta de efeitos difusionais. Esta evidência experimental concorda prontamente com os resultados obtidos por XPS onde já se observava uma pequena proporção de espécies Ti^{4+} na superfície externa da amostra de Ti-MCM-41, caracterizando uma acidez “interna” de Brönsted. Em sentido contrário, para o material Ti-HMS encontrou-se uma acidez “externa” de Brönsted com valores prontamente quantificáveis. Segundo Tuel⁴⁰, a não formação de centros ácidos de Brönsted capazes de interagir com a piridina indica uma baixa dispersão de Ti^{4+} na superfície

do material e existência das espécies de Ti^{4+} principalmente como titânio isolado e/ou tetraedricamente coordenado a partir da substituição do silício na estrutura cristalina. Por outro lado, para altas quantidades de titânio incorporado, o surgimento de centros de Brønsted pode também estar associado a nanodomínios de titânio com cinco e seis coordenações.

De um modo geral, os centros ácidos de Lewis são mais fortes na amostra de Ti-MCM-41(40), pois uma menor variação no número de sítios é observada com o aumento da temperatura na faixa investigada.

CAPÍTULO 5

ESTUDOS CATALÍTICOS E DE
OTIMIZAÇÃO DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO
DO ANTRACENO

5 ESTUDOS CATALÍTICOS E DE OTIMIZAÇÃO DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO EM FASE LÍQUIDA DO ANTRACENO SOBRE MATERIAIS MESOPOROSOS

Considerando os resultados ao longo do trabalho iniciou-se nesta fase do trabalho um estudo detalhado da reação de oxidação em fase líquida do antraceno para os materiais mesoporosos sintetizados. Foram investigados os efeitos do tipo de catalisador mesoporoso (aluminossilicato ou titanossilicato), da natureza do solvente empregado (aprótico ou prótico) e do oxidante utilizado (H_2O_2 ou Terc-butilhidroperóxido-TBHP). De forma coerente optamos por um desenvolvimento experimental centrado nos materiais mesoporosos de titânio, os quais apresentaram o melhor conjunto de propriedades superficiais associadas às características da reação de oxidação, ou seja, elevada área superficial, dimensões suficientemente largas para a retenção em sua estrutura porosa da molécula do poliaromático (antraceno), maior uniformidade dos centros ácidos e consideráveis acidez superficial de Brønsted e principalmente de Lewis.

5.1 Caracterização dos Produtos e Reagentes e Considerações Mecanísticas

A figura 5.1 apresenta diferentes perfis cromatográficos gerados na caracterização dos reagentes e produtos ao longo da reação de oxidação do antraceno. As curvas de calibração usadas na quantificação por cromatografia líquida (HPLC) das concentrações de antraceno e 9,10-antraquinona estão devidamente relacionadas no anexo II deste trabalho.

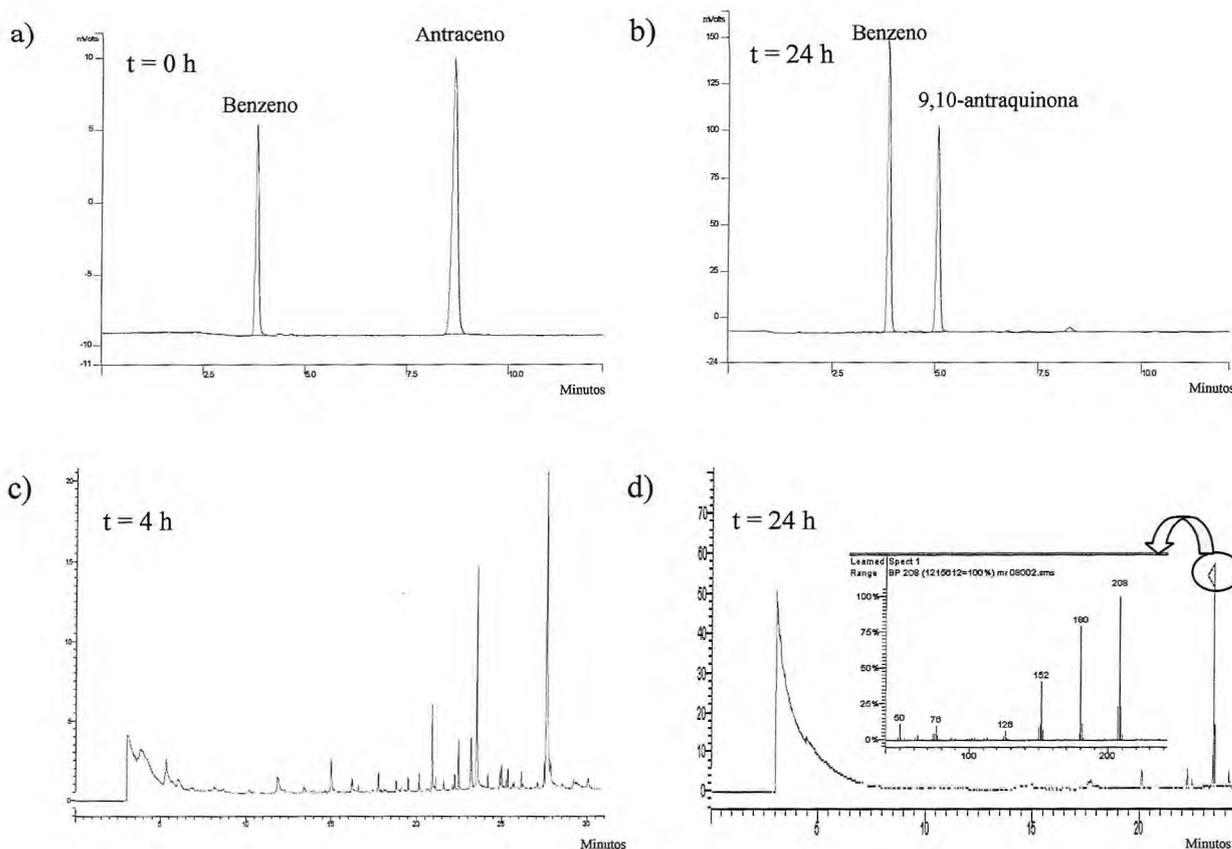


Figura 5.1 - Cromatogramas típicos, por HPLC: a) e b) e GC/FID/MS: c) e d) para os reagentes e produtos da oxidação em fase líquida do antraceno em diferentes tempos de reação sobre catalisador mesoporoso Ti-HMS(30).

Os cromatogramas HPLC revelaram picos bem definidos para o antraceno e para a 9,10-antraquinona, com tempos médios de retenção (t_R) de 8,7 min e 5,2 min respectivamente. Analogamente, nos cromatogramas GC/FID os tempos de retenção encontrados foram de 20,8 min para o antraceno e 23,5 min para a 9,10-antraquinona. A análise por GC/FID nas primeiras horas de reação identificou ainda uma diversidade de compostos oxigenados (intermediários cetônicos e hidroxilados), que foram posteriormente convertidos no produto principal até o final do processo de oxidação. Entre estes compostos, estão 9,10-dihidro-9-oxoantraceno ou antrona ($t_R = 23,2$ min); 9,10-antracenediol ($t_R = 24,2$ min), 2-hidroxiantraquinona ($t_R = 25,1$ min); ácido antraflávic ($t_R = 27,2$ min), etc. Uma proposta mecanística para a reação de oxidação do antraceno sobre o sólido mesoporoso é por demais complexa. Segundo Sheldon¹⁰⁰ e Ziolek¹⁰¹, em presença de um solvente aprótico, como o benzeno, as espécies metálicas de Ti^{4+} reagem segundo uma via oxidativa heterolítica tipo peroxometal, de maneira tal que, a natureza dos produtos formados é diretamente influenciada pelas formas ácidas de Brønsted e de Lewis presentes no meio.

A figura 5.2 apresenta as principais espécies ativas em processos de oxidação catalisados por peneiras moleculares de titânio.

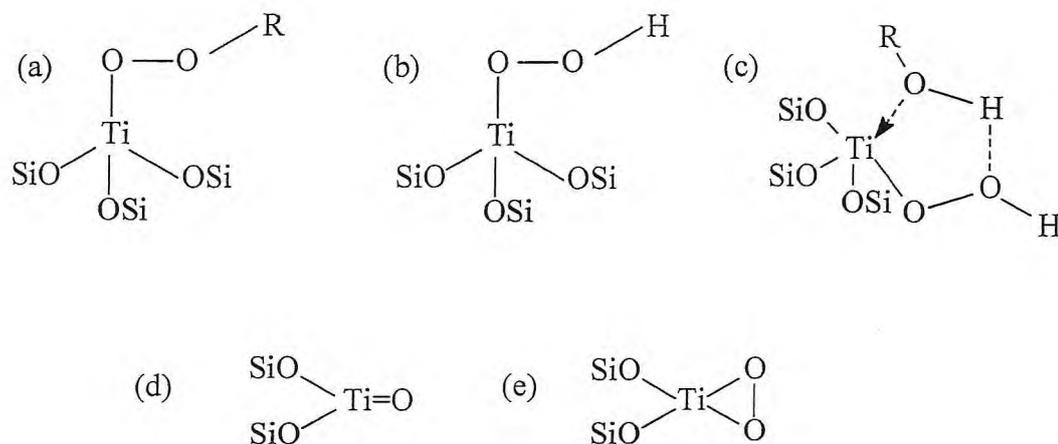


Figura 5.2 – Intermediários reacionais comuns em processos de oxidação catalisados por materiais mesoporosos de titânio. a: alquilperoxotitânio, b: hidropoxotitânio, c: titânio-peroxosolvente, d: titânio isolado, e: ciclo oxotitanil.

5.2 Efeito das Variáveis Reacionais

A influência das variáveis reacionais relacionadas à natureza do catalisador, do solvente e do oxidante sobre a reação de oxidação do antraceno foi estudada neste trabalho. Os principais resultados relacionados estão apresentados nos itens 5.2.1 a 5.2.5 a seguir.

5.2.1 Efeito das Propriedades Texturais e Ácidas do Catalisador

Os vários catalisadores mesoporosos sintetizados foram testados na oxidação do antraceno usando terc-butilhidroperóxido (TBHP) a 75 °C. Os parâmetros de conversão do antraceno (*CONV* %), seletividade (*SELET* %) para 9,10-antraquinona e frequência de rotação de reação - *TOF* foram empregados na avaliação da atividade catalítica dos materiais. As expressões ou fórmulas usadas nos cálculos destes parâmetros estão apresentadas nas equações (5.1 - 5.3) que se seguem:

$$CONV \% = \frac{(C_{A0} - C_A)}{C_{A0}} \times 100 \quad (5.1)$$

onde: C_{A0} é a concentração inicial de antraceno e C_A é a concentração em um tempo t de reação.

$$SELET \% = \frac{C_{A_{Quinona}}}{(C_{A0} - C_A)} \times 100 \quad (5.2)$$

onde: $(C_{A0} - C_A)$ é a concentração de antraceno que reagiu e $C_{A_{Quinona}}$ é a concentração de 9,10-antraquinona formada ao final da reação.

$$TOF = \frac{\text{quantidade de 9,10-antraquinona formada (mmol)}}{\text{quantidade de metal (mmol)} \times \text{tempo (h)}} \quad (5.3)$$

A tabela 5.1 apresenta o comportamento catalítico dos sólidos sintetizados para a reação de oxidação do antraceno.

Tabela 5.1 - Efeito do catalisador sobre a conversão de antraceno e seletividade para 9,10-antraquinona na reação de oxidação em fase líquida do antraceno. Catalisadores usados: H-MCM-41, Al-MCM-41(10), Al-MCM-41(30), Ti-MCM-41(40), Ti-HMS(30) e zeólita Y.

Amostra	Conversão %	Seletividade 9,10-antraquinona %	Outros %	TOF (h ⁻¹)
H-MCM-41	9,57	31,28	68,72	-
Al-MCM-41(10)	92,44	23,17	76,83	4,50
Al-MCM-41(30)	78,68	20,54	79,46	9,62
Ti-MCM-41(40)	71,16	72,45	27,55	27,2
Ti-HMS(30)	93,89	96,76	3,24	46,7
Zeólita Y	33,34	28,28	71,72	0,70
Branco	2,21	0,88	-	-

Condições reacionais: 100 mg de catalisador, 10 mL de benzeno, 160 mg antraceno (0,90 mmols), razão molar TBHP: antraceno = 8, tempo de reação = 24 h.

Os resultados obtidos mostram elevadas conversões para os materiais tipo aluminossilicatos e titanossilicatos, uma baixa conversão para a zeólita Y e uma conversão desprezível para a sílica pura (H-MCM-41). Na ausência do catalisador nenhuma hidroxilação do benzeno foi observada e somente traços do produto principal, 9,10-antraquinona, foram formados. Para este produto, os maiores rendimentos são obtidos quando do uso dos materiais Ti-MCM-41(40) e Ti-HMS(30), onde predominam os sítios ácidos de Lewis de força moderada. No caso dos materiais Al-MCM-41(30) e Al-MCM-41(10) as altas conversões se opõem às baixas seletividades. Estes fatos demonstram claramente o importante papel da natureza e força dos sítios ácidos do titânio na reação de oxidação. Os valores inferiores de conversão e seletividade sobre o material zeolítico Y ($d_{\text{poro}} = 7,4 \text{ \AA}$) são atribuídos às limitações difusionais e/ou ao efeito de seletividade de forma determinados pelos reagentes, estados de transição e produtos formados¹⁰³, sendo a acessibilidade aos sítios ácidos no interior dos mesoporosos controlada pelo tamanho destas espécies. Diferentemente, nos titanatos mesoporosos Ti-MCM-41 ($d_{\text{poro}} = 31,1 \text{ \AA}$) e Ti-HMS ($d_{\text{poro}} = 28,1 \text{ \AA}$), os canais suficientemente largos e a natureza dos grupos ácidos favorecem uma seletividade superficial para as moléculas polares ou de mais alta polarizabilidade, determinando a adsorção destas e as subseqüentes transformações reacionais. Assim é que, presumivelmente o antraceno, rico em elétrons π é atraído à superfície do catalisador a partir das interações com os centros ácidos de Brönsted e subseqüentemente convertido a 9,10-antraquinona via centros ácidos de Lewis. De outra forma, para os aluminossilicatos que possuem menor concentração de sítios ácidos de Lewis, a adsorção e catálise se processam principalmente sobre os centros ácidos de Brönsted. A elevada obtenção de produtos hidroxilados ratifica esta proposição.

Para as discussões anteriores, o diâmetro crítico da molécula de antraceno foi tomado como sendo igual a $7,3 \text{ \AA}$ ¹²⁵. Segundo Coker et al.¹⁷⁵, o diâmetro crítico (diâmetro do menor cilindro que pode circunscrever a molécula) é o parâmetro mais adequado para se tratar a adsorção de aromáticos volumosos em zeólitas. Os valores de *TOF* para os catalisadores Ti-MCM-41(40) e Ti-HMS(30) no final da reação, $27,2 \text{ h}^{-1}$ e $46,7 \text{ h}^{-1}$, respectivamente, confirmam o maior potencial catalítico das espécies titanatos (ácidos de Lewis); principalmente para a espécie HMS que possui elevada espessura da parede de poros ($Wt \geq 1,5$). De forma geral, a presença de outras formas coordenadas de Ti ou de titânio extra-estrutural pouco interferiu na atividade catalítica em termos do % final de conversão.

5.2.2 Efeito da Natureza do Oxidante

A tabela 5.2 apresenta os resultados da avaliação da atividade oxidante das moléculas de H₂O₂ 30 % e TBHP 70 % para a oxidação catalítica do antraceno em benzeno sobre os catalisadores de titânio sintetizados.

Tabela 5.2 - Efeito do oxidante sobre a conversão de antraceno e seletividade para 9,10-antraquinona na reação de oxidação em fase líquida do antraceno.

Amostra	Conversão %	Seletividade 9,10-antraquinona %	Outros %
Ti-MCM-41(40) - H ₂ O ₂	8,15	3,34	96,66
Ti-HMS(30) - H ₂ O ₂	20,48	10,84	89,16
Ti-MCM-41(40) - TBHP	71,16	47,25	52,75
Ti-HMS(30) - TBHP	93,89	96,76	3,24

Condições reacionais: 100 mg de catalisador, 10 mL de benzeno, 160 mg antraceno (0,90 mmols), razão molar oxidante: antraceno = 8, tempo de reação = 24 h, temperatura = 75 °C.

Entre os oxidantes usados, a molécula de TBHP mostrou uma maior eficiência para a conversão e seletividade em meio aprótico apolar. Esta performance pode ser explicada em termos dos efeitos de solubilidade entre as espécies (em menor escala) e principalmente devido a hidrofobicidade da superfície do catalisador. As conversões em H₂O₂ foram em média 60 a 70 % inferiores àquelas obtidas em peróxido orgânico.

Em termos, a pouca solubilidade do H₂O₂ em benzeno (forte turvação) determina a formação de um sistema bifásico onde o contato entre a fase orgânica e o catalisador é dificultado. Por outro lado, quando do uso do TBHP como agente oxidante, o efeito de remoção da água favorece a hidrofobicidade da superfície e a atividade catalítica do material Ti-HMS(30), conforme Corma et al.¹⁰⁴. A hidrofobicidade do catalisador favorece a adsorção do reagente não polar, antraceno, em competição com o produto polar, 9,10-antraquinona, o que conseqüentemente aumenta a seletividade em relação ao produto principal. Arends et al.¹⁷⁶ consideram o material mesoporoso como um segundo “solvente”, extraíndo o substrato do meio reacional. De acordo com Busca et al.¹⁷⁷ e Finocchio et al.¹⁷⁸, a adsorção na superfície do catalisador está explicada em termos da ativação das ligações C-H do hidrocarboneto decorrentes das interações entre os orbitais ligante (σ) e anti-ligante (σ^*)

destas ligações e os orbitais d do cátion do metal de transição na superfície do catalisador. Estas interações produzem um fluxo de elétrons do redutor (hidrocarboneto) para o oxidante (cátion). Em um sólido mesoporoso Ti-HMS, as altas taxas de conversão e seletividade para o produto carbonilado (quinona), em detrimento dos compostos secundários hidroxilados, são explicadas em termos da rota peroxometal adotada, onde predominam as interações via centros ácidos de Lewis, conforme observado anteriormente por Jorda et al.¹⁷⁹, que encontrou seletividades superiores a 94 % para a conversão de até 92 % do ciclohexeno no respectivo derivado epóxido.

Dentro de um ponto de vista mais quantitativo, os resultados obtidos para os efeitos das espécies reacionais: catalisador mesoporoso - TiHMS(30) e oxidante orgânico - TBHP mostraram a excelente atividade catalítica frente à oxidação em fase líquida do antraceno, abrindo perspectivas viáveis da aplicação do sistema Ti-HMS/TBHP para a oxidação de outros PHAs ou outras moléculas orgânicas de interesse. Os valores de conversão (93,9 %) e seletividade (96,7 %) são muito superiores aos encontrados por Srinivas e colaboradores¹⁰⁷, que encontraram conversões e seletividades aproximadas de 6,7 % e 33,1 %, respectivamente, para a mesma reação sobre um catalisador de Ti-MCM-41 (1% Ti, $S_{\text{BET}} = 865$, $d_{100} = 38,5$ e $a_0 = 44,4$ Å). Neste mesmo estudo, as melhores performances foram dos materiais Cr-MCM-41 (3% Cr, $S_{\text{BET}} = 749$, $d_{100} = 39,9$ e $a_0 = 46,2$ Å) que apresentou uma conversão de 96,2 % com seletividade 97,1 % e Cr-MCM-41 isomórfico (0,46% Cr, $S_{\text{BET}} = 838$, $d_{100} = 37,8$ e $a_0 = 43,6$ Å) com conversão de 79,3 % e seletividade 97,9 %. Mesmo quando comparado a processos executados comercialmente (oxidação com vapor úmido, reação com ácido crômico em meio sulfúrico, processo estireno, etc), os resultados aqui obtidos ainda são considerados muito bons e atraentes para aplicações industriais. A tabela 5.3 abaixo apresenta informações a respeito de algumas plantas industriais relacionadas na literatura para a produção de 9,10-antraquinona.

Tabela 5.3 – Relação de processos industriais de produção da 9,10-antraquinona.

Fabricante	Descrição	Capacidade (ton/ano)
BASF	Reação do antraceno com CrO_3 em presença de H_2SO_4 48 %, fase líquida, 50-100 °C. Conversões superiores a 98 % e pureza de 99 %.	4×10^4 †
Aziendi Colori Nazionali affini	Oxidação em fase vapor com ar úmido, 340-390 °C, catalisador de vanadato de ferro. Conversões superiores a 95 %.	Não revelado †
BASF	Processo Estireno - A produção envolve a dimerização em meio ácido do estireno seguido de ciclização e oxidação do metil-lindano sobre catalisador de V_2O_5 / Sb_2O_5 / Ta_2O_5 . Rendimento de 77 %.	Não revelado †
Kawasaki Kasei Chemicals	Processo naftaleno - A produção se dá em três etapas: - oxidação do naftaleno em presença de ar/ V_2O_5 ; - reação de Diels-alder com butadieno 1,4; - oxidação final da hidroquinona com ar a 200 °C.	3×10^3 †
BASF, IG-Farben	Processo Antraquinona - A produção consiste na oxidação não-catalítica da antrona em ar a 30-80 °C, seguido de hidrogenação sobre catalisador de paládio a 40 °C e pressões inferiores a 5 bar. H_2O_2 é o produto principal.	5×10^5 †

Fonte - Dados extraídos a partir de: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Vol. A2[†], p. 347-354 e Vol. A18[†], p. 261-270, VHC Publishers, Weinheim, Germany, 1987.

5.2.3 Efeito do Solvente

A natureza do solvente tem um importante papel no rendimento e na cinética da reação de oxidação em fase líquida, determinando inclusive a formação de diversos produtos secundários. Segundo Clerici e Ingallina¹⁸⁰, o solvente prótico (ex. metanol, isopropanol, e H_2O) participa ativamente da reação levando a formação de um complexo coordenado com o catalisador, conforme a figura 5.3 abaixo:

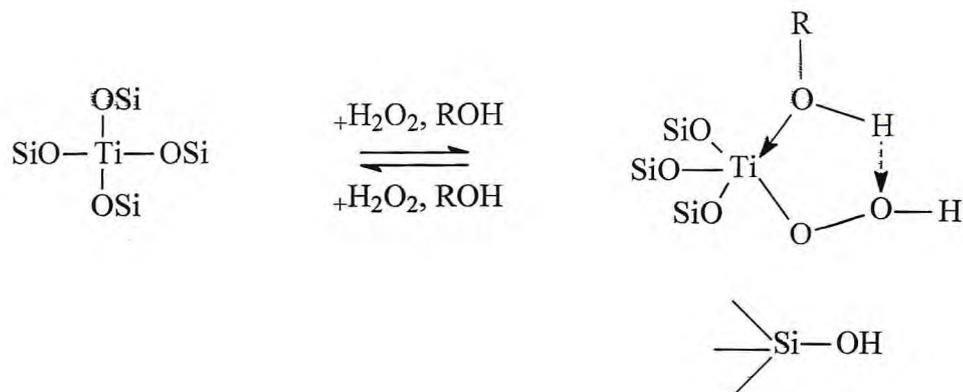


Figura 5.3 - Formação do intermediário peroxo-solvente com H_2O_2 em meio alcoólico.

Para estes autores, o intermediário peroxo-titânio solvatado (peroxo-solvente) produz uma modificação profunda na superfície do catalisador, tanto que na reação de epoxidação de alcenos com peróxido de hidrogênio é grande a formação de produtos hidroxilados (dióis) em detrimento à formação do produto principal, o epóxido. A coordenação de um solvente alcoólico é tão mais difícil quanto maior é o tamanho da cadeia alquílica do solvente.

A figura 5.4 apresenta os resultados de conversão e seletividade para os diferentes solventes empregados: benzeno (Benz), tetrahydrofurano (THF) e metanol (MeOH) na reação de oxidação do antraceno.

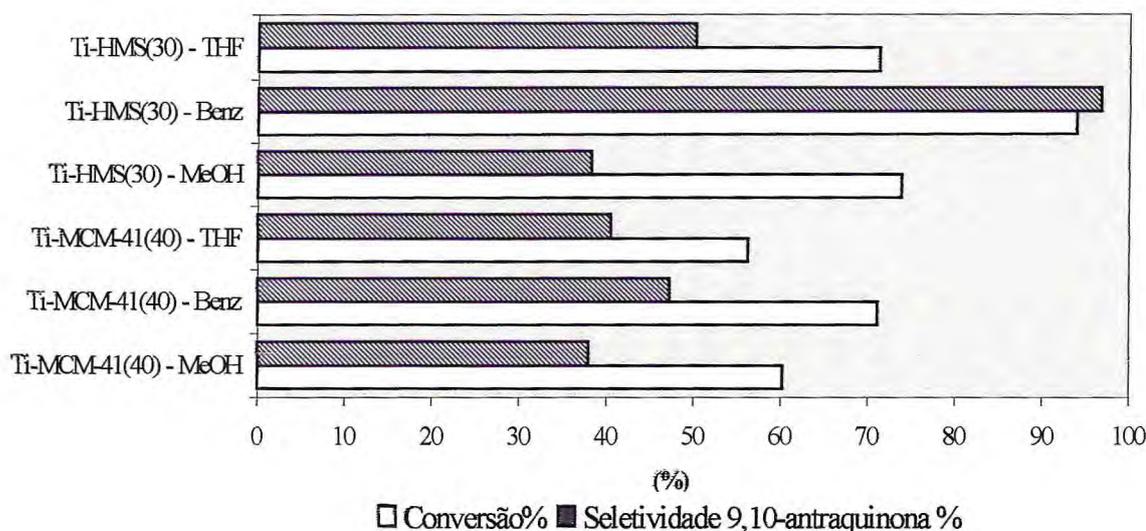


Figura 5.4 - Efeito do solvente sobre a conversão de antraceno % e a seletividade % para 9,10-antraquinona na reação de oxidação em fase líquida do antraceno a 75°C . Condições reacionais: 100 mg de catalisador, solvente = 10 mL, 160 mg antraceno (0,90 mmols), razão molar TBHP:antraceno = 8, tempo de reação = 24 h.

A análise dos dados da figura 5.4 evidencia a maior atividade catalítica e seletividade para o Ti-HMS(30) em benzeno usando TBHP como oxidante. A reação, neste caso, é extremamente dependente da polaridade do meio representada pela constante dielétrica (ϵ) do solvente. Para os solventes empregados temos os seguintes valores de polaridade: benzeno, $\epsilon = 2,28$; THF, $\epsilon = 7,58$ e CH_3OH , $\epsilon = 32,5$. Como tendência geral, observa-se que o aumento da constante dielétrica desfavorece a seletividade para o produto principal carbonilado, conforme verificado anteriormente por Srinivas¹⁰⁷ e Hulea e Dumitriu¹⁸¹. No caso do THF, o caráter básico ou nucleofílico desta molécula produz uma neutralização dos sítios ácidos¹⁸², diminuindo a atividade catalítica e seletividade para 9,10-antraquinona. Quando metanol é utilizado, o intermediário peroxo-titânio solvatado sofre um impedimento estérico à penetração no interior dos canais mesoporosos, o que conseqüentemente determina um menor rendimento na formação de 9,10-antraquinona e uma maior formação de compostos hidroxilados a partir das interações na superfície externa.

5.2.4 Efeito da Lixiviação do Catalisador

A liberação do metal da estrutura mesoporosa para a solução é um problema muito sério associado aos processos químicos envolvendo catálise heterogênea. Esse efeito de perda ou lixiviação, em geral, conduz à redução do rendimento e à formação de produtos secundários quando o metal lixiviado se constitui em uma espécie ativa para novas reações. Isto não ocorre com o Ti^{4+} que é uma espécie inerte em solução quando se trata de reações de oxidação envolvendo peróxidos¹⁸³. Em termos químicos a lixiviação se deve aos efeitos de solvólise da ligação metal-oxigênio pela ação seqüestrante de solventes polares, como H_2O , metanol, terc-butanol e ácido acético¹⁰¹. Segundo Carvalho et al.¹⁸⁴ os principais fatores que determinam a lixiviação do metal a partir da rede cristalina são: a natureza do metal de transição, a temperatura, a natureza do solvente, a natureza do oxidante, e o tipo de suporte. A fim de verificar a possível solubilização do metal, os licores finais dos experimentos de atividade catalítica descritos na tabela 10 (para 0,6 g de catalisador ou aprox. 2000 ppm de Ti) foram filtrados e analisados qualitativamente quanto à presença de cátions Ti^{4+} livre no meio reacional. O método envolve o aquecimento da amostra até próximo à secura, seguido de redissolução em ácido sulfúrico 1,75 mol/L. Finalmente, a amostra é misturada a 10 mL de H_2O_2 3% e diluída a 100 mL em balão volumétrico¹⁸⁵. Por esta técnica é possível quantificar colorimetricamente até 500 ppm de Titânio solúvel. A ausência de coloração amarela típica do ânion complexo de $[\text{TiO}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ comprova, dentro dos limites de detecção, a estabilidade

das amostras de titanatos mesoporosos. Segundo Sheldon et al.¹⁸⁶, as peneiras redox de titânio isomórficas podem ser consideradas como os catalisadores mais estáveis ao fenômeno de lixiviação em reações de oxidação em fase líquida.

5.2.5 Efeito da Regenerabilidade

O uso repetido do catalisador comumente pode vir acompanhado da redução ou perda de sua eficiência catalítica, em geral, decorrente dos diversos processos de envenenamento ou desestruturação a que o mesmo está sujeito. Na catálise em fase líquida a forma mais comum de desativação envolve a contaminação por moleculares polares (H_2O , álcoois, etc) que atuam bloqueando os poros do material¹⁸⁷. Opcionalmente somente o catalisador de TI-HMS(30) foi testado quanto à sua regenerabilidade. Este catalisador foi submetido a vários ciclos de idênticos de oxidação (conforme as condições reacionais descritas na tabela 5.2), tomando-se sempre o procedimento de regeneração entre um e outro ensaio catalítico. A regeneração envolve a lavagem do catalisador previamente filtrado com duas porções de 10 mL de benzeno puro, seguido de secagem a 105 °C e pré-ativação por aquecimento lento em forno mufla de 100 a 450 °C. A figura 5.5 mostra a atividade catalítica do catalisador Ti-HMS(30) após vários processos sucessivos de catálise da reação de oxidação do antraceno a 75 °C.

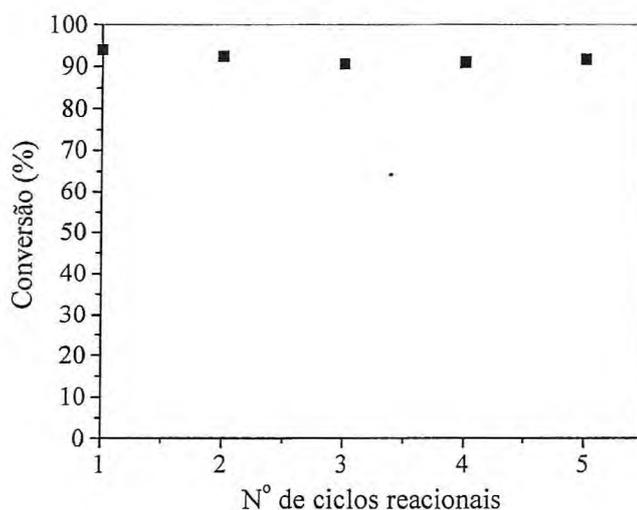


Figura 5.5 - Perfil de regenerabilidade do catalisador Ti-HMS(30) usado na reação de oxidação do antraceno a 75 °C. Condições reacionais: 100 mg de catalisador, 10 mL de benzeno, 160 mg antraceno (0,90 mmols), razão molar TBHP:antraceno = 8, tempo de reação = 24 h.

Os resultados obtidos mostram conversões praticamente constantes após vários ciclos reacionais, indicando que o catalisador Ti-HMS(30) pode ser usado repetidamente.

5.3. Estudos Cinéticos

A descrição cinética de uma determinada reação pode ser feita, acompanhando-se a variação de grandezas características da reação com as variáveis intensivas de operação. Para a reação estequiometricamente definida, acompanha-se somente a variação da propriedade relativa a um único componente da mistura reacional, visto que os demais componentes encontram-se relacionados pela mesma estequiometria. O estudo cinético envolve a determinação das chamadas curvas cinéticas e posteriormente das velocidades (ou constantes de velocidade) das reações correspondentes.

Em uma abordagem simples a oxidação do antraceno é dependente de dois fenômenos principais:

1 - a adsorção da molécula aromática e do oxidante aos sítios ácidos catalíticos no interior dos canais mesoporos e 2 - as reações entre os intermediários reativos formados e as moléculas (substratos) adsorvidas.

Para as condições operacionais adotadas em que se emprega uma concentração constante do catalisador e uma elevadíssima relação molar oxidante/PAH, ROA = 50 (neste caso a concentração do oxidante também é tomada constante durante a reação), a velocidade da reação irreversível pode ser considerada unicamente dependente da concentração do hidrocarboneto poliaromático. A equação (5.4) representa a forma geral da expressão da velocidade ($-r_A$) adotada neste estudo.

$$-r_A = kC_A^\alpha \quad (5.4)$$

onde: k é a constante de velocidade específica, C_A é a concentração de antraceno em um tempo t de reação e α é a ordem parcial em relação ao antraceno.

Esta última consideração não é válida para os experimentos usando H_2O_2 como oxidante, pois altas taxas de decomposição desta espécie (superiores a 72 %) são observadas durante os testes catalíticos. Quanto ao contexto de desenvolvimento cinético, estudou-se o efeito da quantidade de catalisador sobre a reação e o comportamento da mesma para diversas concentrações do substrato poliaromático e a várias temperaturas. Os parâmetros cinéticos aparentes, relativos ao antraceno, foram determinados nesta etapa.

5.3.1 Influência da Concentração Inicial de Antraceno

Considerando os resultados preliminares de atividade catalítica que confirmam as maiores conversões e seletividades para o catalisador Ti-HMS(30), aliado às características intrínsecas de acidez e estabilidade, este material foi eleito como única espécie catalítica para os demais estudos a serem desenvolvidos nesta parte do trabalho. A figura 5.6 apresenta os resultados obtidos no acompanhamento da reação de oxidação do antraceno a 75 °C. As outras condições reacionais mantidas constantes são: 80 mg de catalisador, 10 mL de benzeno, razão molar TBHP: antraceno = 50 e tempo de reação de 24 h.

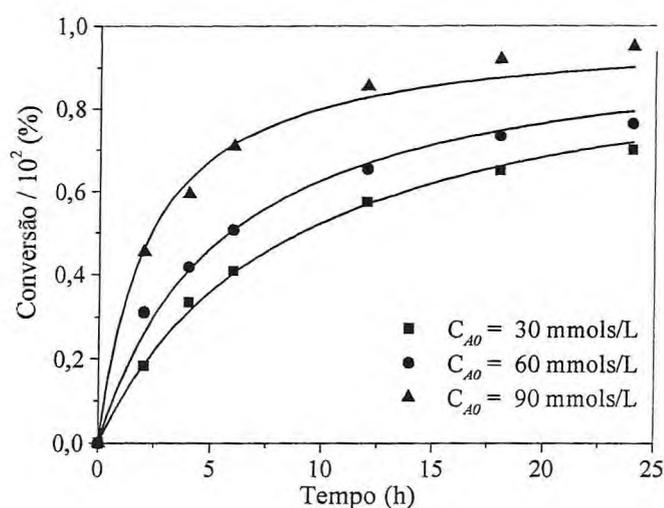


Figura 5.6 - Efeito da concentração inicial de antraceno na cinética de oxidação a 75 °C sobre catalisador Ti-HMS(30) para uma concentração de catalisador de 8 g/L .

A figura 5.6 mostra, para uma concentração fixa de catalisador, em torno de 8 g/L, uma conversão elevada (95 %) no maior valor de concentração testado, enquanto que na faixa de concentrações entre 30 e 60 mmols/L as conversões são inferiores, porém relativamente próximas entre si, 70 e 76 % respectivamente. O valor de C_{A0} de 90 mmols/L foi adotado como ideal para os subseqüentes ensaios catalíticos.

5.3.2 Influência da Quantidade de Catalisador

O efeito da quantidade de catalisador sobre a cinética da reação de oxidação do antraceno está apresentado na figura 5.7 a seguir.

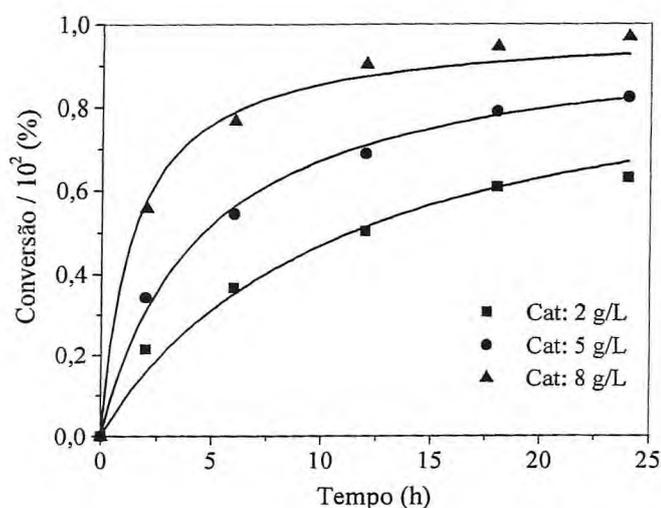


Figura 5.7 - Efeito da concentração do catalisador mesoporoso Ti-HMS(30) sobre a cinética de oxidação do antraceno para uma concentração inicial de antraceno de 90 mmols/L.

Como pode ser observado, os resultados obtidos evidenciam uma participação ativa do catalisador na reação, alterando significativamente a cinética de conversão do antraceno na faixa de valores testados (2 a 8 g/L). As diferenças máximas de conversão entre os limites de concentração empregados foram de até 33 %. Entretanto, por questões econômicas, o valor de **5 g/L** foi adotado como referência para os estudos posteriores de otimização da reação de oxidação do antraceno. Nesta quantidade de catalisador a conversão máxima foi de 82,1 %, apenas 14,6 % inferior ao maior resultado obtido em todo este estudo (96,7 %).

5.3.3 Influência da Temperatura

A figura 5.8 apresenta o efeito da temperatura sobre a cinética da reação de oxidação do antraceno.

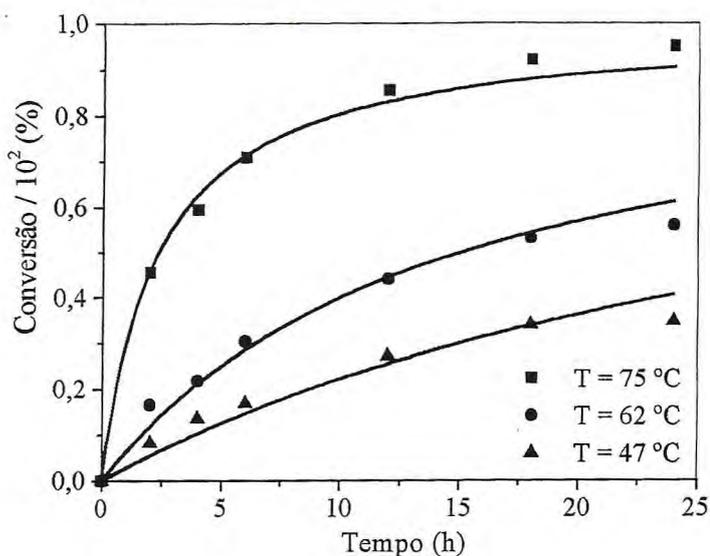


Figura 5.8 - Efeito da temperatura sobre a cinética de oxidação do antraceno a 75 °C sobre catalisador Ti-HMS(30). C_{A0} : 90 mmols/L, Catalisador: 8 g/L, 10 mL de benzeno, razão molar TBHP:antraceno = 50, tempo de reação = 24 h.

A análise da figura 5.8 mostra que a 47 °C a reação praticamente não ocorre (conversão máxima de 34,7 %). A elevação da temperatura para valores de 62 e 75 °C favorece os efeitos de difusão e transferência de massa para o interior dos poros do catalisador determinando conversões de 55 e 95 %, respectivamente. Para o maior temperatura testada (75 °C) atingiu-se facilmente conversões superiores a 80 % nas 10 primeiras horas de reação.

5.3.4 Determinação de Parâmetros Cinéticos

Nesta parte do trabalho foram determinados os principais parâmetros cinéticos relacionados ao antraceno presente no sistema reacional. O estudo foi feito de acordo com a faixa de temperatura adotada nos experimentos de avaliação da atividade catalítica, ou seja, entre 47 a 75 °C. A princípio, tomando-se como base o excesso estequiométrico molar do oxidante (TBHP) e um comportamento elementar para o antraceno, foi possível adotar ordinariamente a reação como sendo do tipo monomolecular, irreversível e de 1ª ordem ($\alpha = 1$), de forma que a equação (5.4) assume a forma simples:

$$-r_A = - \frac{dC_A}{dt} = kC_A \quad (5.5)$$

Cujo resultado após separação e integração é:

$$-\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = kt \tag{5.6}$$

O gráfico de $-\ln (C_A / C_{A0})$ em função de t fornece uma reta cuja inclinação é igual a constante de velocidade aparente. A figura 5.9 apresenta as curvas experimentais obtidas na determinação das constantes de velocidade nas diferentes temperaturas estudadas.

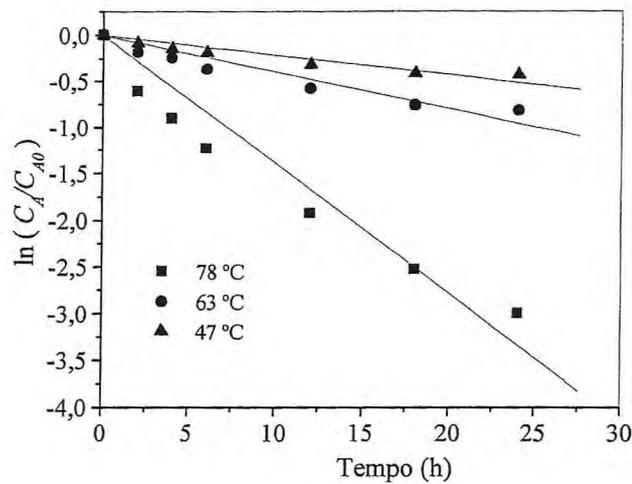


Figura 5.9 - Estimativa da constante de velocidade (k) em relação ao antraceno para um modelo de pseudo 1ª ordem.

As retas obtidas mostram um bom ajuste dos dados ao modelo proposto. A tabela 5.4 apresenta os valores de k e dos respectivos de correlação (R^2).

Tabela 5.4 – Valores de constante de velocidade (k), em relação ao antraceno, para as diferentes temperaturas investigadas.

Temperatura	k (h ⁻¹)	R^2
47 °C	$2,12 \times 10^{-2}$	0,9335
62 °C	$3,97 \times 10^{-2}$	0,9461
75 °C	$13,91 \times 10^{-2}$	0,9186

Como esperado, os valores de k aumentam com a elevação da temperatura. Para a reação a 75 °C os valores de k é cerca de 6,5 vezes maior que a 47 °C, mostrando que a reação é bastante sensível á temperatura na faixa de valores investigados.

Para finalizar, determinou-se a energia de ativação (E_a) do sistema reacional estudado, sendo usado para tanto a equação clássica de Arrhenius. Experimentalmente o valor de E_a foi calculado a partir da forma logarítmica desta equação, como apresentado abaixo:

$$\ln k = \ln \Phi - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (5.7)$$

onde: k é a constante de velocidade específica, Φ é o fator de freqüência, R é a constante universal dos gases ideais (8,314 J/mol K) e T é a temperatura absoluta (K).

O gráfico de $\ln k$ em função de $1/T$ fornece uma reta cuja inclinação é igual a $-E_a/R$. A figura 5.10 apresenta a estimativa por regressão linear do valor de energia de ativação para a reação de oxidação do antraceno.

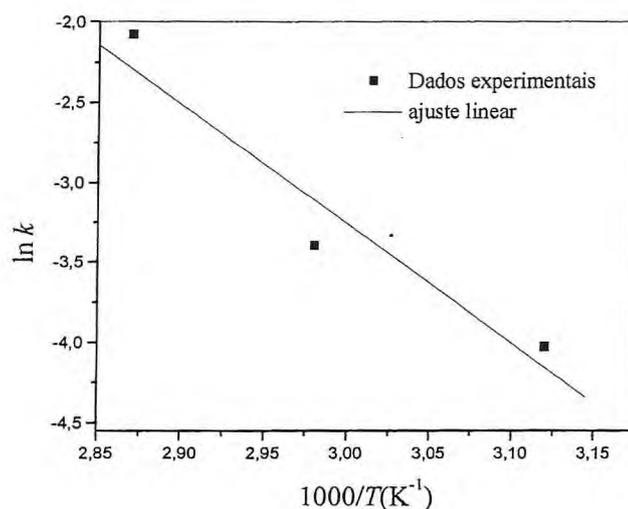


Figura 5.10 - Estimativa da energia de ativação aparente para a reação de oxidação do antraceno a 75 °C sobre catalisador mesoporoso Ti-HMS(30).

O valor de E_a encontrado nesta etapa foi de aproximadamente 63,6 kJ/mol (15,2 kcal/mol) para uma correlação (R^2) de 0,9336, o que demonstra um bom ajuste dos dados experimentais ao modelo linear proposto. Segundo Smith¹³⁶, este valor de E_a evidencia, o controle da reação devido aos fenômenos reacionais na superfície do catalisador. Valores

inferiores a 5 kcal/mol são característicos das reações controladas pela difusão na fase fluida. A inclinação da reta, na figura 5.10, é considerável ($\approx -7649 \text{ K}^{-1}$), ratificando a elevada sensibilidade da taxa de reação às variações de temperatura.

De forma geral, a oxidação segue uma cinética de 1ª ordem onde a taxa de reação depende das concentrações do oxidante e do substrato aromático. O mecanismo global abrange um grande número de processos paralelos e consecutivos que ocorrem simultaneamente na superfície do catalisador e seguem uma seqüência fenomenológica que envolve: a difusão e adsorção na superfície e no interior dos mesoporos do catalisador, a reação química entre as espécies adsorvidas, e a dessorção e difusão até a fase líquida. Considerações finais sobre o acompanhamento cinético da reação de oxidação do antraceno mostram que é possível atingir conversões e seletividades apreciáveis para este poliaromático (superiores a 80%) em condições brandas de operação, a saber, temperaturas moderadas de 75 a 80 °C, tempo de contato de 10 horas, baixa intensidade de agitação e ausência de fenômenos de polimerização ou de natureza explosiva. Tais características justificam, à primeira vista, a execução do processo em sistemas meramente descontínuos.

5.4 Estudos de Modelagem e Otimização da reação de Oxidação em Fase Líquida do Antraceno sobre o Catalisador Mesoporoso Ti-HMS(30)

A necessidade de se estudar simultaneamente os diversos fatores que interferem na reação química assume um papel de destaque na implantação de qualquer projeto industrial. A otimização do rendimento de uma reação (síntese), através de um procedimento tradicional, não é capaz de traduzir as melhores condições experimentais, sem que seja utilizado um número grande de experimentos¹⁸⁸. Considerando este contexto, nesta parte do trabalho será mostrada a aplicação de uma metodologia experimental ou plano de experiências na modelagem e otimização de reação de oxidação do antraceno sobre o catalisador mesoporoso Ti-HMS(30). Uma estratégia experimental, bem elaborada antes da experimentação, permite obter importantes economias dentro do processo e uma interpretação mais confiável do fenômeno estudado. Na prática, os estudos serão feitos no sentido de minimizarmos o consumo de catalisador e oxidante durante o processo reacional, visando principalmente reduzir os custos relativamente altos atribuídos à fonte de sílica e também a geração dos resíduos tóxicos de hidroperóxido, que precisa ser recuperado.

5.4.1 Terminologia Básica Adotada e a Matriz de Experiências^{189,190}

Ao se iniciar o estudo de um problema é natural que se estabeleça a lista de variáveis que podem interferir no mesmo. Define-se assim, um Fator como toda e qualquer variável que influencia o fenômeno estudado; sendo este efeito traduzido na forma de uma Função Resposta ou Resposta Experimental. A resposta pode ser uma propriedade qualitativa ou quantitativa (cor, pureza, composição química, rendimento, conversão, etc), dependendo esta escolha das características do sistema que se investiga. A ordenação das informações utilizadas no planejamento ou metodologia experimental se dá, em geral, na forma codificada de matrizes experimentais. Um planejamento experimental pode ser constituído por uma série de matrizes de experiências

Entre as matrizes experimentais mais utilizadas destacam-se as matrizes fatoriais completas, fatoriais fracionárias, de Hamard, de Plackett-Burmann, de Doehlert e de Hocke¹⁹⁰. Estas matrizes permitem realizar o cálculo dos coeficientes da função matemática representativa do fenômeno estudado e ainda a validação do modelo adotado. Comumente a codificação adotada nas matrizes está relacionada aos fatores selecionados, os quais podem assumir diversos Valores ou Níveis de Experimentação. A escolha dos níveis adotados depende diretamente da necessidade de investigação do pesquisador. A faixa correspondente ao menor e maior nível atribuído, denomina-se de Domínio Experimental do planejamento.

5.4.2 Métodos Estatísticos de Tratamento dos Dados

O uso de técnicas estatísticas na elaboração e implementação de modelos matemáticos é um procedimento muito comum em engenharia, de forma que um modelo proposto, para ser confiável, precisa estar indispensavelmente associado a algum critério de precisão estabelecido pela inferência estatística. Na mesma linha, a fidedignidade de um modelo está intimamente ligada à precisão na qual seus coeficientes são calculados. O valor dos coeficientes, por sua vez, depende diretamente dos resultados experimentais. Em geral, tais aspectos podem ser facilmente estabelecidos dentro da pesquisa a partir da aplicação dos chamados testes de hipóteses, onde se compara a média do conjunto de dados obtidos com um valor hipotético ou com a média de um determinado conjunto. Desta forma, é possível verificar se as diferenças observadas nas medidas estão ou não relacionadas ao acaso.

Quando a diferença encontrada for maior que a razoável de se encontrar, diz-se que a mesma é estatisticamente significativa. Por outro lado, a interpretação estatística baseada em

técnicas de análise de variância é bastante diferente daquelas empregada nos testes de hipóteses, com segurança, pode-se dizer que estes últimos funcionam apenas como suporte à construção das tabelas de análise de variância (ANOVA).

Entre os modelos estatísticos de comparação mais utilizados destaca-se o teste de Snedecor ou teste F . Para este tipo de teste é possível definir uma distribuição de frequência relativa, com uma estimativa \bar{x} (média amostral) de $\bar{\mu}$ (média populacional) e outra s (variância amostral) de ρ (variância populacional). Particularmente, considera-se que esta distribuição aproxima-se da distribuição gaussiana, plenamente definida pela média e desvio-padrão. O procedimento de cálculo envolve ainda a determinação das variâncias entre as médias (interclasse), entre os indivíduos (intraclasse) e da variância devida ao erro experimental (residual).

A estatística F pode ser então assim definida:

$$F_{\nu_1 \nu_2} = \frac{\chi_{\nu_1}^2 / \nu_1}{\chi_{\nu_2}^2 / \nu_2}, \quad (5.8)$$

onde: $\chi_{\nu_i}^2$ designa uma variável aleatória com distribuição χ^2 com ν_i graus de liberdade.

Em termos práticos, para que um determinado coeficiente do modelo seja considerado estatisticamente significativo é preciso que a estimativa F associada a ele seja maior que o valor de F gerado pela distribuição.

5.4.3 Planejamento Estatístico e Resultados Experimentais

A tabela 5.5 apresenta o domínio experimental associado as variáveis ou fatores estudados na reação de oxidação do antraceno. Escolheu-se como variáveis principais: a relação molar oxidante/antraceno - ROA e a quantidade de catalisador - Q_{cat} . Os valores reais e codificados estão apresentados na mesma tabela.

Tabela 5.5 - Domínio experimental das variáveis estudadas na reação de oxidação do antraceno sobre catalisador mesoporoso Ti-HMS(30).

Tipo de Planejamento	Fatores Codificados (níveis)	Valores Reais	
		ROA	Q _{cat} (g/L)
Planejamento Fatorial	-1,0	3,0	2,0
	+1,0	8,0	5,0
Ponto central	0,0	5,5	3,5
Planejamento Composto Central	- 1,4	2,0	1,4
	+ 1,4	9,0	5,6

Para a codificação das variáveis foi aplicada a seguinte relação geral¹⁹¹:

$$VC = \frac{VR - VR(PC)}{\Delta VR} \quad (5.9)$$

onde: VC é o valor codificado da variável, VR é o valor real, PC é o valor da variável no ponto central (média dos valores) e $\Delta VR = [VR(+1,0) - VR(-1,0)] / 2$.

O estudo estatístico da reação de oxidação do antraceno foi conduzido para uma concentração inicial de poliaromático de 90 mmols/L, benzeno como solvente (10 mL) e TBHP como oxidante, a 75 °C e em um tempo de reação de 24 h. Além das variáveis mais importantes para o processo selecionado: ROA (x_1) e Q_{cat} (x_2), escolheu-se como respostas experimentais mais representativas a conversão % de antraceno (Y_1) e a seletividade % para 9,10-antraquinona (Y_2). Em termos simplificados, o planejamento adotado foi do tipo planejamento fatorial expandido com conformação estrela, o qual origina um modelo quadrático de correlação entre as variáveis estudadas e a resposta experimental. O modelo genérico usado na representação do fenômeno reacional está representado na equação (5.10) a seguir.

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2 \quad (5.10)$$

onde: b_0 representa o termo independente do modelo e b_{ij} representam os coeficientes determinados por regressão linear. Uma vez desenvolvido o modelo, a análise estatística de variância será capaz de atribuir-lhe a significância adequada.

Um planejamento estrela consiste simplesmente em adicionar ao planejamento fatorial inicial um novo planejamento girado de 45° em relação à orientação de partida. O resultado é

o surgimento de novos pontos de investigação situados a uma distância de $\sqrt{2}$ unidades codificadas do ponto central¹⁹¹. A tabela 5.6 apresenta a matriz de experimentos gerada a partir do planejamento fatorial composto tipo estrela contendo as variáveis de entrada e as respostas experimentais para a reação de oxidação do antraceno.

Tabela 5.6 - Matriz de experimentos e respectivos resultados experimentais para a reação de oxidação do antraceno sobre catalisador mesoporoso de Ti-HMS(30) a 75 °C.

Exp. (n°)	Variáveis		Média das Respostas	
	x_1	x_2	Y_1	Y_2
01	-1,000	-1,000	66,18	77,72
03	-1,000	1,000	78,37	95,12
03	1,000	-1,000	84,82	80,84
04	1,000	1,000	86,81	93,32
05	-1,414	0,000	60,55	90,13
06	1,414	0,000	85,52	85,85
07	0,000	-1,414	66,69	73,33
08	0,000	1,414	87,26	90,55
09	0,000	0,000	90,01	96,88
10	0,000	0,000	88,12	94,04
11	0,000	0,000	89,89	94,99

Y_1 - Resposta experimental representada pela Conversão % (média das duplicatas)

Y_2 - Resposta experimental representada pela Seletividade % (média das duplicatas)

Os diferentes valores dos coeficientes individuais e de interação entre as variáveis, bem como a significância estatística a eles atribuída, relacionados à modelagem da reação de oxidação do antraceno sobre o catalisador mesoporoso de Ti-HMS(30) estão apresentados na tabela 5.7 e nos diagramas de Pareto das figuras 5.11 e 5.12. Esta modelagem foi realizada com o auxílio de um pacote estatístico computacional STATISTICA 5.1 edition 97 (website: [www. Statsoft.com](http://www.Statsoft.com)). O conjunto de resultados obtidos nas respectivas análises de regressão e de variância está relacionado no anexo III deste trabalho.

Tabela 5.7 - Valores dos coeficientes do modelo e respectivas significâncias estatísticas a 95% de confiança para as respostas Y_1 e Y_2 na modelagem da reação de oxidação do antraceno a 75 °C.

Fatores	Coeficientes	Respostas		Significância a 95%	
		Y_1	Y_2	Y_1	Y_2
Independente	b_0	89,340	94,637	S	S
x_1	b_1	8,549	-0,967	S	NS
x_2	b_2	6,159	7,1549	S	S
x_1^2	b_{11}	-6,767	-2,689	S	S
x_2^2	b_{22}	-4,797	-5,714	S	S
x_1x_2	b_{12}	-1,050	-1,980	NS	NS

onde: S- estatisticamente significativa, NS- não significativa

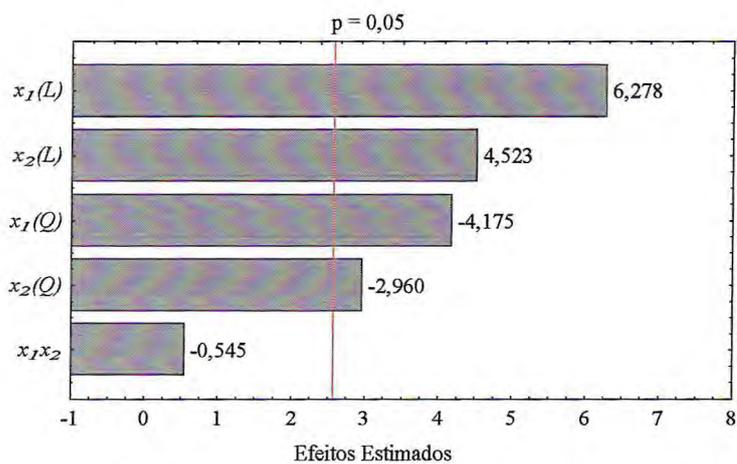


Figura 5.11 - Diagrama de barras dos efeitos individuais e combinados para a modelagem da conversão % na reação de oxidação em fase líquida do antraceno a 75 °C. Efeitos: $x_1 = ROA$ e $x_2 = Q_{cat}$.

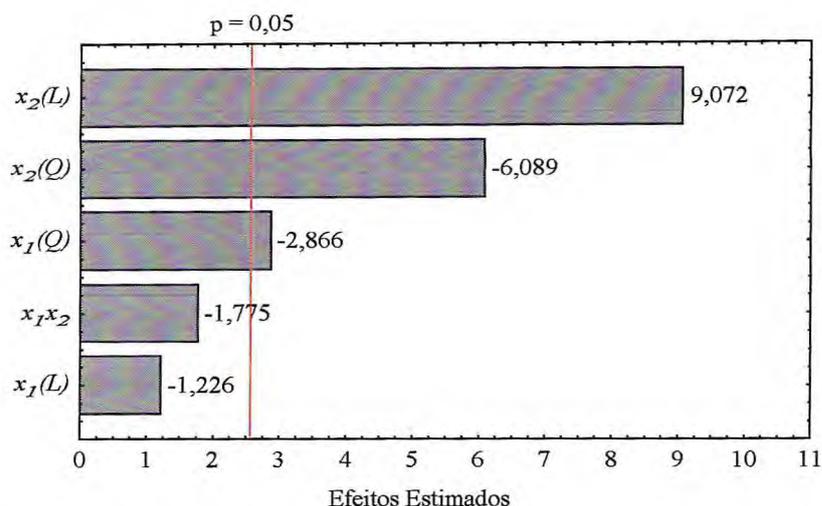


Figura 5.12 - Diagrama de barras para os efeitos individuais e combinados para a modelagem da seletividade % para 9,10-antraquinona na reação de oxidação em fase líquida do antraceno a 75°C. Variáveis: $x_1 = \text{ROA}$ e $x_2 = \text{Q}_{\text{cat}}$.

A análise das figuras 5.11 e 5.12 mostra que os efeitos principais x_1 e x_2 e as respectivas interações quadráticas foram as variáveis que mais influenciaram a resposta conversão %. Isto é facilmente evidenciado pela ordem de grandeza nas colunas de probabilidade ($p > 5\%$). Para a resposta seletividade % (figura 5.12), os efeitos x_1^2 , x_2^2 e x_2 se mostraram como as variáveis mais significantes, enquanto que a variável x_1 não apresentou nenhuma importância para a determinação desta propriedade. A explicação para isto está associada ao fato de que a reação é basicamente controlada pela formação do intermediário peroxo-titânio a partir da superfície catalítica do material mesoporoso. Esta formação, por sua vez, está diretamente relacionada a uma mínima concentração do oxidante estável (TBHP) nas condições do experimento, e pouco depende da quantidade molar do substrato aromático. Provavelmente, o mesmo efeito não seria observado se a reação fosse conduzida usando H_2O_2 como oxidante, pois, neste caso, a elevada taxa de decomposição desta espécie (efeito térmico) determinaria alterações contínuas nos valores de ROA.

5.4.3.1 Análise dos Modelos Propostos e Otimização da Reação Usando a Metodologia de Superfícies de Respostas (MSR)

Considerando os valores de probabilidade a 95%, pode-se escrever um modelo matemático correspondente a cada função resposta escolhida (retirado os termos não significativos), conforme as expressões (5.11) e (5.12).

① Para a conversão % (Y_1):

$$Y_1 = 89,34 + 8,549x_1 + 6,159x_2 - 6,767x_1^2 - 4,797x_2^2 \quad (5.11)$$

② Para a seletividade % a 9,10-antraquinona (Y_2):

$$Y_2 = 94,637 + 7,154x_2 - 2,689x_1^2 - 5,714x_2^2 \quad (5.12)$$

De forma geral, os modelos obtidos representaram satisfatoriamente as relações entre as variáveis e respostas experimentais investigadas. Os coeficientes de correlação determinados para a modelagem das respostas conversão % e seletividade % foram respectivamente de 0,9418 e 0,9616. As figuras 5.13 a 5.16 apresentam uma comparação entre os valores observados experimentalmente e aqueles previstos pelos modelos estatísticos e as derivadas análises de resíduos (erros) associadas às estimativas individuais destes modelos.

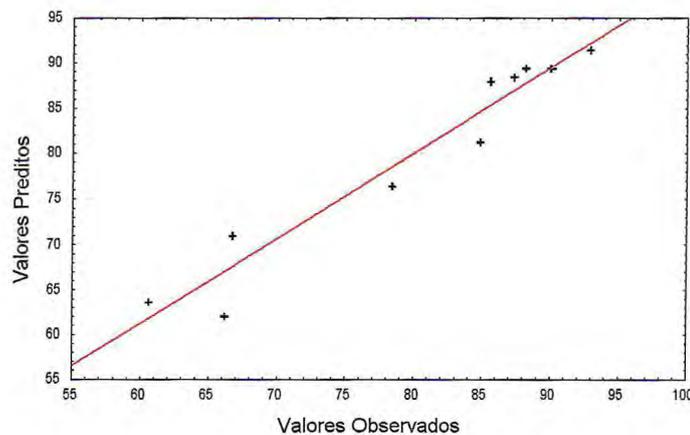


Figura 5.13 - Valores preditos pelo modelo *versus* valores experimentais para a modelagem da conversão % na reação de oxidação em fase líquida do antraceno a 75°C.

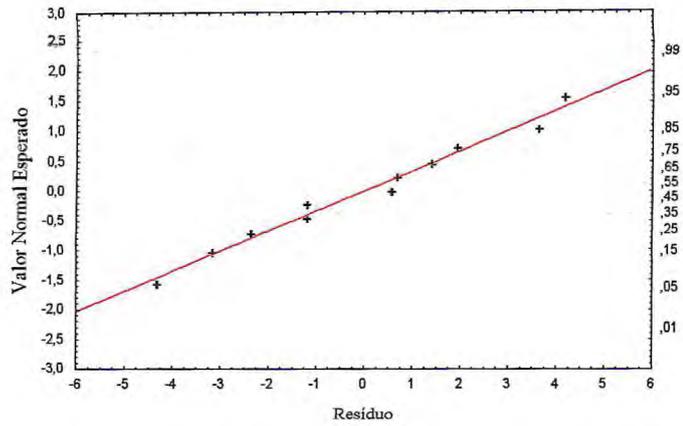


Figura 5.14 - Análise de resíduos para a conversão % na reação de oxidação em fase líquida do antraceno a 75 °C.

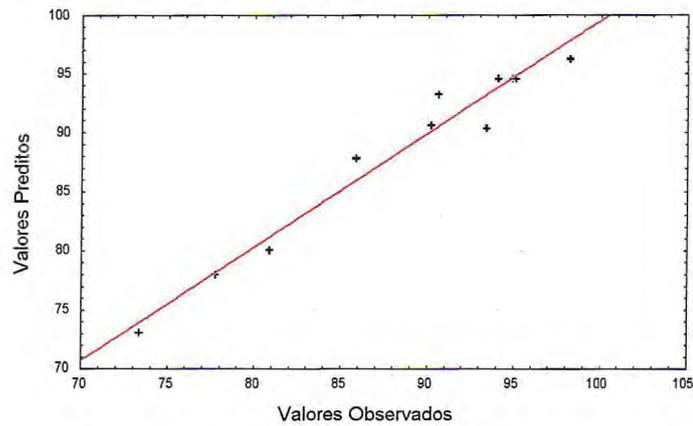


Figura 5.15 - Valores preditos pelo modelo *versus* valores experimentais para a modelagem da seletividade % para 9,10-antraquinona na reação de oxidação em fase líquida do antraceno a 75 °C.

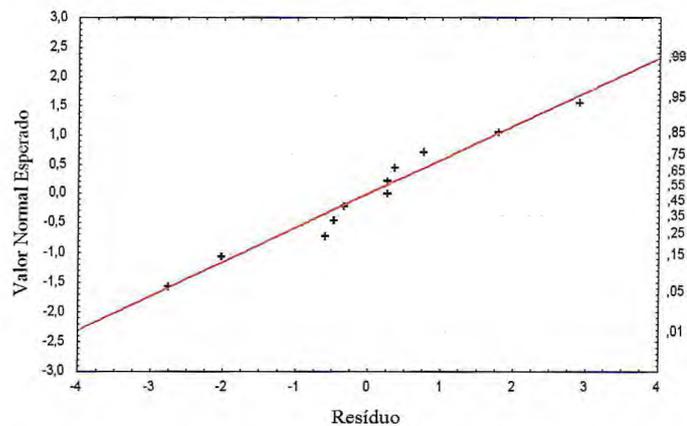
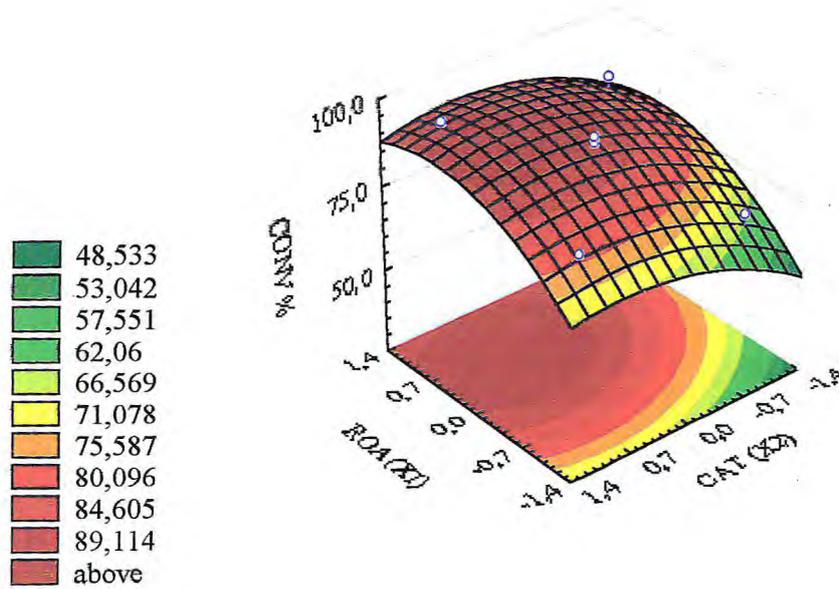


Figura 5.16 - Análise de resíduos para a seletividade % na reação de oxidação em fase líquida do antraceno a 75 °C.

A comparação entre os valores experimentais e os determinados através dos modelos propostos, em ambas as respostas experimentais, mostra bons ajustes entre os valores correlacionados, justificados pela apreciável aglomeração de pontos próximo à reta representativa. Para os resíduos, o máximo desvio medido para a conversão foi de 4,66%, enquanto que para a seletividade %, o mesmo desvio foi de 4,73%.

A otimização de processos usando a metodologia de superfície de respostas (MSR) é uma técnica baseada em planejamentos fatoriais pioneiramente introduzida por G.E.P. Box¹⁹⁰ na década de cinqüenta. Segundo esta metodologia a região ótima para uma determinada variável é obtida por sucessivos deslocamentos e cálculos de parâmetros sobre a superfície que está sendo investigada. Esta estratégia de deslocamento e modelagem é repetida de forma cíclica até que seja atingido o ponto ótimo da referida variável. A modelagem é feita usando-se modelos matemáticos simples, enquanto o deslocamento se dá sempre em direção à máxima inclinação da superfície, ou seja, na direção ou trajetória onde a resposta apresenta a maior variação¹⁹¹. As figuras 5.17 e 5.18 apresentam as superfícies de resposta e as respectivas curvas de nível para as respostas experimentais: conversão % (*CONV % ou Y₁*) e seletividade % (*SELET % ou Y₂*).

a)



b)

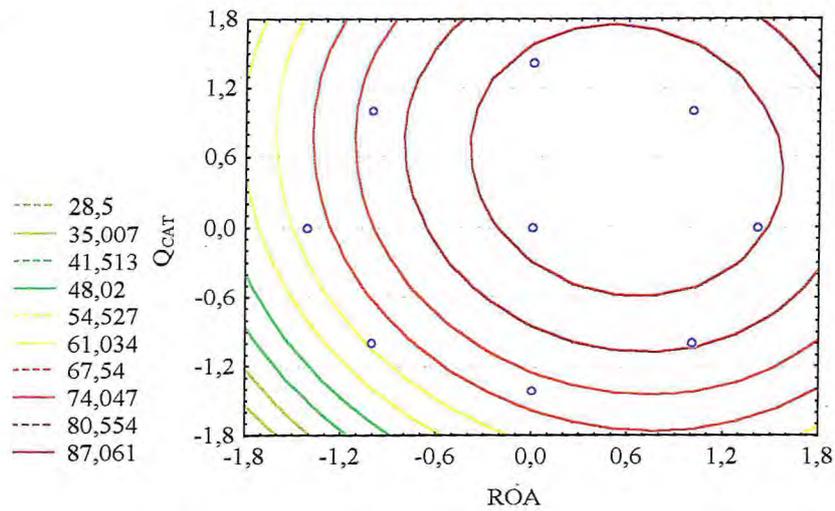


Figura 5.17 - Superfície de resposta (a) e respectiva curva de nível (b) para a otimização da conversão % na reação de oxidação em fase líquida do antraceno a 75°C.

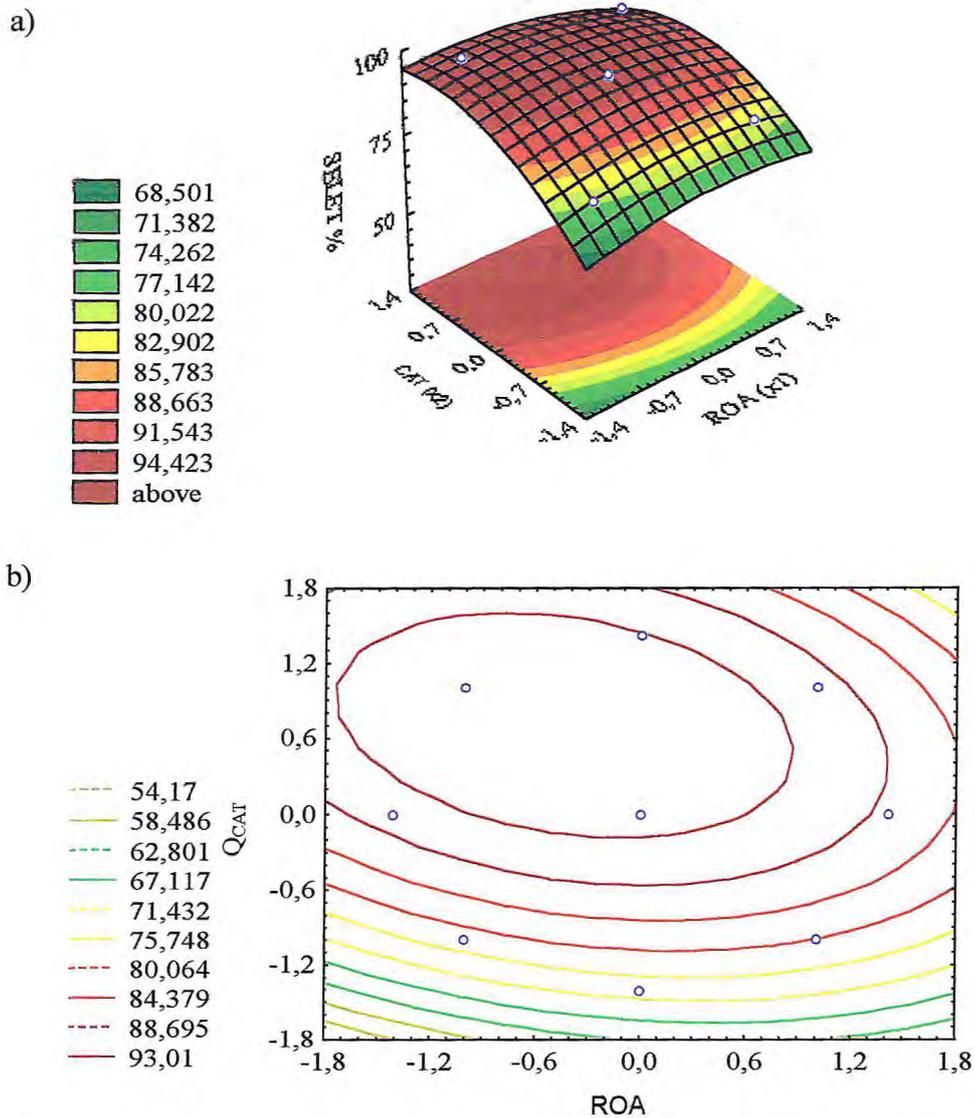


Figura 5.18 - Superfície de resposta (a) e respectiva curva de nível (b) para a otimização da seletividade % na reação de oxidação em fase líquida do antraceno a 75 °C.

A análise da figura 5.17 mostra claramente que a conversão % aumenta significativamente com os maiores valores de ROA (x_1), em função principalmente das elevadas inclinações observadas ao longo do eixo que contém esta variável. Para a seletividade % (figura 5.18), o comportamento é semelhante, porém a quantidade de catalisador (Q_{cat} ou x_2) é que se constitui na variável mais importante ou significativa.

Para otimização da reação de oxidação do antraceno, o procedimento MSR foi aplicado nos modelos quadráticos descritos pelas equações (5.13) e (5.14). O ponto ótimo foi obtido pelo cálculo das derivadas parciais destas equações, conforme explicitado a seguir:

$$\frac{\partial Y_1}{\partial x_1} = 8,549 - 13,534x_1 = 0 \quad (5.13)$$

$$\frac{\partial Y_1}{\partial x_2} = 6,159 - 9,594x_2 = 0 \quad (5.14)$$

Resolvendo-se o sistema de equações em Y_1 obtemos as coordenadas do ponto máximo:

$$x_1 (\text{Conversão } \%) = 0,632 \Rightarrow \text{ROA ótima de } 7,08$$

$$x_2 (\text{Conversão } \%) = 0,642 \Rightarrow Q_{\text{cat}} \text{ ótima de } 4,46 \text{ g/L}$$

Estes valores em relação às quantidades praticadas no início deste estudo, 100 mg do catalisador ou 10 g/L e ROA = 8, representam melhorias de 11,5 % no consumo de oxidante (TBHP) e de 55,4 % de economia na quantidade de catalisador a ser empregado. Considerando as coordenadas acima, a conversão no ponto máximo é de 94,01 %, superior a qualquer valor determinado na matriz de experimentos original (tabela 5.6).

De forma idêntica para a seletividade % temos:

$$\frac{\partial Y_2}{\partial x_1} = 5,378x_1 = 0 \quad (5.15)$$

$$\frac{\partial Y_2}{\partial x_2} = 7,154 - 11,428x_2 = 0 \quad (5.16)$$

Resolvendo-se o sistema de equações em Y_2 obtemos as coordenadas do ponto máximo para esta propriedade:

$$x_1 (\text{Seletividade } \%) = 0,000 \Rightarrow \text{ROA ótima de } 5,5$$

$$x_2 (\text{Seletividade } \%) = 0,626 \Rightarrow Q_{\text{cat}} \text{ ótima de } 4,43 \text{ g/L}$$

Por analogia à análise feita para a otimização da conversão, temos para a seletividade %, reduções de 31,2 % no consumo de oxidante e economias de 55,7 % das quantidades requeridas de catalisador. As coordenadas do ponto de máximo para a seletividade fornecem um valor crítico atingido é de 96,88 %, idêntico ao maior valor da matriz de experimentos inicial.

Para finalizar, a validação dos modelos propostos foi realizada pela execução de experimentos aleatórios dentro do domínio experimental das variáveis investigadas. Os resultados obtidos mostram uma boa aproximação entre os valores obtidos e aqueles previstos pelos modelos experimentais, conforme a tabela 5.8.

Tabela 5.8 - Validação dos modelos experimentais usados na modelagem das respostas experimentais, conversão % e seletividade %, para a reação de oxidação em fase líquida do antraceno a 75 °C.

Exp.	Variáveis		Média das Respostas			
	x_1	x_2	Y_1 (experim.)	Y_1 (previsto)	Y_2 (experim.)	Y_2 (previsto)
A	-1,000	0,333	72,88	75,54	90,42	93,70
B	-1,000	-0,666	64,84	67,80	86,04	84,65
C	-0,200	-0,333	80,45	84,78	89,88	91,51
D	0,632	0,641	92,06	94,02	91,33	95,80
E	0,000	0,626	91,18	93,31	93,23	96,87

CAPÍTULO 6

ESTUDOS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO
EM FASE LÍQUIDA DE
HIDROCARBONETOS POLIAROMÁTICOS

6 Estudos de Equilíbrio de Adsorção em Fase Líquida de Hidrocarbonetos Poli aromáticos

6.1 Considerações Gerais sobre a Adsorção em Fase Líquida

Uma diferença significativa da adsorção em soluções diluídas daquela observada quando se utilizam adsorbatos gasosos é o efeito de competição na superfície atribuído ao solvente. Esta competição, em geral, implica em erros nas medidas experimentais que precisam ser devidamente contabilizados. Neste tipo de situação é comum usar-se o conceito de *quantidade adsorvida aparente*, o qual é usualmente empregado para medir o decréscimo da concentração do soluto na interface de contato com o adsorvente¹⁹². Em soluções diluídas e a baixas concentrações, a adsorção está representada por quatro tipos principais de isotermas denominadas de *L*, *S*, *H* e *C*, classificadas em função das inclinações tomadas nos momentos iniciais da curva de equilíbrio, conforme a figura 6.1.

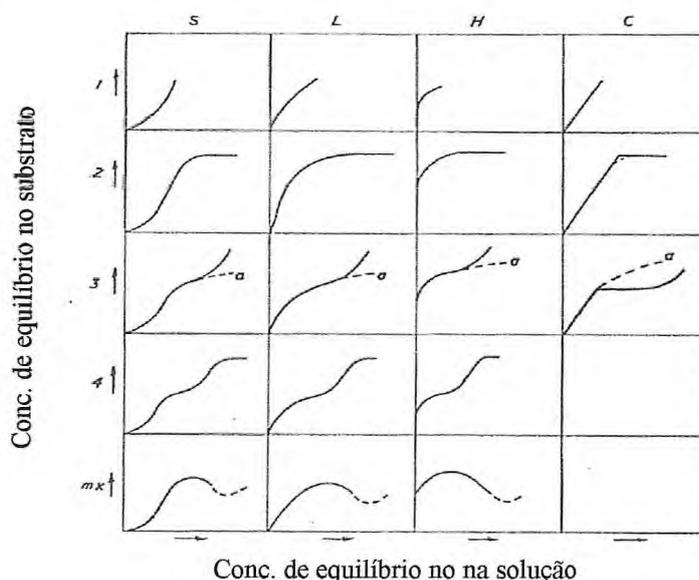


Figura 6.1 – Sistema de classificação das isotermas em solução diluídas.¹⁹²

Curvas tipo *S* (Sharp) são indicativas de uma orientação vertical das moléculas adsorvidas na superfície do adsorvente. Curvas *L* ou normais ou de Langmuir são indicativas de uma orientação plana ou horizontal das moléculas ao longo da superfície. Isotermas *H* (High affinity) estão associadas a solutos iônicos micelares e isotermas *C* (Constant partition) ou curvilíneas são representativas dos casos em que há uma penetração maior do soluto, que o solvente, no interior dos poros.

As isotermas *L2* e *C1* são as mais comuns para a representação de soluções binárias diluídas, enquanto isotermas *H2*, *L3*, *S1*, *L4* e *S2* são equivalentes às isotermas tipo I, II, III, IV e V da classificação de Brunauer et al.¹⁹³ para sistemas gasosos.

Diversas metodologias experimentais são empregadas para avaliar a adsorção em fase líquida de um dado soluto sobre a superfície de um sólido. As principais técnicas relacionadas por Everett¹⁵³ envolvem: o método da imersão^{194,195}, o método de circulação¹⁹⁶, o método cromatográfico¹⁹⁷, o método de lama¹⁹⁸ e o método nulo¹⁹⁹. No método de circulação o equilíbrio é atingido via circulação do líquido sobre o sólido adsorvente, sendo a concentração do adsorbato continuamente monitorada. Muito dos problemas associados ao método de imersão são eliminados por esta técnica. Já no método cromatográfico, o sólido é usado como recheio em uma coluna e as variações de concentração do sorbato são devidamente acompanhadas na entrada e na saída do leito adsorvente. Este método é bastante útil no trabalho com soluções diluídas e requer o uso de grandes volumes de solução para cada corrida experimental. O método de lama tem pouca utilização prática e configura-se como uma variação do método de imersão, com a diferença que, depois de atingido o equilíbrio, o sólido separado por centrifugação é que é analisado. Finalmente, no método nulo, o sistema é retirado do equilíbrio via sucessivas adições da solução do sorbato até que se retorne ao valor inicial de concentração desta espécie. Experimentalmente este procedimento é realizado usando uma técnica de circulação e dispensa uma rigorosa calibração dos sistema de detecção.

Por sua simplicidade operacional o método de imersão é extensivamente usado, embora os dados obtidos a partir dele estejam muito sujeitos a erros ligados à determinação experimental. Segundo Everett¹⁵³ certos requisitos operacionais precisam ser atendidos a fim de se garantir a validade dos resultados experimentais, os quais envolvem a degaseificação das soluções, minimização do contato com a atmosfera durante os procedimentos de mistura inicial e amostragem, uso de amostras frescas a cada corrida experimental e escolha da adequada relação sólido-líquido, a fim de permitir a amostragem em duplicata ou replicata.

Finalizando, aspectos importantes da fundamentação termodinâmica da adsorção em solução, bem como da modelagem do equilíbrio e da cinética de sorção em fase líquida podem ser encontrados nos trabalhos de Schay e Nagy²⁰⁰, Everett et al.²⁰¹, Aranovich e Donohue²⁰², Ruthven²⁰³, Kärger e Ruthven²⁰⁴ e Tien²⁰⁵.

6.2 Considerações Experimentais Sobre os Estudos de Equilíbrio de Adsorção de PAHs nos Materiais Mesoporosos Sintetizados H-MCM-41, Al-MCM-41(10) e Al-MCM-41(30)

Hidrocarbonetos poliaromáticos (PAH) são notadamente relacionados como agentes mutagênicos e cancerígenos. Em geral, estes compostos são majoritariamente derivados naftalênicos, antracênicos, pirênicos e benzo-pirênicos, com respectivamente 2, 3, 4 e 5 anéis aromáticos condensados. Na indústria petroquímica, PAHs estão presentes em diversas frações processadas, sendo sua ocorrência atribuída às transformações decorrentes de aquecimento elevado ou principalmente a processos de combustão. A presença destes compostos em correntes, produtos industriais ou efluentes é rigorosamente controlado por normas técnicas e governamentais.

Neste estudo, em particular, pretende-se avaliar a adsorção dos PAHs naftaleno (**Np**), antraceno (**Ant**) e pireno (**Py**) sobre as peneiras moleculares mesoporosas H-MCM-41, Al-MCM-41(10) e Al-MCM-41(30). Estas peneiras moleculares foram escolhidas, entre os diferentes materiais sintetizados, em função da adequada combinação de propriedades superficiais como: maiores volumes de poros, maiores tamanhos de partícula, altos valores de acidez total e de Brønsted e, principalmente, uma acentuada distribuição de energia dos sítios ácidos, conforme as tabelas 4.2 a 4.6. A sinergia destes efeitos é, em nosso ponto de vista, determinante para a adsorção dos PAHs, permitindo uma atração e “aprisionamento” quantitativos destas moléculas na superfície e paredes dos canais mesoporosos, suficientemente largos e energéticos.

Os resultados experimentais, em fase líquida, a 25, 40 e 60 °C foram modelados a partir das isotermas de Langmuir²⁰⁶, Freundlich²⁰⁷ e Sips²⁰⁸ (Langmuir-Freundlich). As condições experimentais envolvidas estão plenamente relacionadas no item 3.5.1 deste trabalho. A figura 6.2 apresenta o perfil cromatográfico geral de eluição e separação dos poliaromáticos sobre material mesoporoso H-MCM-41, mostrando os respectivos tempos de retenção das espécies estudadas.

As curvas de calibração usadas na quantificação por cromatografia líquida (HPLC) das concentrações dos PAHs (naftaleno, antraceno e pireno) estão devidamente relacionadas no anexo IV deste trabalho.

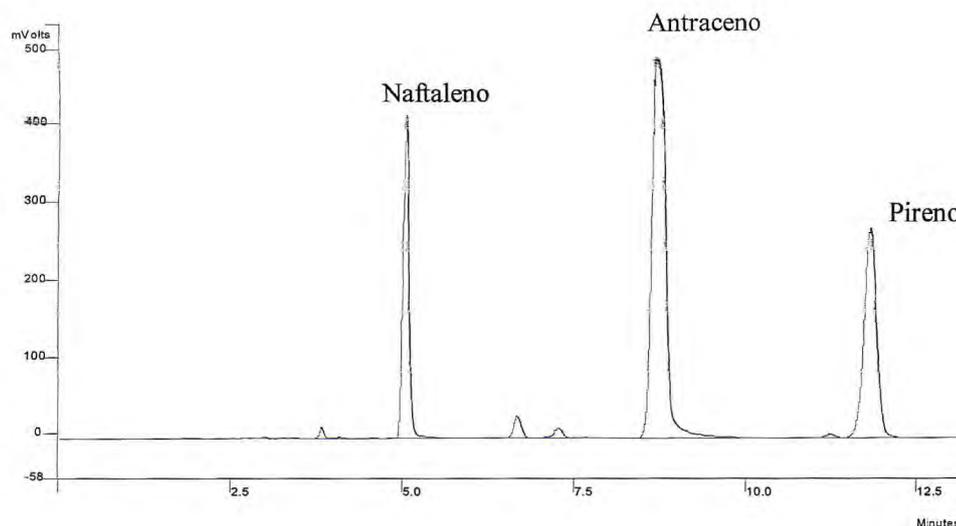


Figura 6.2 – Cromatograma típico, por HPLC, da separação/quantificação dos hidrocarbonetos poliaromáticos usados nos estudos de adsorção sobre os materiais mesoporosos sintetizados: H-MCM-41 e Al-MCM-41's.

6.3 Modelagem do Equilíbrio de Adsorção de PAHs nos Materiais Mesoporosos Sintetizados H-MCM-41, Al-MCM-41(10) e Al-MCM-41(30)

Diferentes modelos físicos são relatados na literatura para representar o equilíbrio da adsorção de uma determinada espécie na superfície de um sólido adsorvente. Para a modelagem em fase líquida, destacamos as equações clássicas de Langmuir, Freundlich e Sips, as quais estão sucintamente descritas a seguir e serão extensivamente usadas neste trabalho.

A isoterma de Langmuir assume que a adsorção se processa sobre uma superfície composta de sítios de idêntica energia e uniformemente distribuídos. Cada molécula ocupa somente um sítio e a disposição na superfície se dá na forma de uma monocamada superficial. Matematicamente, a isoterma de Langmuir pode ser descrita pela equação (6.1) a seguir

$$q_s = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6.1)$$

onde: q_s é quantidade adsorvida aparente, q_m é quantidade máxima adsorvida ou capacidade de adsorção, C_e é concentração de equilíbrio do adsorbato na fase líquida e K_L é a constante de Langmuir. Notadamente, K_L representa a afinidade entre o adsorbato e o adsorvente.

Considerações à cerca da natureza heterogênea das superfícies da maioria dos sólidos, principalmente os mesoporosos, e toda uma sorte de interações que pode se estabelecer entre adsorvente-adsorvato, nos permitimos admitir a interpretação do fenômeno de sorção a partir dos modelos clássicos para superfícies não homogêneas com distribuições contínuas de energia, no caso, as isotermas de Freundlich e Sips, descritas a seguir:

A isoterma de Freundlich é uma equação empírica muito usada para descrição de dados de equilíbrio de hidrocarbonetos sobre carvões ativados e assume um decréscimo exponencial da distribuição de energia dos sítios de adsorção. A sua forma geral é do tipo:

$$q_s = K_F C_e^{1/n} \quad (6.2)$$

onde: C_e é concentração de equilíbrio do adsorbato na fase líquida e K_F é a constante de Freundlich. K_F está diretamente ligada à capacidade de sorção e o parâmetro n relata o grau de heterogeneidade do sistema. O valor de n é usualmente maior que 1 e quanto mais distante da unidade mais não-linear é o comportamento observado para o sistema adsorvente-adsorvato. Para valores superiores a 10 a curva obtida se aproxima da chamada isoterma retangular²⁰⁹. Os parâmetros K_F e n variam com a temperatura e são interdependentes.

A isoterma de Sips representa de forma prática os conceitos propostos pelas equações de Langmuir e Freundlich admitindo uma adsorção crescente com o aumento da concentração, mas com um limite finito ou saturação a concentrações mais elevadas. A sua forma geral está apresentada na equação (6.3).

$$q_s = \frac{q_m K_L C_e^{1/n}}{1 + K_L C_e^{1/n}} \quad (6.3)$$

onde: q_s , q_m , K_L , C_e e n são os mesmos parâmetros descritos a partir das isotermas de Langmuir e Freundlich de Sips. n caracteriza a heterogeneidade do sistema para as interações sorbato-adsorvente e sorbato-sorbato. O valor de n é usualmente superior à unidade e quanto maior sua intensidade, mais heterogêneo é o sistema.

A análise dos dados para modelagem da adsorção segundo as isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips (anexos V a XIV) foi feita por regressão não-linear segundo o algoritmo de

Levenberg-Marquardt que minimiza uma função objetivo tipo *chi-square*, baseando-se o ajuste no método dos mínimos quadrados. Os resultados encontrados estão apresentados nas tabelas 6.1 a 6.3 e nas figuras 6.3 a 6.11 a seguir. O valor do erro relativo médio δ_{rel} (%) associado às estimativa de q_s também está devidamente relacionado.

Tabela 6.1 – Parâmetros da isoterma de Langmuir para a adsorção de PAHs sobre as peneiras H-MCM-41, Al-MCM-41(10) e Al-MCM-41(30) a diferentes temperaturas.

Sistema		T (°C)	K_L	q_m (mmol/g)	δ_{rel} (%)
Adsorvente	Sorbato (PAH)				
H-MCM-41	Naftaleno	25	33,9252	0,6898	1,30
		40	28,9220	0,5362	1,48
		60	21,6837	0,3387	3,87
	Antraceno	25	26,0322	1,2568	0,49
		40	20,8281	1,0059	2,40
		60	19,3595	0,6706	2,57
	Pireno	25	128,9051	1,3125	0,57
		40	79,2552	1,0944	1,66
		60	43,3606	0,7577	2,46
Al-MCM-41(30)	Naftaleno	25	30,3085	0,7415	2,93
		40	23,5544	0,5894	2,35
		60	26,6536	0,3777	2,18
	Antraceno	25	43,5237	1,6914	0,24
		40	30,9843	1,5075	0,69
		60	11,0357	1,3496	2,85
	Pireno	25	172,6067	1,7315	1,33
		40	54,0203	1,5238	2,29
		60	29,7222	1,1375	1,88
Al-MCM-41(10)	Naftaleno	25	27,4313	0,8353	2,06
		40	19,2565	0,7246	2,51
		60	34,6617	0,4374	1,78
	Antraceno	25	63,3202	1,7012	0,96
		40	29,1221	1,6461	0,51
		60	26,7057	1,3502	1,22
	Pireno	25	239,2506	1,8372	0,24
		40	46,0466	1,6503	1,87
		60	75,2353	1,2486	0,67

Tabela 6.2 – Parâmetros da isoterma de Freundlich para a adsorção de PAHs sobre as peneiras H-MCM-41, Al-MCM-41(10) e Al-MCM-41(30) a diferentes temperaturas.

Sistema		T (°C)	K_F	n	δ_{rel} (%)
Adsorvente	Sorbato (PAH)				
H-MCM-41	Naftaleno	25	0,7119	7,8439	3,54
		40	0,5517	7,1582	4,42
		60	0,3450	6,0901	7,22
	Antraceno	25	1,3527	5,7504	2,64
		40	1,0658	5,3333	4,30
		60	0,6997	5,4377	4,23
	Pireno	25	1,3750	15,8730	1,07
		40	1,1326	13,8960	2,62
		60	0,7822	9,9108	3,11
Al-MCM-41(30)	Naftaleno	25	0,7654	7,2674	5,28
		40	0,6038	6,3131	5,05
		60	0,3861	7,0522	5,04
	Antraceno	25	1,8120	7,9365	2,02
		40	1,6325	6,2150	1,65
		60	1,4567	3,2830	5,77
	Pireno	25	1,8306	16,1812	1,16
		40	1,6725	7,5188	1,34
		60	1,2462	5,5555	3,89
Al-MCM-41(10)	Naftaleno	25	0,8734	67,5676	23,24
		40	0,7556	65,3539	30,46
		60	0,4541	69,9301	17,34
	Antraceno	25	1,8045	10,3734	1,61
		40	1,7882	5,8962	2,41
		60	1,4513	5,8651	3,38
	Pireno	25	1,9084	22,7790	1,42
		40	1,8244	31,3479	23,92
		60	1,3272	34,0136	11,90

Tabela 6.3 – Parâmetros da isoterma de Sips para a adsorção de PAHs sobre as peneiras H-MCM-41, Al-MCM-41(10) e Al-MCM-41(30) a diferentes temperaturas.

Sistema		T (°C)	K_L	q_m (mmol/g)	n	δ_{rel} (%)
Adsorvente	Sorbato (PAH)					
H-MCM-41	Naftaleno	25	1,6063	1,1665	3,3134	3,22
		40	2,4777	0,7572	2,8752	3,71
		60	1,2477	0,6502	2,7593	6,99
	Antraceno	25	46,6072	1,2171	0,8364	0,31
		40	300,7595	0,9089	0,4959	0,91
		60	289,4755	0,6049	0,4796	1,09
	Pireno	25	49,4115	1,3427	1,3564	0,33
		40	$4,83 \times 10^4$	1,0487	0,3127	0,31
		60	$5,78 \times 10^3$	0,7119	0,3483	0,61
Al-MCM-41(30)	Naftaleno	25	47,3279	0,7264	0,8705	2,92
		40	78,9066	0,5595	0,6966	1,76
		60	133,9552	0,3572	0,6289	0,71
	Antraceno	25	49,1164	1,6829	0,9631	0,21
		40	13,0873	1,6118	1,3477	0,44
		60	44,4434	1,1899	0,6714	2,10
	Pireno	25	19,0491	1,8612	2,1065	0,78
		40	4,1316	1,9871	2,5529	1,02
		60	38,7885	1,1205	0,9249	1,79
Al-MCM-41(10)	Naftaleno	25	7,8944	0,9358	1,5820	1,28
		40	4,0954	0,8965	1,7822	1,47
		60	5,5148	0,5203	2,0942	1,53
	Antraceno	25	35,8624	1,7381	1,2068	0,90
		40	24,6131	1,6642	1,0555	0,49
		60	78,2836	1,2834	0,7308	0,74
	Pireno	25	214,8633	1,8393	1,0289	0,25
		40	8,6838	1,8891	1,7476	0,75
		60	90,2102	1,2427	0,9494	0,67

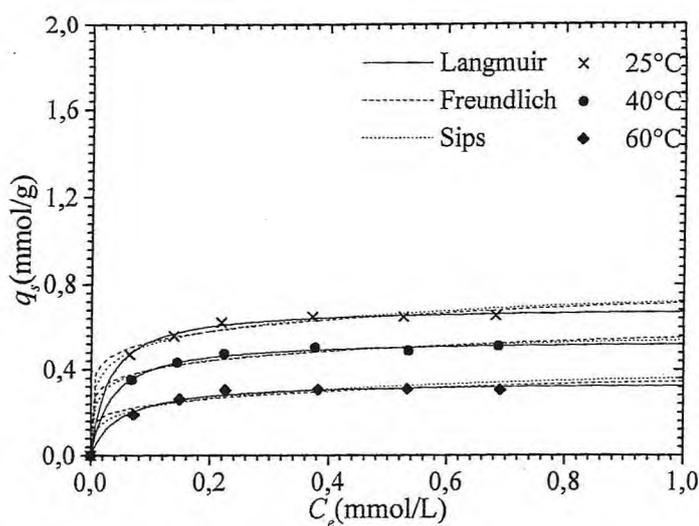


Figura 6.3 – Isotermas do sistema H-MCM-41/Naftaleno a diferentes temperaturas.

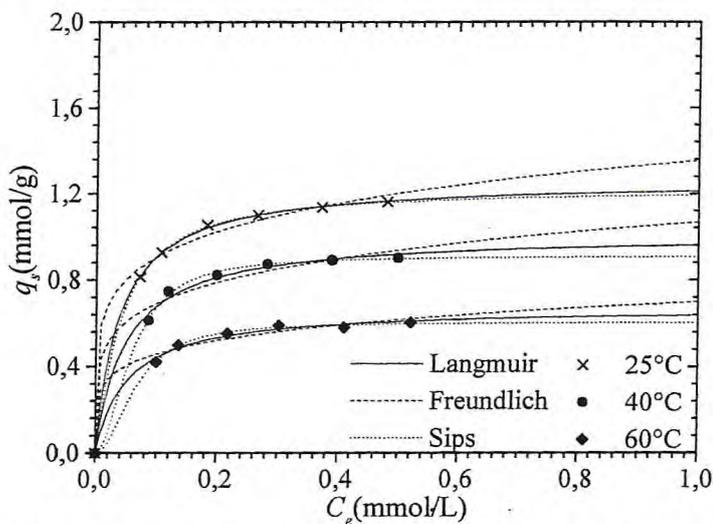


Figura 6.4 – Isotermas do sistema H-MCM-41/Antraceno a diferentes temperaturas.

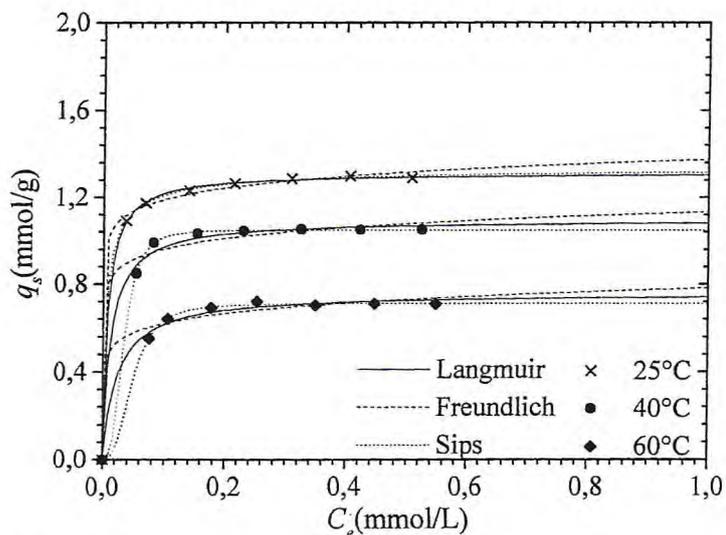


Figura 6.5 – Isotermas do sistema H-MCM-41/Pireno a diferentes temperaturas.

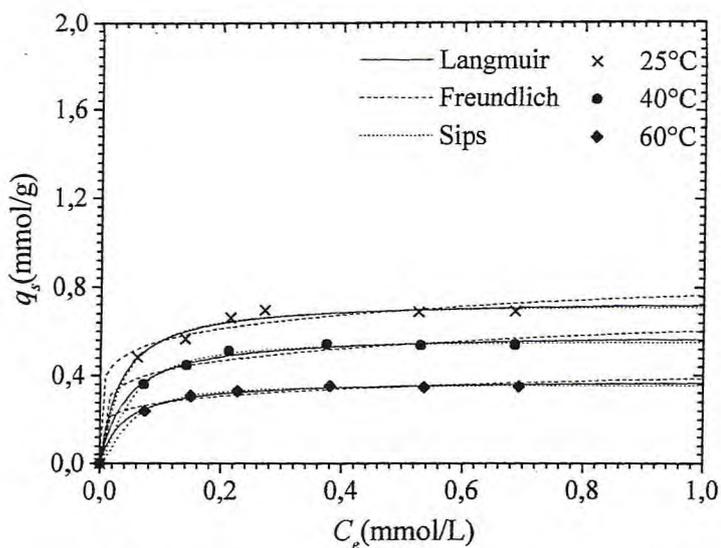


Figura 6.6 – Isothermas do sistema Al-MCM-41(30)/Naftaleno a diferentes temperaturas.

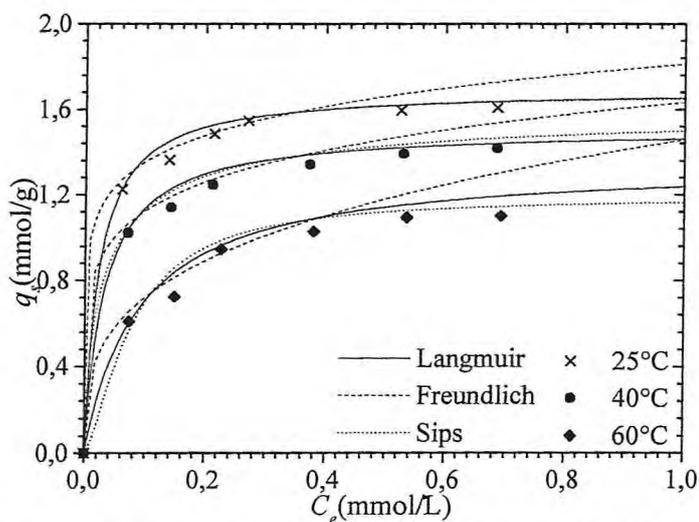


Figura 6.7 – Isothermas do sistema Al-MCM-41(30)/Antraceno a diferentes temperaturas.

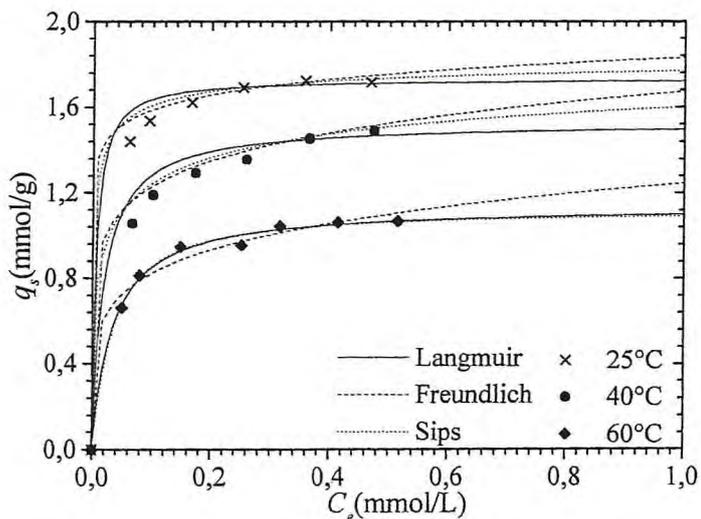


Figura 6.8 – Isothermas do sistema Al-MCM-41(30)/Pireno a diferentes temperaturas.

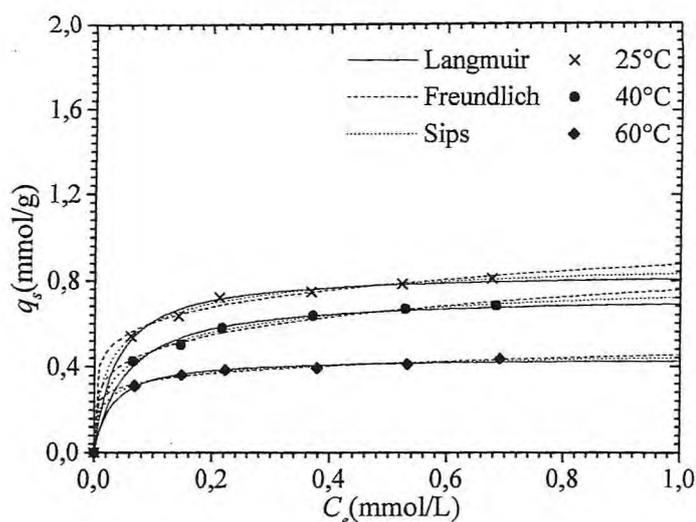


Figura 6.9 – Isothermas do sistema Al-MCM-41(10)/Naftaleno a diferentes temperaturas.

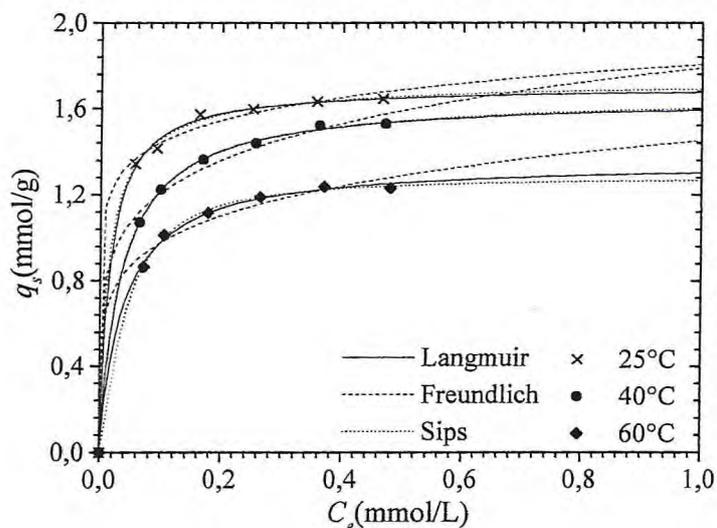


Figura 6.10 – Isothermas do sistema Al-MCM-41(10)/Antraceno a diferentes temperaturas.

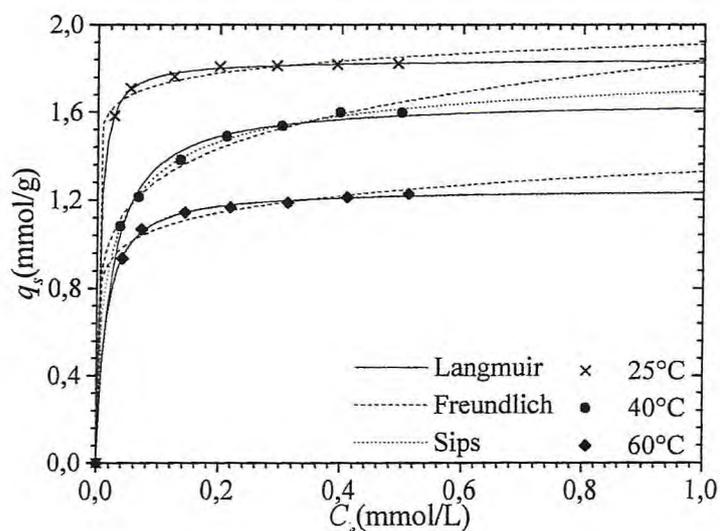


Figura 6.11 – Isothermas do sistema Al-MCM-41(10)/Pireno a diferentes temperaturas.

De um modo geral, a análise das figuras 6.3 a 6.11 mostrou melhor ajuste dos dados experimentais às isotermas de Langmuir e Sips, estando esta concordância muito mais ligada a simplicidade matemática de tratamento dos dados que às considerações teóricas em que as mesmas se baseiam. Em particular, para a isoterma de Freundlich não se observa uma boa conformidade com os dados experimentais, pois os erros relativos verificados, em quase todas as temperaturas e adsorvente estudados, podem ser considerados muitos altos. Não muito raro, a falta de um maior número de pontos experimentais na região de mais baixa concentração (região de Henry) pode prejudicar o cálculo dos parâmetros do modelo e induzir a grandes erros ou a obtenção de constantes desprovidas de sentido físico. Considerando os resultados mais significativos, os valores de n variaram numa faixa entre 3,28 e 69,93, indicando uma elevada heterogeneidade dos sistemas estudados. Para a adsorção em Np/Al-MCM-41(30) a 40 e 60 ° C, Py/Al-MCM-41(30) a 25 ° C e Py/H-MCM-41 a 25, 40 e 60 ° C isotermas retangulares foram obtidas com boas correlações. Por outro lado, os valores de n de Sips freqüentemente diminuem com o aumento das temperaturas em estudo, sugerindo a criação de sistemas menos heterogêneos.

Pa as isotermas de Langmuir e Sips, em geral, os valores de q_m e K_L diminuem com a elevação da temperatura, o que confirma o caráter exotérmico do fenômeno de sorção em estudo. As maiores capacidades de adsorção foram obtidas a temperatura ambiente (25 °C) em todos os adsorventes testados, conforme as tabelas 6.1 a 6.3. A adsorção do isoctano foi considerada desprezível nas condições da análise, em concordância ao observado experimentalmente por Furuya et al.¹²⁷ em seus estudos de adsorção de naftaleno e benzotiofeno a temperatura ambiente sobre amostras de sílica gel, denominadas de 3A ($d_{\text{poro}} = 25 \text{ \AA}$, $S_{\text{BET}} = 661 \text{ m}^2/\text{g}$) e Q-3 ($d_{\text{poro}} = 30 \text{ \AA}$, $S_{\text{BET}} = 560 \text{ m}^2/\text{g}$).

Uma análise individual da sorção segundo a teoria de Langmuir mostra para a mesma temperatura e mesmo adsorvente, que a capacidade de adsorção obedeceu à ordem: Py ($16 \text{ e}^- \pi$) > Ant ($14 \text{ e}^- \pi$) > Np ($10 \text{ e}^- \pi$). Este fato sugere a ausência de adsorção baseada nos tamanhos ou diâmetros moleculares (seletividade de forma) e sim decorrente de uma seletividade superficial às moléculas mais polares ou de maior polarizabilidade²¹⁰, neste caso representada pelo número de elétrons π da estrutura aromática. Segundo Mastral et al.¹²⁹, a adsorção para hidrocarbonetos poliaromáticos com 3 ou mais anéis aromáticos é explicada em termos de um mecanismo cooperativo de associação onde se consideram as interações adsorvato-adsorvente e adsorvato-adsorvato.

Em todas as isotermas, as elevadas inclinações nos momentos iniciais das curvas indicam uma adsorção muito rápida para os três PAHs, com mínimos efeitos de transferência de massa e uma cinética muito rápida.

A tabela 6.4 apresenta os diâmetros moleculares das espécies poliaromáticas, bem como outras propriedades físico-químicas de interesse.

Tabela 6.4 - Propriedades físico-químicas e moleculares dos PAHs: naftaleno (Np), antraceno (Ant) e pireno (Py).

PAH	WM (g/mol)	PV (Pa)	PE (° C)	PI (eV)	d_K (Å)	V_m (cm ³)	d_C (Å)
Np (C ₈ H ₁₀)	128,19	10,4	218	8,12	6,2	75	7,3
Ant (C ₁₄ H ₁₀)	178,23	0,0010	340	7,44	6,9	101	7,3
Py (C ₁₆ H ₁₀)	202,23	0,0006	360	7,43	7,5	115	8,9

onde: WM é o peso molecular, PV é a pressão de vapor, PE é o ponto de ebulição, PI é o potencial de ionização, d_K é o diâmetro cinético ou de van der Waals, V_m é o volume molar e d_C é o diâmetro crítico da molécula.

Segundo Mastral¹³⁰ os diâmetros de poros dos adsorventes requeridos para a adsorção de poliaromáticos condensados deve obedecer a uma relação geométrica de tamanhos do tipo entre $2d_K - 5d_K$. Desta forma a sorção para a amostra de Al-MCM-41(10), $d_{\text{poro}} = 32,4 \text{ \AA}$, é mais favorecida que para os outros adsorventes, Al-MCM-41(30), $d_{\text{poro}} = 33,9 \text{ \AA}$ e H-MCM-41, $d_{\text{poro}} = 41,4 \text{ \AA}$. Nesta mesma linha, Kuehl¹²³ sugere que as dimensões dos poros devem ser largas para permitir a difusão dos PAHs no interior dos canais mesoporosos, mas suficientemente pequenas para reter as moléculas adsorvidas. Para este autor a abertura de poros do adsorvente deve estar na faixa entre $1d_C - 4d_C$, com valores ideais entre $2d_C - 3d_C$.

A influência da quantidade de alumínio na sorção dos poliaromáticos pode ser considerada elevada se comparada a do material H-MCM-41, encontrando-se em alguns casos, à mesma temperatura diferenças de até 100 % da capacidade de adsorção (q_m) estimada. Contudo, entre as amostras de aluminossilicatos, a adsorção para o material com razão Si/Al igual a 10 mostrou-se muito próxima do material com razão Si/Al igual a 30 (desvios máximos de aproximadamente 10 %). Estes resultados corroboram com aqueles obtidos na determinação da acidez das amostras de Al-MCM-41(30) e Al-MCM-41(10), respectivamente, 0,221 e 0,276 mmols de ciclohexilamina/g de adsorvente, e caracterizam superfícies muito semelhantes quanto à natureza dos grupos superficiais.

Esta mesma evidência experimental foi observada por Boger et al²¹¹ em seus estudos de dessorção em temperatura programada de moléculas como água, etanol, CO₂, benzeno, p-xileno e etilbenzeno.

De outra forma, a interpretação da sorção em uma superfície heterogênea descrita pela isoterma de Sips, apresenta valores de capacidade de sorção com comportamento menos regular que os determinados a partir do modelo de Langmuir; inclusive para a adsorção de Py sobre material H-MCM-41, onde alguns parâmetros estimados se mostraram bastante desprovidos de consistência física. No geral, os resultados mostram bons ajustes dos modelos somente para os aluminossilicatos mesoporosos e novamente a quantidade de alumínio, na faixa de valores da razão molar Si/Al empregada, pouco influencia a adsorção.

A estimativa dos calores de adsorção (ΔH_{ads}) para os adsorventes mesoporosos foi feita a partir do modelo de Langmuir usando a equação de vant Hoff na sua forma logarítmica, conforme a (eq. 6.4).

$$\ln K' = \ln K'_0 - \frac{\Delta H_{ads}}{RT} \quad (6.4)$$

onde: K' é a constante de Henry da adsorção ($K' = K_L \times q_m$), K'_0 é fator de vant Hoff, ΔH_{ads} é o calor de adsorção, R é a constante universal dos gases ideais (8,314 J/mol K) e T é a temperatura absoluta (K).

O gráfico de $\ln K'$ em função de $1/T$ fornece uma reta cuja inclinação é $-\Delta H_{ads}/R$. O anexo XIV apresenta o conjunto de dados usados para a realização deste ajuste.

As figuras 6.12 a 6.14 e a tabela 6.5 apresentam os resultados experimentais da estimativa por regressão linear do calor de adsorção para os diferentes sistemas: adsorvente mesoporoso/PAHs.

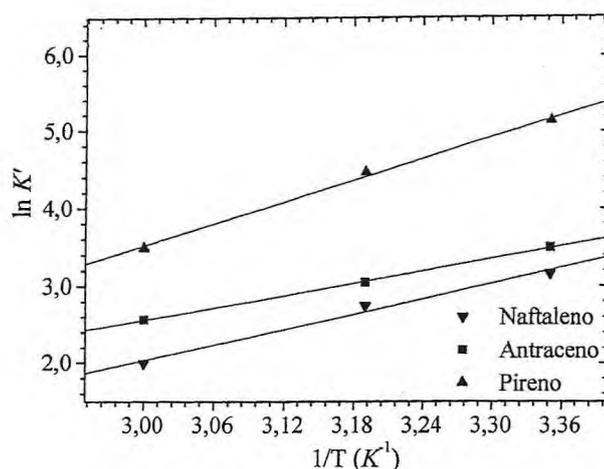


Figura 6.12 – Determinação do calor de adsorção dos PAHs: naftaleno, antraceno e pireno sobre material mesoporoso H-MCM-41.

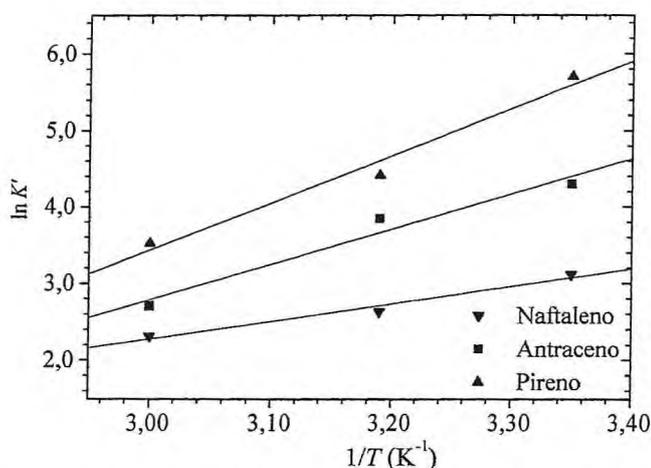


Figura 6.13 – Determinação do calor de adsorção dos PAHs: naftaleno, antraceno e pireno sobre material mesoporoso Al-MCM-41(30).

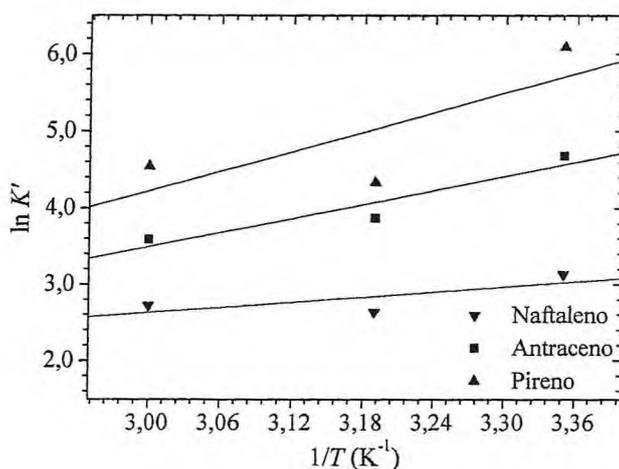


Figura 6.14 – Determinação do calor de adsorção dos PAHs: naftaleno, antraceno e pireno sobre material mesoporoso Al-MCM-41(10).

Tabela 6.5 – Valores do calor de adsorção para os sistemas PAHs-materiais mesoporosos sintetizados, segundo a equação de vant Hoff.

Adsorvente	ΔH_{ads} (kcal/mol)		
	Naftaleno	Antraceno	Pireno
H-MCM-41	-6,62	-5,24	-9,33
Al-MCM-41(30)	-4,52	-9,16	-12,28
Al-MCM-41(10)	-2,25	-6,11	-8,42

Em todas as estimativas os calores de adsorção estão na faixa que caracteriza os mecanismos de fisissorção. O valor de ΔH_{ads} para o sistema naftaleno/material H-MCM-41 é inferior ao encontrado por Choundary et al²¹² em estudos de dessorção a temperatura programada (TPD) de naftaleno sobre Si-MCM-41 (aprox. -14,3 kcal/mol). Uma análise mais acurada mostra para a quase totalidade dos sistemas estudados que a entalpia de adsorção cresce com o aumento do diâmetro da molécula de adsorbato. Este mesmo comportamento foi verificado por Campos²¹³, que, em seus estudos de adsorção e difusão em fase gasosa de p-xileno ($d_C = 6,7 \text{ \AA}$), 1,3,5-triisopropilbenzeno ($d_C = 9,5 \text{ \AA}$) e perfluorbutilamina ($d_C = 10,2 \text{ \AA}$) sobre argilas pilarizadas e material mesoporoso tipo Si e Al-MCM-41 (d_{poro} entre 30 e 34 \AA , Si/Al entre 8,5 e 33), encontrou ordem crescente de intensidade para a capacidade e a energia de adsorção segundo a seqüência: perfluorbutilamina > 1,3,5-triisopropilbenzeno > p-xileno.

De maneira análoga, para o mesmo adsorvente, os valores de capacidade e energia de adsorção dos sistemas estudados podem ser associados de forma inversa às variações de potencial de ionização (PI), conforme já relacionado por outros autores^{41,212,214}. Tendencialmente, os valores de q_m e ΔH_{ads} dos PAHs sobre os materiais mesoporosos seguem a ordem: pireno (PI = 7,43) > antraceno (PI = 7,44) > naftaleno (PI = 8,12). Este comportamento é plenamente explicado em termos das fortes interações entre os elétrons π do anel aromático e os diferentes sítios ácidos protônicos, principalmente grupos silanóis fracamente ácidos ou não-ácidos, que presumidamente são menos energéticos e produzem complexos adsorvidos mais estáveis. Segundo Choundary e Kshudiram^{215,216}, estas interações alteram a distribuição de energia dos sítios ácidos de Brønsted (livres ou ligados a hidrogênio), induzem a maiores heterogeneidades superficiais e favorecem a adsorção. Experimentalmente este fato é evidenciado pela multiplicidade de picos gerados na análise de TPD de aromáticos para caracterização de propriedades superficiais.

Comparativamente, quando consideramos a adsorção do mesmo hidrocarboneto poliaromático nas diferentes peneiras moleculares, o comportamento observado apresenta-se irregular, principalmente porque nesta situação se torna importante o efeito da espécie solvente no fenômeno adsorptivo. Segundo Boulicaut et al.²¹⁷, a adsorção em fase líquida é melhor representada por um mecanismo que envolve a adsorção do soluto e a conseqüente dessorção de uma equivalente quantidade de solvente. Em alguns casos esta troca é quase isotermicamente neutra, implicando em valores positivos para a variação da energia interna do processo de adsorção.

7. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

7.1. CONCLUSÕES

Este trabalho está focado em dois objetivos principais, os quais envolvem os estudos de síntese de materiais mesoporosos e a avaliação das propriedades catalíticas e adsorptivas destes sólidos inorgânicos em processos de separação e catálise, em fase líquida, de hidrocarbonetos poliaromáticos. As conclusões gerais para estas duas metas de desenvolvimento experimental estão apresentadas a seguir.

Sobre a preparação dos materiais mesoporosos

1. A partir da metodologia sol-gel aplicada à temperatura ambiente, foi possível sintetizar com êxito sólidos porosos de alumínio e titânio, com boa textura mesoporosa e consideráveis áreas superficiais e volumes de poros. Os materiais, em geral, apresentaram elevada estabilidade térmica, excelente regenerabilidade e promissoras propriedades ácidas. Os rendimentos globais de produção, entre 40 e 45 %, aliados às características físicas e superficiais, determinam boas perspectivas de aplicação industrial (adsorção e catálise) para tais espécies.
2. Alumínio e titânio foram incorporados em altas proporções à estrutura primária de MCM-41. As relações molares Si/Al e Si/Ti afetam o ordenamento cristalino hexagonal e os parâmetros texturais (área superficial, volume, diâmetro e espessura de poros), os quais se reduzem com a quantidade de Si isomorficamente substituído por Al. No caso da dopagem com titânio, os valores de área e espessura aumentaram com a quantidade de metal adicionado.
3. A etapa de envelhecimento no gel de síntese tem um papel importante na estruturação das amostras, via formação das ligações -Si-O-Si-, principalmente para aquelas amostras onde as relações Si/heteroátomo são muito baixas. Para os titanossilicatos mesoporosos, propriedades como a acidez total (Brønsted + Lewis), a dispersão de metal na superfície e a espessura dos poros podem ser sensivelmente melhoradas pelo uso de aminas “neutras” direcionadoras e pelo aumento do tempo de permanência no licor de reação.

4. O processo de calcinação do material sintetizado remove o surfactante ocluído e atua fortemente nas propriedades superficiais ácidas de Brønsted e de Lewis. O número, a força e a natureza dos centros ácidos são bastante dependentes da relação Si/Metal alcançada na estrutura final e da metodologia de síntese empregada. Assim é que, para a mesma Si/Metal, materiais Ti-HMS são apreciavelmente mais ácidos que os similares Ti-MCM-41 e Al-MCM-41.

Sobre a atividade catalítica dos materiais mesoporosos

1. A atividade catalítica para a oxidação em fase líquida do antraceno foi muito elevada para os aluminossilicatos e titanossilicatos, fraca para a zeólita Y e desprezível para a amostra de H-MCM-41. A conversão e a seletividade ao produto principal 9,10-antraquinona ou *p*-quinona mostraram-se extremamente influenciadas pela localização, natureza e número de centros ácidos de Brønsted e de Lewis. Quando a reação se processa em material com elevada acidez de Brønsted (aluminossilicatos), uma distribuição ampla de produtos secundários hidroxilados e uma baixa seletividade a *p*-quinona são obtidas. Para a amostra de Ti-HMS, que combina uma distribuição mais “equilibrada” das acidez de Brønsted e de Lewis, o sucesso catalítico é prontamente alcançado, pois excelentes conversões e seletividades são atingidas.

2. A atividade catalítica inferior da zeólita Y, comparada aos materiais mesoporosos, se justifica a partir das limitações difusionais impostas às moléculas de antraceno e oxidante de acessibilidade aos canais microporosos. Por conta disso, as reações ocorrem prioritariamente na superfície externa onde predominam os centros de Brønsted, o que conseqüentemente favorece a formação de hidróxi-compostos.

3. Quando terc-butilhidroperóxido (TBHP) é usado como oxidante, os rendimentos em 9,10-antraquinona diminuem com o aumento da polaridade do solvente, o qual efetivamente interage com a superfície, modificando-a. Metanol coordenado à superfície do catalisador altera a rota mecanística de peroxometal para peroxosolvente, aumenta a acidez superficial e favorece os arranjos estruturais que levam à produção de compostos hidroxilados.

4. Nenhum efeito quantitativo de solvólise das ligações metal-oxigênio (efeito lixiviativo) foi observado em meio solvente tipo benzeno (aprótico) ou metanol (prótico), justificando a estabilidade estrutural dos cristais mesoporosos obtidos.

5. O estudo cinético da oxidação em fase líquida do antraceno sobre catalisador mesoporoso Ti-HMS permitiu uma estimativa apreciável das concentrações de catalisador e de substrato aromático a serem empregadas como bases mínimas estequiométricas capazes de proporcionar a produção viável de *p*-quinona. Para o modelo de pseudo 1ª ordem adotado, os valores de constante de velocidade (k) encontrados foram de: 2,12; 3,97 e 13,91 h⁻¹, respectivamente para as temperaturas de 47, 62 e 75 °C. Os valores de k crescentes com a temperatura, e a energia de ativação aparente permitem caracterizar o processo como endotérmico e mecanisticamente controlado pelas reações na superfície (interna e externa) do catalisador.

6. Através da aplicação de metodologias simples de planejamento estatístico experimental foi possível modelar a reação de oxidação do antraceno com ótimos coeficientes de correlação (superiores a 94 %). Em comparação às condições iniciais testadas (Q_{CAT} de 10 g/L e ROA de 8 g/L) que produziram os melhores resultados experimentais, alcançou-se otimizações com reduções de 10 a 30 % da concentração de oxidante empregada e de até 55 % da quantidade de catalisador, mantendo-se os parâmetros de conversão e seletividade superiores a 90%. Estes resultados são bem próximos dos valores relatados na literatura para processos industriais de produção da antraquinona cujas concepções e operação são bem mais complexas.

Sobre a atividade adsortiva dos materiais Tipo H-MCM-41 e aluminossilicatos

1. A técnica de imersão em volume finito de líquido permitiu a obtenção de resultados experimentais com erros relativos máximos entre 3,0 e 7,0 %, respectivamente, segundo a modelagem pelas isotermas de Langmuir e Sips. Para a faixa de temperatura investigada, o modelo de Langmuir foi o que melhor ajustou os resultados de capacidade de adsorção no equilíbrio, uma vez consideradas as limitações de precisão da metodologia empregada. Os desvios máximos da capacidade de adsorção em todos os sistemas PAH's/peneiras moleculares mesoporosas variaram entre 0,2 e 3,0 %.

2. Para os materiais estudados, a capacidade máxima de adsorção (q_m) à temperatura ambiente variou na ordem: Al-MCM-41(10) > Al-MCM-41(30) > H-MCM-41. Os valores de q_m conforme a seqüência anterior foram 0,83, 0,74 e 0,69 mmol/g para o naftaleno; 1,70, 1,69 e 1,25 mmol/g para o antraceno e 1,83, 1,73 e 1,31 mmol/g para o pireno. Estes resultados, à primeira vista, são muito interessantes para aplicações industriais envolvendo a separação de hidrocarbonetos poliaromáticos em correntes líquidas.

4. De modo geral, o aumento da quantidade de alumínio nos aluminossilicatos tem pouca influência no comportamento adsortivo frente aos hidrocarbonetos poliaromáticos estudados, entretanto este efeito se torna relevante quando comparamos tais materiais com a amostra de sílica “neutra”, H-MCM-41. Em alguns casos são verificados aumentos de até 100 % da capacidade de adsorção.

5. O mecanismo de adsorção dos poliaromáticos à superfície mesoporosa pode ser explicado a partir das interações entre os elétrons π dos núcleos aromáticos com os grupos silanóis superficiais (externos e no interior dos canais mesoporosos). As interações crescem com a acidez de Brønsted e com a densidade de orbitais π , e são suficientemente fortes para produzir alterações na distribuição dos sítios ácidos, induzindo a superfícies mais heterogêneas e adsortivas.

7.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A fim de dar continuidade a este trabalho, principalmente no tocante aos temas da adsorção e catálise seletiva de moléculas poliaromáticos ou similares sobre materiais mesoporosos, sugerimos:

1. Preparação de novos materiais mesoporosos dopados com metais como Zr e terras raras para avaliação das propriedades catalíticas em processos de oxidação de poliaromáticos e outras moléculas de interesse.
2. Estudar a influência de parâmetros de síntese como: temperatura, composição do gel, presença de eletrólitos, tempo de cristalização, fontes de Al, Si ou Ti sobre as propriedades dos materiais sintetizados, principalmente visando os aspectos de viabilidade econômica da produção.
3. Avaliar as propriedades mecânicas, de estabilidade térmica e hidrotérmica e regenerabilidade dos catalisadores mesoporosos em condições simuladas semelhantes às aquelas em que estes materiais podem estar submetidos nos mais variados processos químicos.
4. Realizar caracterização superficial dos materiais incluindo técnicas de ressonância magnética nuclear, termodesorção de aromáticos, redução à temperatura programada de H₂, a fim de identificar, com detalhes, a natureza dos centros ácidos (metálicos, protônicos e hidroxilados) da superfície catalítica.
5. Avaliar propriedades ácidas dos catalisadores sintetizados frente a reações modelos de interesse tipo: craqueamento, isomerização, hidrotratamentos, etc. A investigação deve se estender inclusive às reações com hidrocarbonetos de cadeia longa, como nonanos, aromáticos trissubstituídos e até cetanos.
6. Desenvolver estudos para a adsorção na fase gasosa de hidrocarbonetos poliaromáticos em material mesoporo.

7. Realizar estudos de adsorção (equilíbrio e cinética) em fase líquida e em colunas recheadas (leito fixo) para compostos poliaromáticos, oxigenados, sulfurados e nitrogenados presentes, por exemplo, em correntes lubrificantes do processamento do petróleo.

8. Desenvolver processos de “peletização” e hidrofobização de materiais mesoporosos, visando aplicações em processos de bio-separações e de tratamentos de efluentes aquosos contendo contaminantes como metais pesados, poliaromáticos, aromáticos clorados, pigmentos, corantes, pesticidas e outros.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Gregg, S.J. Sixty years in the physical adsorption of gases. **Colloids and Surface**, 21, 109, 1986.
2. Davis, M.E.; Saldarriaga, C.; Montes, C.; Garces, J.; Crowder, C. A molecular sieve with eighteen-membered rings. **Nature**, 331, 698, 1988.
3. Schmidt, I.; Boisen, A.; Gustavsson, E.; Stahl, K.; Perhson, S.; Dahl, S.; Carlsson, A.; Jacobsen, C.J.H. Carbon nanotube templated growth of mesoporous zeolite single crystals. **Chem. Mater.**, 13, 4416, 2001.
4. Corma, A.; Kumar, D. Possibilities of mesoporous materials in catalysis. **Stud. Surf. Sci. Catal.**, 117, 201, 1998.
5. Kresge, C.T.; Leonowicz, W.J.; Roth, J.C.; Vartulli, J.C.; Beck, J.S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid crystal template mechanism. **Nature**, 359, 710, 1992.
6. Aguado, J.; Serrano, D.P.; Escola, J.M. A sol-gel approach for the room temperature synthesis of Al-containing micelle-templated silica. **Microporous and Mesoporous Materials**, 34, 43, 2000.
7. Sayari, A. Periodic mesoporous materials: synthesis, characterization and potential applications. **Stud. Surf. Sci. Catal.**, 102, 1, 1996.
8. Beck, J.S.; Vartuli, J.C.; Roth, W.J., Leonowicz, M.E.; Kresge, C.T.; Schmitt, K.D.; Chu, C.T.-W.; Olson, D.H.; Sheppard, E.W.; McCullen, S.B.; Higgins, J.B.; Schlenker, J.L. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **J. Am. Chem. Soc.**, 114, 10834, 1992.

9. Vartuli, J.C.; Schmitt, K.D.; Kresge, C.T.; Roth, W.J.; Leonowicz, M.E.; McCullen, S.B.; Hellring, S.D.; Beck, J.S.; Schlenker, J.L. Effect of surfactant/silica molar ratios on the formation of mesoporous molecular sieves: inorganic mimicry of surfactant liquid-crystal phases and mechanistic implications. **Chem. Mater.**, 6, 2317, 1994.
10. Occelli, M.L.; Biz, S. Surfactant effects on the physical properties of mesoporous silica and silicates. **J. Molec. Catal. A**, 151, 225, 2000.
11. Lindlar, B.; Kogelbauer, A.; Kooyman, P.J.; Prins, R. Chemical, structural, and catalytic characteristics of Al-MCM-41 prepared by pH-controlled synthesis. **Microporous and Mesoporous Materials**, 89, 44, 2001.
12. Mokaya, R. Observation of some pore wall ordering in mesoporous silica. **Chem. Commun.**, 1092, 2001.
13. Sierra, L.; Guth, J. L. Synthesis of mesoporous silica with tunable pore size from sodium silicate solutions and a polyethylene oxide surfactant. **Microporous and Mesoporous Materials**, 27, 243, 1999.
14. Davis, M.E.; Chen, C.Y.; Burket, S.L.; Li, H.X. Studies on mesoporous materials. I. Synthesis and characterization of MCM-41. **Microporous Materials**, 2, 17, 1993.
15. Cheng, C.-F.; Luan, Z.; Klinowski, J. The role of surfactant micelles in the synthesis of the mesoporous molecular sieve MCM-41. **Langmuir**, 11, 2815, 1994.
16. Cheng, C.-F.; He, H.; Zhou, W.; Klinowski, J. Crystal morphology supports the crystal liquid formation mechanism for the mesoporous molecular sieve MCM-41. **Chem. Phys. Lett.**, 244, 117, 1995.
17. Steel, A.; Carr, S.W.; Anderson, M.W. ¹⁴N NMR study of surfactant mesophases in the synthesis of mesoporous silicates. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, 1571, 1994.

18. Stucky, G.D.; Monnier, A.; Schuth, F.; Huo, Q.; Margolese, D.; Kumar, D.; Krishnamurty, M.; Petroff, P.; Firouzi, A.; Janicke, M.; Chmelka, B.F. Molecular and atomic arrays in nanoporous and mesoporous material synthesis. **Mol, Cryst. Liq. Cryst.**; 240, 187, 1994.

19. Huo, Q.; Margolese, D.I.; Ciesla, U.; Feng, P.; Gier, T.E.; Leon, R.; Petroff, P.M.; Schuth, F.; Stucky, G.D. Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials **Nature**, 368, 317, 1994.

20. Tanev, P.T.; Pinnavaia, T.J. mesoporous silica molecular sieves prepared by ionic and neutral surfactant templating: a comparison of physical properties. **Chem. Mater.**, 8, 2068, 1996.

21. Tanev, P.T.; Chibwe, M.; Pinnavaia, T.J. Titanium-containing mesoporous molecular sieves for catalytic oxidations of aromatic compounds. **Nature**, 368, 321, 1994.

22. Cassiers, K.; Van der Voort, P.; Vansant, E.F. Synthesis of stable and directly usable hexagonal mesoporous silica by efficient amine extraction in acidified water. **Chem. Commun.**, 2489, 2000.

23. Bagshaw, S.A.; Prouzet, E.; Pinnavaia, T.J. Templating of mesoporous molecular sieves by nonionic polyethylene oxide surfactants. **Science**, 269, 1242, 1995.

24. Edler, K.J.; White, J.W. Room-temperature formation of molecular sieve MCM-41. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, 155, 1995.

25. Ryoo, R.; Kim, J.M. Structural order in MCM-41 controlled by shifting silicate polymerization equilibrium. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, 711, 1995.

26. Huo, Q.; Leon, R.; Petroff, P.M.; Stucky, G.D. Mesostructure design with gemini surfactants: supercage formation in a three-dimensional hexagonal array. **Science**, 268, 1324, 1995.

27. Occelli, M.L.; Biz, S. Synthesis and characterization of mesostructured materials. **Catal. Rev. Sci. Eng.**, 40, (3), 329, 1998.
28. Tanev, P.T.; Pinnavaia, T.J. A neutral templating route to mesoporous molecular sieves. **Science**, 267, 865, 1995.
29. Corma, A.; Fornés, V.; Navarro, M.T.; Pérez-Pariente, J. Acidity and stability of MCM-41 crystalline aluminosilicates. **J. Catal.**, 148, 569, 1994.
30. Chen, L. Y.; Ping, Z.; Chuah, G. K.; Jaenicke, S.; Simon, G. A comparison of post-synthesis alumination and sol-gel synthesis of MCM-41 with high framework aluminum content. **Microporous and Mesoporous Materials**, 27, 231, 1999.
31. Reddy, K. M.; Song, C. Synthesis of mesoporous zeolites and their application for catalytic conversion of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Catalysis Today**, 31, 137, 1996.
32. Selvam, P.; Badamali, S.; Sakthivel, A. Influence of aluminium sources on the synthesis and catalytic activity of mesoporous Al-MCM-41 molecular sieves. **Catal. Today**, 63, 291, 2000.
33. Blasco, T.; Corma, A.; Navarro, M.T.; Pérez-Pariente, J. Synthesis, characterization, and catalytic activity of Ti-MCM-41 structures. **J. Catal.**, 156, 65, 1995.
34. Corma, A.; Navarro, M.T.; Pérez-Pariente, J. Synthesis of an ultra-large pore titanium silicate isomorphous to MCM-41 and its application as a catalyst for selective oxidation of hydrocarbons. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, 147, 1994.
35. Arnold, A. B. J.; Niederer, P. M.; Nießen, T. E. W.; Hölderich, W. The influence of synthesis parameters on the vanadium content and pore size of V-MCM-41 materials. **Microporous and Mesoporous materials**, 28, 353, 1999.

36. Chenite, A.; Le Page, Y. Sayari, A. Direct TEM imaging of tubules in calcined MCM-41 type mesoporous materials. **Chem. Mater.**, 7, 1015, 1995.
37. Ulagappan, N.; Rao, C.N.R. Synthesis and characterization of the mesoporous chromium silicates, Cr-MCM-41. **Chem. Commun.**, 1047, 1996.
38. Rodríguez-Castellón, E. Jiménez-López, A.; Maireles-Torres, P.; Jones, D.J; Rozière, J.; Trombetta, M.; Busca, G.; Lenarda, M.; Storaro, L. Textural and structural properties and surface acidity characterizations of mesoporous silica-zirconia molecular sieves. **J. Solid State. Chem.**, 175, 159, 2003.
39. Infantes-Molina, A.; Mérida-Robles, J.; Maireles-Torres, P.; Finochio, E.; Busca, G.; Rodríguez-Castellón, E.; Fierro, J.L.G.; Jiménez-López, A. A new low-cost synthetic route to obtain zirconium containing mesoporous silica. **Microporous and Mesoporous Materials**, 75, 23, 2004.
40. Tuel, A. Modification of mesoporous silicas by incorporation of heteroelements in the framework. **Microporous and Mesoporous Materials**, 27, 151, 1999.
41. Jentys, A.; Pham, N.H.; Vinek, H. Nature of hydroxi groups in MCM-41. **J. Chem. Soc., Faraday. Trans.**, 92, (17), 3287, 1996.
42. Janicke, M.; Kumar, D.; Stucky, G.D.; Chmelka, B.F. Aluminum incorporation in mesoporous molecular-sieves. **Stud. Surf. Sci. Catal.**, 84, 243, 1994.
43. Luan, Z.; Cheng, C.-F.; Zhou, W.; Klinowski, J. Mesoporous molecular sieve MCM-containing framework aluminum. **J. Phys. Chem.**, 99, 1018, 1995.
44. Luan, Z.; Cheng, C.-F.; He, H.; Zhou, W.; Klinowski, J. Effect of structural aluminum on the mesoporous structure of MCM-41. **J. Chem. Soc., Faraday. Trans.**, 91, 2955, 1995.

45. Tuel, A. Synthesis and characterization of trivalent metal containing mesoporous silicas obtained by a neutral templating route. **Chem. Mater.**, 8, 114, 1996.
46. Kresge, C.T.; Leonowicz, W.J.; Roth, J.C.; Vartulli, J.C. Production of olefin oligomer lubricants. **US Patent No 5 250 282**, 1993.
47. Corma, A.; Navarro, M.T.; Pérez-Pariente, J; Sanchez, F. Preparation and properties of Ti-containing MCM-41. **Stud. Surf. Sci. Catal.**, 84, 69, 1994.
48. Reddy, J.S.; Dicko, A.; Sayari, A. Synthesis of microporous materials, zeolites, clays and nanostructures. Marcel Dekker, New York, 1996.
49. Gontier, S.; Tuel, A. Synthesis and characterization of Ti-containing mesoporous silicas. **Zeolites**, 15, 601, 1995.
50. Liu, Z.; Davis, R.J. Investigation of the structure of microporous Ti-Si mixed oxides by X-ray, UV reflectance, FT-Raman, and FT-IR spectroscopies. **J. Phys. Chem.**, 98, 1253, 1994.
51. Klein, S.; Weckhuysen, B.M; Martens, J.A; Maier, W.F; Jacobs, P.A. Homogeneity of titania-silica mixed oxides: On UV/DRS studies as function of titania content. **J. Catal.**, 163, 489, 1996.
52. Stakheef, A.Y.; Shpiro, E.S.; Apijok, J. XPS and XAES study of titania-silica mixed oxide system. **J. Phys. Chem.**, 97, 5668, 1993.
53. Selvam, P.; Dapurkar, S.E. Catalytic activity of highly ordered mesoporous V-MCM-48. **Appl. Catal. A: General**, 276, 257, 2004.
54. Reddy, K.M.; Moudrakovski, I.; Sayari, A. VS-12: a novel large-pore vanadium silicate with ZSM-12 structure. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, 1491, 1994.

55. Penzien, J.; Haeßner, C.; Jentys, A.; Köhler K.; Müller, T. E.; Lercher, J. A. Heterogeneous catalysts for hydroamination reactions: structure-activity relationship. **J. Catal.**, 221, 302, 2004.
56. Tuel, A.; Ben Taarit, Y. Synthesis, characterization and catalytic properties of vanadium silicates with a ZSM-48 structure. **Appl. Catal. A: General**, 102, 201, 1993.
57. Reddy, K.M.; Moudrakovski, I.; Sayari, A. Synthesis of mesoporous vanadium silicate molecular sieves. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, 1059, 1994.
58. Characterization of vanadium-containing mesoporous silicas. **Microporous Materials**, 5, 161, 1995.
59. Luan, Z.; Xu, J.; Zhou, He, H.; Klinowski, J.; Kevan, J. Tubular aluminophosphate mesoporous materials containing framework silicon, vanadium and manganese. **J. Phys. Chem.**, 100, 15595, 1996.
60. Gontier, S.; Tuel, A. Novel zirconium containing mesoporous silicas for oxidation reactions in the liquid phase. **Appl. Catal. A: General**, 143, 125, 1996.
61. Moreno-Tost, R.; Santamaria-González, J.; Rodríguez-Castellón, E.; Jiménez-López, A. NO reduction with ammonia employing Co/Pt supported on a mesoporous silica containing zirconium as a low temperature selective reduction catalyst. **Appl. Catal. B: Environmental**, 52, 241, 2004.
62. Eliche-Quesada, D.; Mérida-Robles, J.; Maireles-Torres, P.; Rodríguez-Castellón, E.; Jiménez-López, A. Superficial characterization and hydroconversion of tetralin over NiW sulfide catalysts supported on zirconium doped mesoporous silica. **Appl. Catal. A: General**, 262, 111, 2004.
63. Le, Q.N. MCM-41: Aromatics alkylation process. **US Patent No 5 191 134**, 1993.

64. Degnan, T.F.; Del Rossi, K.J.; Hussain, A.; Huss, A. Isoparaffin/olefin alkylation. **US Patent No 5 191 147**, 1993.
65. Kresge, C.T.; Leonowicz, W.J.; Roth, J.C.; Vartulli, J.C.; Keville, K.M.; Shih, S.S.; Degnan, T.F.; Dwyier, F.J.; Landis, M.E. Demetallation of hydrocarbon feedstocks with a synthetic mesoporous crystalline material. **US Patent No 5 183 561**, 1993.
66. Le, Q.N. Production of ethylbenzene. **US Patent No 5 118 894**, 1993.
67. Pelrine, B., Schmitt, K.D.; Vartulli, J.C. Production of olefin oligomer lubricants. **US Patent No 5 105 051**, 1992.
68. Le, Q.N., Thomson, R.T. Catalytic process for hydrocarbon cracking using synthetic mesoporous crystalline material. **US Patent No 5 232 580**, 1993.
69. Degnan, T.F.; Keville, K.M.; Landis, M.E., Marler, D.O.; Mazzone, D.N. Hydrocracking process using ultra-large pore size catalysts. **US Patent No 5 290 744**, 1994.
70. Armengol, A.; Cano, M.L.; Corma, A.; Garcia, H.; Navarro, J. Mesoporous aluminosilicate MCM-41 as a convenient acid catalyst for Friedel–Crafts alkylation of a bulky aromatic compound with cinnamyl alcohol. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, 519, 1995.
71. Kloetstra, K.R.; van Bekkum, H. Base and acid catalysis by the alkali-containing MCM-41 mesoporous molecular sieve. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, 1005, 1995.
72. Mokaya, R., Jones, W. Physicochemical characterization and catalytic of primary amine templated aluminosilicate mesoporous catalysts. **J. Catal.**, 172, 211, 1997.
73. Jana, S.K.; Takahashi, H.; Nakamura, M.; Kaneko, M.; Nishida, R.; Shimizu, H.; Kugita, T.; Namba, S. Aluminum incorporation in mesoporous MCM-41 molecular sieves and their catalytic performance in acid-catalyzed reactions. **Appl. Catal. A: General**, 245, 33, 2003.

74. Selvaraj, M.; Pandurangan, A.; Seshadri, K.S.; Sinha, P.K.; Lal, K.B. Synthesis, Characterization and catalytic applications of MCM-41 mesoporous molecular sieves containing Zn and Al. **Appl. Catal. A: General**, 242, 347, 2003.
75. Sun, Y.; Zhu, L.; Lu, H.; Wang, R.; Lin, S.; Jiang, D., Xiao, F.-S. Sulfated zirconia supported in mesoporous materials. **Appl. Catal. A: General**, 237, 21, 2002.
76. Ghanbari-Siahkali, A.; Philippou, A.; Dwyer, J.; Anderson, M.W. the acidity and catalytic activity of heteropoly acid on MCM-41 investigated by MAS NMR, FTIR and catalytic tests. **Appl. Catal. A: General**, 192, 57, 2000.
77. Verhoef, M.J.; Kooyman, P.J.; Peters, J.A.; van Bekkum, H. A study on the stability of MCM-41-supported heteropoly acids under liquid- and gas- phase esterification conditions. **Microporous and Mesoporous Materials**, 27, 365, 1999.
78. Hu, X.; Foo, M. L.; Chuah, G.K.; Jaenicke, S. Pore size engineering on MCM-41: selectivity tuning of heterogenized $AlCl_3$ for the synthesis of linear alkyl benzenes. **J. Catal.**, 195, 412, 2000.
79. Taguchi, A.; Schüth, F. Ordered mesoporous materials in catalysis. **Microporous and Mesoporous Materials**, 77, 1, 2005.
80. Climent, M.J.; Corma, A.; Iborra, S.; Navarro, M.C.; Primo, J. Use of mesoporous MCM-41 aluminosilicates as catalysts in the production of fine chemicals: preparation of dimethylacetals. **J. Catal.**, 161, 783, 1996.
81. Climent, M.J.; Corma, A.; Guil-López, R.; Iborra, S.; Primo, J. Use of mesoporous MCM-41 aluminosilicates as catalysts in the preparation of fine chemicals: a new route for preparation of jasminaldehyde with high selectivity. **J. Catal.**, 175, 70, 1998.

82. Iwamoto, M.; Tanaka, Y.; Sawamura, N.; Namba, S. Remarkable effect of pore size on the catalytic activity of mesoporous silica for the acetalization of cyclohexanone with methanol. **J. Am. Chem. Soc.**, 125, 13032, 2003.
83. Onaka, M.; Hashimoto, N.; Kitabata, Y.; Yamasaki, R. Aluminum-rich mesoporous aluminosilicate (Al-HMS) as a solid acid catalyst for the Diels–Alder reaction of acrylates with 1,3-dien. **Appl. Catal. A: General**, 241, 307, 2003.
84. Kugita, T.; Jana, S.K.; Owada, T.; Hashimoto, N.; Onaka, M.; Namba, S. Mesoporous Al-containing MCM-41 molecular sieves: highly active catalysts for Diels–Alder reaction of cyclopentadiene with α,β -unsaturated aldehydes. **Appl. Catal. A: General**, 245, 353, 2003.
85. Wang, X.; Chen, C-C.; Chen, S-Y.; Mou, Y.; Cheng, S. Arenesulfonic acid functionalized mesoporous silica as a novel acid catalyst for the liquid phase Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime to ϵ -caprolactam. **Appl. Catal. A: General**, 281, 47, 2005.
86. Perego, G.; Millini, R.; Berti, D. Structural characterization of as-synthesized B- and Ti-containing MFI-type molecular sieves. **Microporous and Mesoporous Materials**, 35-36, 387, 2000.
87. Notari, B. Titanium silicalites. **Catal. Today**, 18, 170, 1993.
88. Thangaraj, A.; Eapen, M. J.; Sivasanker, S. Studies on the synthesis of titanium silicalite-TS1. **Zeolites**, 12, 943, 1992.
89. Zhang, W.; Froba, M.; Wang, J.; Wong, J.; Tanev, P.T.; Pinnavaia, T.J. Mesoporous titanosilicate molecular sieves prepared at ambient temperature by electrostatic (S^+T , $S^+X^-I^+$) and neutral (S^0T^0) assembly pathways: a comparison of physical properties and catalytic activity for peroxide oxidants. **J. Am. Chem. Soc.**, 118, 9164, 1996.

90. Gontier, S.; Tuel, A. Liquid-phase oxidation of aniline over various transition-metal-substituted molecular-sieves. **J. Catal.**, 157, 124, 1996.
91. Sayari, A.; Reddy, J.S. Room-temperature synthesis of a highly active vanadium-containing mesoporous molecular sieve, V-HMS. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, 2231, 1995.
92. Das, T.K.; Chaudari, K.; Chandwadkar, A.J.; Sivasanker, S. Synthesis and catalytic properties of mesoporous tin silicate molecular sieves. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, 2495, 1995.
93. Reddy, J.S.; Reddy, K. Dicko, A. Titanium-modified Beta and MCM-41 molecular sieves. **Am. Chem. Soc.**; 209, 8, 1995.
94. Tuel, A.; Gontier, S. Incorporation and stability of trivalent cations un mesoporous silicas using primary amines as surfactant. **Stud, Surf. Sci. Catal.**; 105, 29, 1997.
95. Yonemitsu, M.; Tanaka, Y.; Iwamoto, M. Metal ion-planted MCM-41: 2. Catalytic epoxidation of stilbene and its derivatives with tert-butyl hydroperoxide on MCM-41. **J. Catal.**, 178, 207, 1998.
96. Caps, V.; Tshang, S.C. Structural and oxidatives properties of Mn-MCM-41 catalysts synthesized by MOCVD method. **Catal. Today**, 61, 19, 2000.
97. Gao, X.; Wachs, I.E.; Wong, M.S.; Ying, J.Y. Structural and reactivity properties of Nb-MCM-41: comparison with that of highly dispersed Nb₂O₅/SiO₂ catalysts. **J. Catal.**, 203, 18, 2001.
98. Zhang, Q.; Wang, Y.; Ohishi, Y.; Shishido, T.; Takehira, K. Vanadium-containing MCM-41 for partial oxidation of lower alkanes. **J. Catal.**, 202, 308, 2001.

99. Solsona, B.; Blasco, T.; López-Nieto, J.M.; Pena, M.L.; Rey, F.; Vidal-Moya, A. Vanadium oxide supported on mesoporous MCM-41 as selective catalysts in the oxidative dehydrogenation of alkanes. **J. Catal.**, 203, 443, 2001.
100. Sheldon, R.A.; Arends, I.W.C.E.; Lempers, H.E.B. Liquid phase oxidation at metal ions and complexes in constrained environments. **Catal. Today**, 41, 387, 1998.
101. Ziolk, M. Catalytic liquid-phase oxidation un heterogeneous system as green chemistry goal – advantages and disadvantages of MCM-41 used as cataysts. **Catal. Today**, 90, 145, 2004.
102. Taramaso, M.; Perego, G.; Notari, B. Preparation of porous crystalline synthetic material comprised of silicon and titanium oxides. **US Patent No 4 410 501**, 1983.
103. Adam, W.; Mitchell, C.M.; Sacha-Möller, C.R.; Selvam, T., Weichold, O. Titanium – catalysed oxidation of thianthrene 5-oxide in heterogeneous zeolites versus homogeneous media: electrophilic versus template-mediated oxygen transfer. **J. Molec. Catal. A**, 154, 251, 2000.
104. Corma, A.; Domine, M.; Gaona, J.A.; Jorda, J.L.; Navarro, F.; Pérez-Pariente, J; Tsuji, J.; McCulloch, B.; Nemeth, L.T. Strategies to improve the epoxidation activity and selectivity of Ti-MCM-41. **Chem. Commun.**, 2211, 1998.
105. Noreña-Franco, L.; Hernandez-Perez, I.; Aguilar-Pliego, A.; Maubert-Franco, A. Selective hydroxylation of phenol employing Cu-MCM-41 catalysts. **Catal. Today**, 75, 189, 2002.
106. Wali, A.; Jagannath, D., Muthukumar, P. Tert-butylation of hydroquinone eith tert-butylhydrophenols catalyzed by HMCM-41. **J. Molec. Catal. A**, 214, 253, 2004.

107. Srinivas, N.; Radha Rani, V.; Kulkarni, S.J.; Raghavan, K.V. Liquid phase oxidation of anthracene and trans-stilbene over modified mesoporous (MCM-41) molecular sieves. **J. Molec. Catal. A**, 179, 221, 2002.
108. Pârvulescu, V.; Anastasescu, C.; Su, B.L. Bimetallic Ru-(Cr, Ni, or Cu) and La-(Co or Mn) incorporated MCM-41 molecular sieves as catalysts for oxidations of aromatic hydrocarbons. **J. Molec. Catal. A**, 211, 143, 2004.
109. Su, B.L., Constantin, C.; Pârvulescu, V. Liquid phase oxidation of aromatic hydrocarbons using highly ordered Nb and NbCo-MCM-41 nanoreactors. **J. Molec. Catal. A**, 202, 171, 2003.
110. Sing, K.S.W. Adsorption methods from characterization of porous materials. **Adv. Colloid Interface Sci.**; 76-77, 3-11, 1998.
111. Øye, G.; Sjöblom, J.; Stöcker, M. Synthesis, characterization and potential applications of new materials in the mesoporous range. **Adv. Colloid Interface Sci.**; 89-90, 439, 2001.
112. Choma, J.; Jaroniek, M.; Burakiewicz-Mortka, W.; Kloske, M. Critical appraisal of classical methods for determination of mesopore size distributions of MCM-41 materials. **Appl. Surf. Sci.**, 196, 216, 2002.
113. McNall, M.; Laurence, R.L.; Curtis Conner, W. An experimental approach to test mechanism in MCM-41. **Microporous and Mesoporous Materials**, 44-45, 697, 2001.
114. Neimark, A.V.; Ravikovitch, P.I. Capillary condensation in MMS and pore structure characterization. **Microporous and Mesoporous Materials**, 44-45, 709-716, 2001.
115. Branton, P.J.; Hall, P.G.; Sing, K.S.W.; Reichert, H.; Schüth, F.; Unger, K.K. Physisorption of argon, nitrogen and oxygen by MCM-41. A model mesoporous adsorbent. **J. Chem. Soc., Faraday. Trans.**, 90, 2956, 1994.

116. Schmidt, R.; Stöcker, M.; Hansen, E.; Akporiaye, D.; Ellestad, O.H. MCM-41- a model system for adsorption studies on mesoporous materials. **Microporous Materials**, 3, 443, 1995.
117. Tanchoux, N.; Trens, P.; Maldonado, D.; Di Renzo, F.; Fajula, F. The adsorption of hexane over MCM-41 type materials. **Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects**, 246, 1, 2004.
118. Courivaud, F.; Hansen, E.W.; Karlsson, A.; Kolboe, S.; Stöcker, M. Pulsed field gradient NMR study of the diffusion of n-hexane confined in hydroxilated and dehydroxilated MCM-41 of various pore diameters. **Microporous and Mesoporous Materials**, 35-36, 327, 2000.
119. Courivaud, F.; Hansen, E.W.; Karlsson, A.; Kolboe, S.; Stöcker, M. Enhanced n-hexane diffusion in partially filled MCM-41 of different surface hydrophobicity probed by NMR. **Microporous and Mesoporous Materials**, 37, 223, 2000.
120. Stallmach, F.; Gräser, A.; Kärger, J.; Krause, C.; Jeschke, M.; Oberhagemann, U.; Spange, S. Pulsed field gradient NMR studies of diffusion in MCM-41 mesoporous solids. **Microporous and Mesoporous Materials**, 44-45, 745, 2001.
121. Gjerdåker, L.; Aksnes, D.W.; Sørland, G.H.; S.; Stöcker, M. Relaxation and diffusion studies of cyclohexane confined in MCM-41 by NMR. **Microporous and Mesoporous Materials**, 42, 89, 2001.
122. Chen, W-H.; Zhao, Q.; Lin, H-P.; Yang, Y-S.; Mou, C-Y.; Liu, S-B. Hydrocracking in Al-MCM-41: diffusion effect. **Microporous and Mesoporous Materials**, 66, 209, 2003.
123. Kuehl, G.H. Removal of large molecules from a fluid. **US Patent No 5 583 277**, 1996.
124. Dhingra, S.S.; Kresge, C.T.; McCullen, S.B. Selective sorption of organics by metal-containing M41S. **US Patent No 6 054 052**, 2004.

125. Meier, W.M.; Siegmann, K. Significant reduction of carcinogenic compounds in tobacco smoke by the use of zeolite catalysts. **Microporous and Mesoporous Materials**, 33, 307, 1999.
126. Chang, C-F.; Chang, C-Y.; Chen, K-H.; Tsai, W-T.; Shie, J-L.; Chen, Y-H. Adsorption of naphthalene on zeolite from aqueous solution. **J. Colloid Interface Sci.**; 277, 29, 2004.
127. Furuya, E.; Kato, S.; Kataoka, T.; Horiguchi, T.; Otake, Y. Amount of aromatic compounds adsorbed on inorganic adsorbents. **Sep. Purific. Technol.**; 39, 73, 2004.
128. Ghiaci, M.; Abbaspur, A.; Kia, R.; Seyedeyn-Azad, F. Equilibrium isotherms studies for the sorption of benzene, toluene, and phenol onto organo-zeolites and as-synthesized MCM-41. **Sep. Purific. Technol.**; 40, 217, 2004.
129. Mastral, A.M.; García, T.; Callén, M.S.; Murillo, R.; Lopez, J.M.; Navarro, M.V. Sorbent characteristics influence on the adsorption of PAC: I. PAH adsorption with the same number of rings. **Fuel Proc. Technol.**; 77-78, 373, 2002.
130. Mastral, A.M.; García, T.; Callén, M.S.; Murillo, R.; Lopez, J.M.; Navarro, M.V. Influence of sorbent characteristics on the adsorption of PAC: II. Adsorption PAH with different number of rings. **Fuel Proc. Technol.**; 77-78, 365, 2002.
131. Ghiaci, M.; Abbaspur, A.; Kia, R.; Seyedeyn-Azad, F. Adsorption of chromate by surfactant-modified zeolites and MCM-41 molecular sieve. **Sep. Purific. Technol.**; 40, 285, 2004.
132. Figueiredo, J.L.; Ribeiro, F. R. *Catálise Heterogênea*. Fundação Calouste Gulbenkian, Portugal, 1987.
133. Bellussi, G.; Buonomo, R.; Esposito, A.; Clerici, M. G.; Romano, U.; Notari, B. Catalyst of silicon and titanium having high mechanical strength and a process for its preparation. **US Patent No 4 701 428**, 1987.

134. Clerici, M. G.; Bellussi, G.; Romano, U. Synthesis of propylene oxide from propylene and hydrogen peroxide catalyzed by titanium silicalite. **J. Catal.**, 129, 159, 1991.
135. Thangaraj, A.; Sivasanker, S.; Ratnasamy, P. Catalytic properties of titanium silicalites: IV. Vapour phase beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime. **J. Catal.**, 137, 252, 1992.
136. Smith, G. V.; Notheisz, F. *Heterogeneous Catalysis in Organic Chemistry*. Academic Press, San Diego, 1999.
137. Corma, A.; Esteve, P.; Martinez, A. Kinetics of the oxidation of alcohols by hydrogen peroxide on Ti-beta zeolite: The influence of alcohol structure on catalyst reactivity. **Appl. Catal. A: General**, 143, 87, 1996.
138. Dabestani, R.; Ivanov, I. N. A compilation of physical, spectroscopic and photophysical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Photochemistry and Photobiology**, 70 (1), 10, 1999.
139. Bjoerseth, A.; Ramdhal, T. *Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. Vol. 2, Marcel Dekker, New York, 1985.
140. Harvey, R.G. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Chemistry and Carcinogenicity*. Cambridge, University Press, 1991.
141. Mackay, D.; Shiu, Y.W.; Ma, K. C. *Illustrated Handbook of Physical-Chemistry Properties and Environmental Fate for Organics Chemicals*. Lewis Publishers, Chelsea, 1992.
142. Clar, E. *The Aromatic Sextet*. New York: John Wiley & Sons, 1972.
143. Baum, E.J. *Polycyclic Hydrocarbons and Cancer*. Academic Press, New York, 1978.

144. DiGiovanni, J.L.; Diamond, R.; Harvey, R.G.; Slaga, T. J. Enhancement of the skin tumor initiating activity of polycyclic aromatic-hydrocarbons by methyl-substitution at non-benzo Bay-region positions. **Carcinogenesis**, 4, 403, 1983.
145. Coustel, N.; Di Renzo, F.; Fajula, F. Improved stability of MCM-41 through textural control. **J. Chem. Soc., Chem. Commun**, 967, 1994.
146. Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **J. Am. Chem. Soc**, 60, 309, 1938.
147. Barrett, E.P.; Joyner, L.G.; Halenda, J. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. **J. Am. Chem. Soc.**, 73, 373, 1951.
148. Allen, T. Particle Size Measurement. Chapman & Hall, 4th Ed., 1992.
149. Benesi, H.A. Acidity of catalysts surfaces. II. Amine titrations using Hammett indicators. **J. Phys. Chem.**, 61, 970, 1957.
150. Benesi, H.A. Acidity of catalysts surfaces. I. Acid strength from colors of adsorbed indicators. **J. Am. Chem. Soc.**, 78, 5490, 1956.
151. Ballantine, J.A.; Purnell, J.H.; Thomas, J.M. Organic-reactions in a clay microenvironment. **Clays Minerals**, 18, 347, 1983.
152. Breen, C. Thermogravimetric and infrared study of the desorption of butylamine, cyclohexylamine and pyridine from Ni-exchanged and co-exchanged montmorillonite. **Clays Minerals**, 26, 487, 1991.

153. Everett, D.H. Reporting data on adsorption from solution at the solid/solution interface. **Pure Appl. Chem.**, 58, 967, 1986.
154. Luo, Y.; Lu, G.Z.; Guo, Y.L.; Wang, Y.S. Study on Ti-MCM-41 zeolites prepared with inorganic Ti sources: Synthesis, characterization and catalysis. **Catal. Commun.**, 3, 129, 2002.
155. Matsumoto, A. Chen, H.; Tsutsumi, K.; Grun, M. Novel route in the synthesis of MCM-41 containing framework aluminum and its characterization. **Microporous and Mesoporous Materials**, 32, 55, 1999.
156. Brinker, C.J. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. San Diego: Academic Press, Inc., 1990.
157. Rhee, C.H.; Lee, J.S. Preparation and characterization of titanium-substituted MCM-41. **Catal. Today**, 38, 213, 1997.
158. Zholobenko, V.L.; Holmes, S.M.; Cundy, C.S.; Dwyer, J. Synthesis of MCM-41 materials: an in situ FTIR study. **Microporous Materials**, 11, 83, 1997.
159. Chen, L.; Jaenicke, S.; Chuah, G. K. Thermal and hydrothermal stability of framework substituted MCM-41 mesoporous materials. **Microporous Materials**, 12, 323, 1997.
160. Cesteros, Y.; Haller, G. L.; Several factors affecting Al-MCM-41 synthesis. **Microporous and Mesoporous Materials**, 43, 171, 2001.
161. Aquino, J.M.F.B.; Sousa, C.D.R.; Araújo, A.S. Synthesis and characterization of sulphate-supported MCM-41 materials. **J. Inorganic Materials**, 3, 467, 2001.
162. Sing, K., Rouquérol, J.; Rouquérol, F. Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications. London: Academic Press, Inc., 1990.

163. Jaroniec, M.; Kruk, M.; Shin, H. J.; Ryoo, R.; Sakamoto, Y.; Terasaki, O. Comprehensive characterization of highly ordered MCM-41 silicas using nitrogen adsorption, thermogravimetry, X-ray diffraction and transmission electron microscopy. **Microporous and Mesoporous Materials**, 48, 127, 2001.
164. Grün, M. Unger, K.K.; Matsumoto, A.; Tsutsumi, K. Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology. **Microporous and Mesoporous Materials**, 27, 207, 1999.
165. Lang, N.; Delichere, P.; Tuel, A. Post-synthesis introduction of transition metals in surfactant-containing MCM-41 materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, 56, 203, 2002.
166. Tamele, M.W. Chemistry of the surface and the activity of alumina-silica cracking catalysts. **Discuss. Faraday Soc.**; 8, 270, 1950.
167. Johnson, O. Acidity and polymerization activity of solids catalysts. **J. Phys. Chem**, 59, 827, 1955.
168. Walling, O. The acid strength of surfaces. **J. Am. Chem. Soc**, 72, 1164, 1950.
169. Manual de Caracterização de Catalisadores. Instituto Brasileiro de Petróleo, 1ª Edição, 1995.
170. Araújo, A.S.; Fernandes Jr, V.J.; Giolito, I.; Zinner, L.B. Evaluation of the relative acid strength of cerium and calcium exchanged zeolite by TG and DSC. **Thermochimica Acta**, 223, 129, 1993.
171. Jaroniec, M.; Araújo, A.S. Synthesis and properties of lanthanide incorporated mesoporous molecular sieves. **J. Colloid Interface Sci.**; 218, 462, 1999.

172. Mokaya, R.; Jones, W. Synthesis of acidic aluminosilicate mesoporous molecular sieves using primary amines. **Chem. Commun.**, 981, 1996.
173. Mokaya, R.; Jones, W. Acidity and catalytic activity of aluminosilicate mesoporous molecular sieves prepared using primary amines. **Chem. Commun.**, 983, 1996.
174. Datka, J.; Turek, A.M.; Jehng, M.; Wachs, I.E. Acidic properties of supported niobium oxide catalysts an infrared spectroscopy investigation. **J. Catal.**, 135, 186, 1992.
175. Coker, E.N.; Roelofsen, D.O.; Barrer, R.M.; Jansen, J.C.; van Bekkum, H. Sorption of bulky aromatic molecules into zeolite NaX. **Microporous and Mesoporous Materials**, 22, 261, 1998.
176. Arends, I.W.C.E.; Sheldon, R.A.; Wallau, M.; Schuchardt, U. Oxidative transformations of organic compounds mediated by redox molecular sieves. **Angew. Chem.**, 36, 1144, 1997.
177. Busca, G.; Finocchio, E.; Ramis, G.; Ricchiardi, G. On the role of acidity in catalytic oxidation. **Catal. Today**, 32, 133, 1996.
178. Finocchio, E.; Busca, G.; Lorenzelli, V.; Willey, R.J. The activation of hydrocarbon C-H bonds over transition metal oxide catalysts: a FTIR study of hydrocarbon catalytic combustion over $MgCr_2O_4$. **J. Catal.**, 151, 204, 1995.
179. Jorda, E.; Tuel, A.; Teissier, R.; Kervenall, J. Synthesis, characterization, and activity in the epoxidation of cyclohexene with aqueous H_2O_2 of catalysts prepared by reaction of TiF_4 with silica. **J. Catal.**, 175, 93, 1998.
180. Clerici, M.G.; Ingallina, P. Epoxidation of lower olefins with hydrogen peroxide and titanium silicalite. **J. Catal.**, 140, 71, 1993.

181. Hulea, V.; Dumitriu, E. Styrene oxidation with H_2O_2 over Ti-containing molecular sieves with MFI, BEA and MCM-41 topologies. **Appl. Catal. A: General**, 227, 99-106, 2004.
182. van Grieken, R.; Serrano, D.P.; Melero, J.A.; Garcia, A. Effect of the solvent in the liquid phase rearrangement of 1,2-epoxyoctane over Al-MCM-41 and Al-TS-1 catalysts. **J. Molec. Catal. A**, 222, 167, 2004.
183. Luna, F.J.; Schuchardt, U. Modificações de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, 24, 885, 2001.
184. Carvalho, W.A; Varaldo, P.B.; Wallau, M.; Schuchardt, U. Mesoporous redox molecular sieves analogous to MCM-41. **Zeolites**, 18, 408, 1997.
185. Vogel, A. Análise Inorgânica Quantitativa. Incluindo Análise Instrumental Elementar. Traduzido por Aída Spinola, 4ª ed., Campinas, 1986.
186. Sheldon, R.A.; Wallau, M.; Arends, I.W.C.E.; Schuchardt, U. Heterogeneous catalysts for liquid-phase oxidations. **Acc. Chem. Res.**, 31, 485, 1998.
187. Klein, S.; Thorimbert, S.; Maier, W.F. Amorphous microporous titania-silica mixed oxides: preparation, characterization, and catalytic redox properties. **J. Catal**, 163, 476, 1996.
188. Carlson, R.; Torbjörn, L. On the necessity of using multivariate methods for optimization in synthetic chemistry. An instructive example with the Willgerodt reaction. **Nouv. J. Chimie**, 7, 5, 1983.
189. Mathieu, D.; Phan-Tan-Luu, R. Informatique et methodologie de la recherche expérimentale en chimie. **Informations Chimie**, 292, 171, 1988.
190. Box, G. E. P.; Hunter, W.G.; Hunter, J. S. Statistic for Experimenters. An Introduction to Design, Data Analysis and Model Building, New York: John Wiley & Sons, inc., 1978.

191. Barros Neto, B.; Scarmínio, I. S.; Bruns, R. Como Fazer Experimentos. Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria. Editora da Unicamp, Campinas, 2002.
192. Gilles, C.H.; MacEwan, T.H.; Nakhwa, T.N. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanism and in measurements of specific surface areas of solids. **J. Chem. Soc.**, 3973, 1960.
193. Brunauer, S.; Deming, L.; Deming, W.E.; Teller, E.J. On a theory of the van der Waals adsorption of gases. **J. Am. Chem. Soc.**, **62**, 1723, 1940.
194. Kipling, J.J. Adsorption from Solutions of Nonelectrolytes, Academic Press, New York, 1965.
195. Parfitt, G.D.; Thompson, P.C. Adsorption at solid/liquid interface. 6. Thermodynamics of adsorption on graphon and rutile from heptane + hexadecane mixtures. **Trans. Faraday. Soc.**; **67**, 3372, 1971.
196. Ash, S.G.; Bown, R.; Everett, D.H. A high-precision apparatus for the determination of adsorption at the interface between a solid and a solution. **J. Chem. Thermodynamics.**, **5**, 239, 1973.
197. Wang, H.L.; Duda, J.L.; Radke, C.J. Solution adsorption from liquid chromatography. **J. Colloid Interface Sci.**; **66**, 153, 1978.
198. Nunn, C.; Schechter, R.S.; Wade, W.H. A direct method for measuring adsorption from solutions onto solids. **J. Colloid Interface Sci.**; **80**, 598, 1981.
199. Nunn, C.; Everett, D.H. A note on determination of adsorption from solution. **J. Chem. Soc., Faraday. Trans.**, **79**, 2953, 1983.

200. Schay, G.; Nagy, L.G. Critical discussion of the use of adsorption measurements from the liquid phase for surface area estimation. **J. Colloid Interface Sci.**; 38, 302, 1972.
201. Everett, D.H.; Langdon, A.G.; Maher, P. Developments in immersion calorimetry: design and testing of an improved seal-breaking technique. **J. Chem. Thermodynamics.**, 16, 981, 1984.
202. Aranovich, G.; Donohue, M. Analysis of adsorption isotherms: lattice theory predictions, classification of isotherms for gas-solid equilibria, and similarities in gas and liquid adsorption behavior. **J. Colloid Interface Sci.**; 200, 213, 1998.
203. Ruthven, D.M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. New York, John Wiley & Sons, 1984.
204. Kärger, J.; Ruthven, M.D. Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids. New York: John Wiley & Sons, 1992.
205. Tien, C. Adsorption Calculations and Modelling. Ed. Butterworth-Heinemann, Boston, 1994.
206. Langmuir, L. Theory of adsorption. **Phys. Rev.**, 6, 79, 1915.
207. Yang, C-H. Statistical mechanical study on the Freundlich isotherm equation. **J. Colloid Interface Sci.**; 208, 379, 1998.
208. Sips, R. On the structure of a catalyst surface. **Chem. Phys.**, 16, 490, 1948.
209. Do. D.D. Adsorption analysis: Equilibria and Kinetics. Imperial College Press, London, 1998.

210. Davis, M.E. Zeolites and molecular sieves: Not just ordinary catalysts. **Eng. Chem. Res.** 30, 1675, 1991.
211. Boger, T.; Roesky, R.; Glässer, R. Eisenberg, G. Weitkam, P.J. Influence on aluminum content on the adsorptive properties of MCM-41. **Microporous Materials**, 8, 79, 1997.
212. Choundary, V.R.; Kshudiram, M. Temperature programmed desorption of toluene, p-xylene, mesitylene and naphthalene on mesoporous high silica MCM-41 for characterizing its surface properties and measuring heats of adsorption. **Microporous and Mesoporous Materials**, 40, 127, 2000.
213. Campos, D.S. Adsorption and Diffusion Characterizations of Pillared Clays and Silicate Molecular Sieves. Master Thesis, University of New Brunswick, Fredericton, 1997.
214. Choundary, V.R.; Srinivasan, K.R.; Singh, A.P. Temperature-programmed desorption of aromatic hydrocarbons on silicalite-I and ZSM-5-type zeolites. **Zeolites**, 10, 16, 1990.
215. Choundary, V.R.; Kshudiram, M. Adsorption of aromatic hydrocarbons on highly siliceous MCM-41. **Langmuir**, 16, 7031, 2000.
216. Choundary, V.R.; Kshudiram, M. Temperature-programmed desorption of benzene on mesoporous Si-MCM-41, Na-AlSi-MCM-41, and H-AlSi-MCM-41. **Langmuir**, 16, 8024, 2000.
217. Boulicaut, L.; Brandani, S.; Ruthven, D. M. Liquid phase adsorption and diffusion branched and cyclic hydrocarbons in silicalite. **Microporous and Mesoporous Materials**, 25, 81, 1998.

APÊNDICES

Nesta parte da tese é feito um relato dos desenvolvimentos experimentais que serviram de ponto de partida a realização do trabalho como um todo. Os estudos descritos envolvem especificamente as estratégias de síntese empreendidas no sentido de chegarmos a uma metodologia reprodutiva de obtenção de sólidos mesoporosos MCM-41 e a aplicação dos mesmos na adsorção de naftaleno contido em querosene de aviação. Na prática quase nenhuma dificuldade de operação foi observada para a implementação dos testes catalíticos.

Exp (Nº)	Amostra	Detalhes da preparação (composição molar, etc.)	Observações experimentais
01	HMS (S ⁰ I ⁰)	1TEOS(2,508g). 0,20Brij30. 50H ₂ O. ± 16h de hidrólise alcalina(pH 8), agitação contínua, 25°C.	Leve turvação branca com aspecto coloidal. Baixo rendimento de obtenção.
02	HMS (S ⁰ I ⁰)	1TEOS(10,437g). 0,20Triton-X114. 50H ₂ O. ± 16h de hidrólise alcalina (pH 10), agitação contínua, 25°C.	Leve turvação branca com aspecto coloidal. Baixo rendimento de obtenção.
03	HMS (S ⁰ I ⁰)	1TEOS(10,525g). 0,20Triton-X114. 50H ₂ O. ± 24h de hidrólise alcalina(pH 10), agitação contínua, 110°C em autoclave Parr®.	Pequena formação de precipitado branco.
04	HMS (S ⁰ I ⁰)	1TEOS(10,548g). 0,15dibutilamina. 45H ₂ O. ± 24h de hidrólise alcalina (pH 10), agitação contínua, 110°C em autoclave Parr®.	Não houve formação de precipitado.
05	HMS (S ⁰ I ⁰)	1TEOS(10,424g). 0,30dodecilamina. 10EtOH .40H ₂ O. ± 20h de hidrólise alcalina (pH 10), agitação contínua, 25°C.	Precipitação praticamente instantânea. Obtenção bastante quantitativa, com rendimento aproximado de 45,6%.
06	HMS (S ⁰ I ⁰)	1TEOS(10,334g). 0,20Triton-X114. 50H ₂ O. ± 24h de hidrólise alcalina(pH 10), agitação contínua, 110°C em autoclave Parr® seguido de envelhecimento por mais 24h.	Obtenção pouco quantitativa, com rendimento aproximado de 8,4%.
07	HMS (S ⁰ I ⁰)	1TEOS(10,504g). 0,30trisopropanolamina. 12 EtOH. 53H ₂ O. ± 4h de hidrólise alcalina (pH 10), agitação contínua, 25°C.	Não houve formação de precipitado.
08	MCM-41 (S ⁻ I ⁺)	1TEOS(10,813g). 0,10dodecilbenzenossulfonato de sódio. 53H ₂ O. ± 24h de hidrólise alcalina (pH 10), agitação contínua, 110°C em autoclave Parr®.	Obtenção pouco quantitativa, com rendimento aproximado de 15,4%.
09	HMS (S ⁰ I ⁰)	1TEOS(5,324g). 0,30dodecilamina. 10EtOH .40H ₂ O. ± 16h de hidrólise alcalina (pH 12), agitação contínua, 25°C.	Precipitação praticamente instantânea. Obtenção bastante quantitativa, com rendimento aproximado de 46,2%.
10	HMS (S ⁰ I ⁰)	1TEOS(5,876g). 0,30hexadecilamina. 21EtOH .40H ₂ O. ± 16h de hidrólise alcalina (pH 12), agitação contínua e envelhecimento a 25°C(8h).	Precipitação após alguns minutos de reação. Rendimento aproximado de 32,4 %.
11	HMS (S ⁰ I ⁰)	1TEOS(5,133g). 0,30octadecilamina. 31EtOH .40H ₂ O. ± 16h de hidrólise alcalina (pH 12), agitação contínua e envelhecimento a 25°C(24h).	Precipitação após alguns minutos de reação. Rendimento aproximado de 14,5 %.

12	HMS (S ⁰ I ⁰)	1TEOS(26,210g). 0,30dodecilamina. 10 EtOH .40H ₂ O. ± 16h de hidrólise alcalina (pH 12), agitação contínua, 25°C.	Precipitação praticamente instantânea. Obtenção bastante quantitativa, com rendimento aproximado de 44,1%.
13	Al-HMS (S ⁰ I ⁰)	1TEOS(11,022g). 0,025AlISO. 0,30dodecilamina. 10EtOH .40H ₂ O. ± 20h de hidrólise alcalina (pH 10), agitação contínua, 25°C.	Precipitação praticamente instantânea. Obtenção bastante quantitativa, com rendimento aproximado de 50,8%.
14	Al-HMS (S ⁰ I ⁰)	1TEOS(10,412g). 0,050AlISO. 0,30dodecilamina. 10EtOH .41H ₂ O. ± 20h de hidrólise alcalina (pH 10), agitação contínua, 25°C.	Precipitação praticamente instantânea. Obtenção bastante quantitativa, com rendimento aproximado de 43,9%.
15	Al-MCM-41 (S ⁺ I ⁻)	1TEOS(10,587g). 0,050AlISO. 0,15brometo de cetiltrimetilamônio. 10EtOH .47H ₂ O. ± 20h de hidrólise alcalina (pH 11), agitação contínua, 25°C.	Precipitação praticamente instantânea. Obtenção bastante quantitativa, com rendimento aproximado de 35,8%.
16-18	Al-MCM-41 (S ⁺ I ⁻)	1TEOS(10,362 ± 0,5g). 0,050AlISO. 0,15cloreto de cetiltrimetilamônio. 10EtOH .49H ₂ O. ± 20h de hidrólise alcalina (pH 11), agitação contínua, 25°C.	Precipitação praticamente instantânea. Obtenção bastante quantitativa, com rendimento médio de 42,3%.
19	Al-MCM-41 (S ⁺ I ⁻)	1TEOS(10,008g). 0,050AlISO. 0,30cloreto de dodecilamina. 10EtOH .48H ₂ O. ± 20h de hidrólise alcalina (pH 11), agitação contínua, 25°C.	Precipitação praticamente instantânea. Obtenção bastante quantitativa, com rendimento aproximado de 40,1%.
20	VPI-5	1AlISO(11,431g). 1P ₂ O ₅ (H ₃ PO ₄). 0,03hidróxido de tetrametilamônio. 1triisopropanolamina. .46H ₂ O. ± 24h de etapa alcalina (pH 10), agitação contínua, 25°C. 110°C em autoclave Parr [®] .	Moderada formação de precipitado, que se mostrou instável após calcinação a 550°C (resíduo cinza).
21	VPI-5	1AlISO(4,115g). 1P ₂ O ₅ (H ₃ PO ₄). 0,03hidróxido de tetrametilamônio. 1triisopropanolamina. .44H ₂ O. ± 24h de etapa alcalina (pH 10), agitação contínua, 25°C. 110°C em autoclave Parr [®] .	Moderada formação de precipitado, que se mostrou instável após calcinação a 550°C (resíduo cinza).
22	VPI-5	1AlISO(8,834g). 1P ₂ O ₅ (H ₃ PO ₄). 0,03hidróxido de tetrametilamônio. 1triisopropanolamina. .42H ₂ O. ± 24h de etapa alcalina (pH 10), agitação contínua, 25°C. 110°C em autoclave Parr [®] .	Moderada formação de precipitado, que se mostrou instável após calcinação a 550°C (resíduo cinza).

23	MCM-41 (S ⁺ I)	1Na ₂ SiO ₃ (10,164g). 0,50cloreto de dodecilamina. .60H ₂ O. ± 18h de hidrólise alcalina (pH 12), agitação contínua, 140°C em autoclave Parr [®] .	Precipitação praticamente instantânea. Obtenção bastante quantitativa, com rendimento aproximado de 58,1%.
24	MCM-41	1Na ₂ SiO ₃ (9,987g). 0,50dodecilamina. 10 EtOH .60H ₂ O. ± 18h de hidrólise alcalina (pH 10), agitação contínua, 25°C.	Não houve formação de precipitado.
25	MCM-41	1Na ₂ SiO ₃ (10,577g). 0,50dodecilamina. 10EtOH .60H ₂ O. ± 18h de hidrólise alcalina (pH 10), envelhecimento(120h), agitação contínua, 25°C.	Precipitação moderada. Material instável após calcinação a 550°C (resíduo amarelado).
26	HMS (S ⁰ I ⁰)	1TEOS(10,654g). 0,30dodecilamina. 10EtOH .40H ₂ O. ± 6h de hidrólise alcalina (pH 12), agitação contínua, 25°C, seguido de ± 10h em autoclave Parr [®] a 140°C.	Precipitação praticamente instantânea. Obtenção bastante quantitativa, com rendimento aproximado de 48,2%.
27	Al- HMS-41 (S ⁰ I ⁰)	1TEOS(10,854g). 0,025AlISO. 0,30dodecilamina. 10EtOH .40H ₂ O. ± 6h de hidrólise alcalina (pH 12), agitação contínua, 25°C, seguido de ± 10h em autoclave Parr [®] a 140°C.	Precipitação praticamente instantânea. Obtenção bastante quantitativa, com rendimento aproximado de 42,7%.
28-29	MCM-41 (S ⁺ I)	1TEOS(2,344g). 0,33cloreto de dodecilamina. 5,4EtOH .20H ₂ O. ± ½h de hidrólise ácida (pH 2), ± 1,25h de hidrólise alcalina (pH 10), agitação contínua, 25°C, 12-16h de envelhecimento.	Precipitação praticamente instantânea. Obtenção bastante quantitativa, com rendimento aproximado de 39,4%.
30-33	MCM-41 (S ⁺ I)	1TEOS(10,257g). 0,30cloreto de dodecilamina. 5,1EtOH .22H ₂ O. ± ½h de hidrólise ácida (pH 2), ± 1,25h de hidrólise alcalina (pH 10), agitação contínua, 25°C, 12-16h de envelhecimento.	Precipitação praticamente instantânea. Obtenção bastante quantitativa, com rendimento aproximado de 44,5%.
34-36	MCM-41 (S ⁺ I)	1TEOS(21,764g). 0,33cloreto de dodecilamina. 5,1EtOH .25H ₂ O. ± ½h de hidrólise ácida (pH 2), ± 1,25h de hidrólise alcalina (pH 10), agitação contínua, 25°C, 12-16h de envelhecimento.	Precipitação praticamente instantânea. Obtenção bastante quantitativa, com rendimento aproximado de 45,2%.
37	MCM-41 (S ⁺ I)	1TEOS(50,109g). 0,31cloreto de dodecilamina. 5,2EtOH .22H ₂ O. ± ½h de hidrólise ácida (pH 2), ± 1,25h de hidrólise alcalina (pH 10), agitação contínua, 25°C, 12-16h de envelhecimento.	Precipitação praticamente instantânea. Obtenção bastante quantitativa, com rendimento aproximado de 47,6%.

38-39	Al-MCM-41 (S ⁺ I)	1TEOS(2,884g). 0,30cloreto de dodecilamina. 0,033AlISO. 5,4EtOH .20H ₂ O. ± ½h de hidrólise ácida (pH 2), ± 1,25h de hidrólise alcalina (pH 10), agitação contínua, 25°C, 12-16h de envelhecimento.	Precipitação praticamente instantânea. Obtenção bastante quantitativa, com rendimento aproximado de 44,3%.
40-43	Al-MCM-41 (S ⁺ I)	1TEOS(11,028g). 0,32cloreto de dodecilamina. 0,033AlISO. 5,1EtOH .22H ₂ O. ± ½h de hidrólise ácida (pH 2), ± 1,25h de hidrólise alcalina (pH 10), agitação contínua, 25°C, 12-16h de envelhecimento.	Precipitação praticamente instantânea. Obtenção bastante quantitativa, com rendimento aproximado de 49,2%.
44-46	Al-MCM-41 (S ⁺ I)	1TEOS(24,961g). 0,30cloreto de dodecilamina. 0,033AlISO. 5,1EtOH .25H ₂ O. ± ½h de hidrólise ácida (pH 2), ± 1,25h de hidrólise alcalina (pH 10), agitação contínua, 25°C, 12-16h de envelhecimento.	Precipitação praticamente instantânea. Obtenção bastante quantitativa, com rendimento aproximado de 45,1%.
47	Al-MCM-41 (S ⁺ I)	1TEOS(55,172g). 0,31cloreto de dodecilamina. 0,033AlISO. 5,2EtOH .22H ₂ O. ± ½h de hidrólise ácida (pH 2), ± 1,25h de hidrólise alcalina (pH 10), agitação contínua, 25°C, 12-16h de envelhecimento.	Precipitação praticamente instantânea. Obtenção bastante quantitativa, com rendimento aproximado de 42,8%.
48-49	Al-MCM-41 (S ⁺ I)	1TEOS(2,370g). 0,30cloreto de dodecilamina. 0,10AlISO. 5,4EtOH .20H ₂ O. ± ½h de hidrólise ácida (pH 2), ± 1,25h de hidrólise alcalina (pH 10), agitação contínua, 25°C, 12-16h de envelhecimento.	Precipitação praticamente instantânea. Obtenção bastante quantitativa, com rendimento aproximado de 38,4%.
50-53	Al-MCM-41 (S ⁺ I)	1TEOS(10,943g). 0,30cloreto de dodecilamina. 0,10AlISO. 5,1EtOH .22H ₂ O. ± ½h de hidrólise ácida (pH 2), ± 1,25h de hidrólise alcalina (pH 10), agitação contínua, 25°C, 12-16h de envelhecimento.	Precipitação praticamente instantânea. Obtenção bastante quantitativa, com rendimento aproximado de 48,5%.
54-56	Al-MCM-41 (S ⁺ I)	1TEOS(25,933g). 0,30cloreto de dodecilamina. 0,10AlISO. 5,1EtOH .25H ₂ O. ± ½h de hidrólise ácida (pH 2), ± 1,25h de hidrólise alcalina (pH 10), agitação contínua, 25°C, 12-16h de envelhecimento.	Precipitação praticamente instantânea. Obtenção bastante quantitativa, com rendimento aproximado de 43,3%.

57	Al-MCM-41 (S ⁺ I ⁻)	1TEOS(53,558g). 0,30cloreto de dodecilamina. 0,033TiIPO. 5,2EtOH .20H ₂ O. ± ½h de hidrólise ácida (pH 2), ± 1,25h de hidrólise alcalina (pH 10), agitação contínua, 25°C, 12-16h de envelhecimento.	Precipitação praticamente instantânea. Obtenção bastante quantitativa, com rendimento aproximado de 41,6%.
58-59	Ti-MCM-41 (S ⁺ I ⁻)	1TEOS(2,884g). 0,30cloreto de dodecilamina. 0,033TiIPO. 5,0EtOH .20H ₂ O. ± ½h de hidrólise ácida (pH 2), ± 1,25h de hidrólise alcalina (pH 10), agitação contínua, 25°C, 12-16h de envelhecimento.	Precipitação praticamente instantânea. Obtenção bastante quantitativa, com rendimento aproximado de 44,3%.
60-63	Ti-MCM-41 (S ⁺ I ⁻)	1TEOS(5,123g). 0,30cloreto de dodecilamina. 0,033TiIPO. 5,2EtOH .20H ₂ O. ± ½h de hidrólise ácida (pH 2), ± 1,25h de hidrólise alcalina (pH 10), agitação contínua, 25°C, 12-16h de envelhecimento.	Precipitação praticamente instantânea. Obtenção bastante quantitativa, com rendimento aproximado de 49,2%.
64-67	Ti-MCM-41 (S ⁺ I ⁻)	1TEOS(11,006g). 0,30cloreto de dodecilamina. 0,033TiIPO. 5,4EtOH .20H ₂ O. ± ½h de hidrólise ácida (pH 2), ± 1,25h de hidrólise alcalina (pH 10), agitação contínua, 25°C, 12-16h de envelhecimento.	Precipitação praticamente instantânea. Obtenção bastante quantitativa, com rendimento aproximado de 45,1%.
68-69	Ti-HMS (S ⁰ I ⁰)	1TEOS(3,012g). 0,030TiISO. 0,30dodecilamina. 5,4EtOH .20H ₂ O. ± ½h de hidrólise ácida (pH 2), ± 1,25h de hidrólise alcalina (pH 10), agitação contínua, 25°C, 12-16h de envelhecimento.	Precipitação praticamente instantânea. Obtenção bastante quantitativa, com rendimento aproximado de 38,4%.
70-73	Ti-HMS (S ⁰ I ⁰)	1TEOS(5,138g). 0,033TiISO. 0,30dodecilamina. 5,0EtOH .22H ₂ O. ± ½h de hidrólise ácida (pH 2), ± 1,25h de hidrólise alcalina (pH 10), agitação contínua, 25°C, 12-16h de envelhecimento.	Precipitação praticamente instantânea. Obtenção bastante quantitativa, com rendimento aproximado de 48,5%.
74-77	Ti-HMS (S ⁰ I ⁰)	1TEOS(10,565g). 0,031TiISO. 0,33dodecilamina. 5,2EtOH .25H ₂ O. ± ½h de hidrólise ácida (pH 2), ± 1,25h de hidrólise alcalina (pH 10), agitação contínua, 25°C, 12-16h de envelhecimento.	Precipitação praticamente instantânea. Obtenção bastante quantitativa, com rendimento aproximado de 43,3%.

B. Remoção de Naftaleno em Querosene de Aviação Usando Zeólita Y e Adsorventes Mesoporosos Tipo MCM-41.

Naftaleno é o principal contaminante em combustíveis de aviação (QAV). Elevadas concentrações deste composto e seus derivados monos e dialquilssubstituídos contribuem, em processos de combustão, para a maior formação de fuligem, carbonização e radiação térmica, e em processos de reforma ao aumento do coqueamento e a inatividade de catalisadores. Neste estudo, em particular, avaliou-se o uso de zeólita Y e materiais mesoporosos como adsorvente para remoção dos compostos naftalênicos presentes em amostra de QAV. No modo estático (banho finito) foram obtidas curvas de equilíbrio e cinética de adsorção a 25, 40 e 60 °C, variando-se a concentração de naftaleno. Para os estudos em leito fixo (modo dinâmico), os experimentos foram conduzidos a fim de se determinar a influência de parâmetros, como comprimento da coluna e vazão de alimentação sobre as curvas de concentração na saída do leito (curvas “*breakthrough*”). Em ambos os métodos, a variação da concentração do naftaleno na fase fluida foi acompanhada por espectrofotometria na região do ultravioleta, conforme norma ASTM D 1840. A faixa usual permitida dos teores de derivados naftalênicos no QAV, segundo legislação vigente da Agência Nacional de petróleo (ANP), varia de 2,5 a 3 % em volume.

EXPERIMENTAL

Inicialmente, os estudos se desenvolveram para o sistema: Combustível/zeólita, de forma que algumas características do querosene de aviação e da zeólita Y, importantes para os cálculos de capacidade de adsorção, foram determinadas. As principais propriedades físicas do adsorvente, identificadas experimentalmente, envolveram: o diâmetro-médio da partícula (d_p), por análise granulométrica Tyler/Mesh; as densidades real (ρ_s) e aparente (ρ_{ap}) e porosidade (ε_p) dos *pellets*, via picnometria com água. A análise química do material foi realizada, por Energia Dispersiva de raios-X (EDX).

A tabela B1 mostra os resultados obtidos na caracterização física e química do adsorvente.

Tabela B1- Caracterização física e química do adsorvente zeolítico Y.

Parâmetros Físicos			
Diâmetro-médio (mm)	Densidade real (g/cm ³)	Densidade aparente (g/cm ³)	Porosidade
0,51	2,91	1,80	0,38
Análise Química			
Composição: Si (16,34%), O (63,44%), Al (14,09%), Na (1,35%), K (1,31%), Ba (3,02%) e P (0,44%)			

A tabela B2, por sua vez, apresenta as principais propriedades do QAV, as quais foram determinadas nos Laboratórios de Combustíveis e Lubrificantes-LCL da Universidade Federal do Ceará e da BR Distribuidora/PETROBRAS.

Tabela B2 - Especificações de interesse do QAV.

Ensaio	Método	Valor	Lim. Min.	Lim. Máx.
Ponto de Congelamento (°C)	ASTM D 2386	-47,5	-90	-47
Tolerância à água (mL)	ASTM D 1094	2	-	2
Ponto de Fulgor (°C)	ASTM D 56	45,0	40	100
Densidade (g/cm ³)	ASTM D 4052	0,796	0,771	0,837
Naftaleno (% p/p)	ASTM D 1840	2,78	-	3,00

Para os estudos de adsorção, dois procedimentos foram adotados: o método da imersão em banho finito e o escoamento através de colunas ou leitos fixos. Nos ensaios em banho finito, contactou-se o adsorvente com um volume fixo do QAV, em frascos de vidros com tampas, sob condições controladas de temperaturas (banho termostatizado) e retiram-se amostras em intervalos constantes de tempo, até um máximo de 24 h, acompanhando-se a variação da concentração do naftaleno por absorção a 285 nm em espectrofotômetro UV-VIS, mod.1601PC Shimadzu Corp. Os experimentos foram realizados para uma relação fixa adsorvente/solução (10 % em peso), variando-se a concentração do naftaleno, de 0,5 até 2,5 g/L, nas temperatura de 25, 40 e 60 °C. Para a condução dos experimentos em leito fixo foi utilizado o sistema pré-concebido de análise cromatográfica em fase líquida de um cromatógrafo HPLC, mod.PS210 da VARIAN, substituindo-se a coluna analítica do instrumento por uma outra contendo os adsorventes, empacotados manualmente. Os testes foram executados para uma quantidade fixa de adsorbato (2,5 g/L) variando-se o comprimento da coluna-*L* (12,5 e 25,0 cm) e a vazão volumétrica (*Q*) de 0,03 até 0,10 mL/min, respeitando-se as características de cada leito. Antes de qualquer ensaio, o

adsorvente era submetido à pré-ativação em estufa até 150 °C, seguido de aquecimento em forno mufla em intervalos regulares de 50 °C/h até 400 °C, quando, então, era transferido para dessecador a vácuo, onde permanecia até o momento do início de cada corrida experimental. Este procedimento foi utilizado posteriormente para a regeneração do adsorvente usado.

Os resultados experimentais encontrados para a adsorção de Naftaleno em zeólita Y estão relacionados nas figuras B1 e B2 a seguir. A figura B1 apresenta a influência do aumento de temperatura sobre cinética de adsorção do naftaleno.

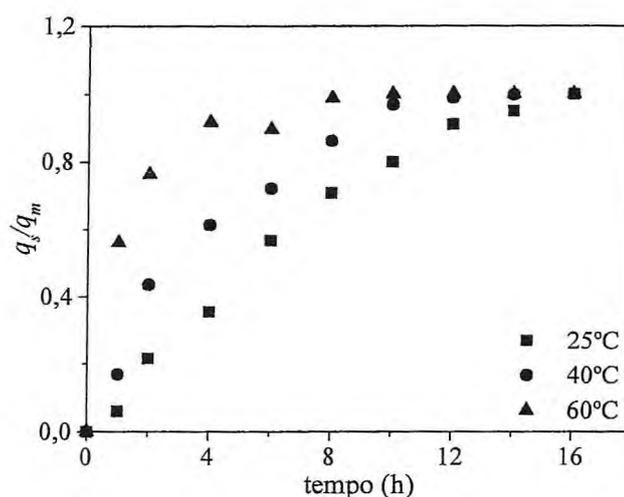


Figura B1– Curvas cinéticas da adsorção de Naftaleno em zeólita Y a diferentes temperaturas.

Os valores elevados de tempo são atribuídos a ausência de agitação no sistema, o que contribui para que se possa atingir o equilíbrio somente em períodos razoavelmente longos. Mesmo assim, observa-se uma contribuição positiva da temperatura no intervalo até 8 h, quando se atingiu cerca de 90 % da saturação no adsorvente a 60 °C; valor semelhante só foi conseguido após 16 h no experimento a 25 °C.

As isotermas obtidas para o sistema naftaleno-QAV/ zeólita Y na faixa de temperatura investigada estão apresentadas na figura B2 a seguir.

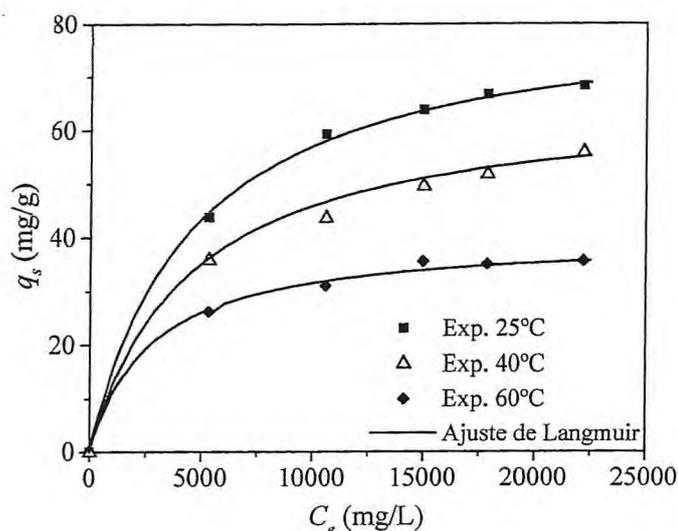


Figura B2 – Isotermas de adsorção para o sistema Naftaleno-QAV/Zeólita Y.

Pode-se observar na figura B2, que houve um decréscimo da capacidade de adsorção (q_s) à medida que se aumentou a temperatura de operação, o que indica um caráter exotérmico do fenômeno da adsorção. O modelo de Langmuir foi utilizado para correlacionar os dados de equilíbrio e os valores dos parâmetros estimados estão apresentados na tabela B3.

Tabela B3 – Valores de q_m , K_L e K' para a adsorção de naftaleno a diferentes temperaturas.

T (°C)	q_m (mmol/g)	K_L (l/mmol)	K' (l/mg)	Remoção (%)
25	0,645	0,0285	18,4	29,8
40	0,514	0,0321	16,5	23,7
60	0,311	0,0485	15,1	14,4

Conforme podemos observar, os valores de capacidade de adsorção (q_m) são muito influenciados pela temperatura na faixa de valores investigados. Os valores de remoção associados às estimativas de q_m mostram uma habilidade apenas razoável da separação do naftaleno (diâmetro crítico de $7,3\text{Å}$), com redução de até ~30 % da quantidade inicial de naftaleno para o QAV “virgem”, a temperatura ambiente.

A tabela B4 apresenta as principais propriedades dos leitos necessárias aos cálculos das curvas *breakthrough* obtidas nas diferentes vazões volumétricas (Q) empregadas.

Tabela B4 – Caracterização dos leitos adsorventes.

Propriedades	Leito 1	Leito 2
Diâmetro (D_L), mm	0,40	0,44
Comprimento (L), cm	12,5	25,0
Volume (V_L), mL	1,5708	3,7994
Massa de adsorvente (M_L), g	1,5919	3,8393
Densidade de empacotamento (ρ_L), g/cm ³	1,0134	1,0150
Porosidade do leito, ε_L	0,4369	0,4386

As figuras B3 e B4 representam as corridas experimentais realizadas em dois diferentes comprimentos de leitos adsorventes (L) contendo a zeólita Y *pelletizada* a 25 °C.

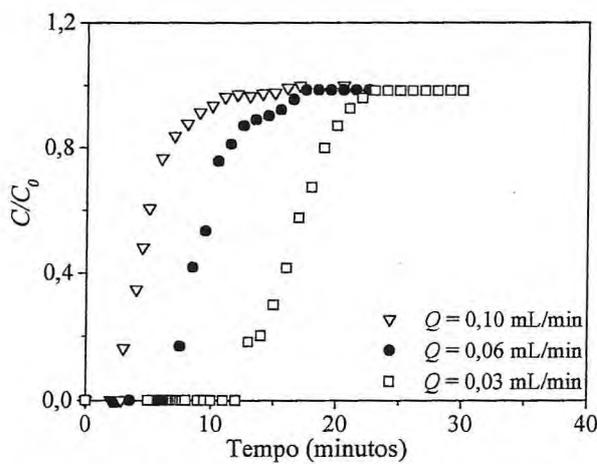


Figura B3 – Curva *breakthrough* para a adsorção de naftaleno em zeólita Y a 25 °C a diferentes vazões. $L = 12,5$ cm.

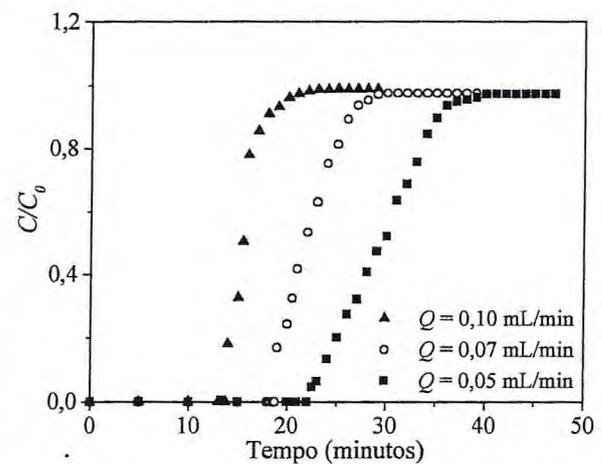


Figura B4 – Curva *breakthrough* para a adsorção de naftaleno em zeólita Y a 25 °C a diferentes vazões. $L = 25,0$ cm.

A figura B5, por sua vez, apresenta as curvas de adsorção do naftaleno para o leito de 25,0 cm variando-se a temperatura inicial de 25 °C para 40 °C.

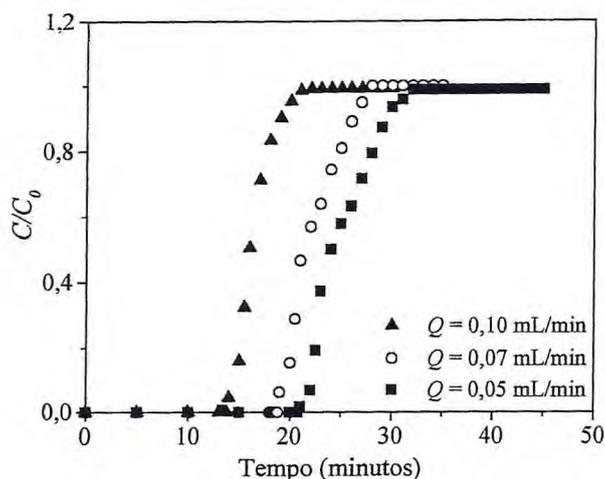


Figura B5 – Curva *breakthrough* para a adsorção de naftaleno em zeólita Y a 40 °C a diferentes vazões ($L = 25,0$ cm).

Analisando as figuras B3 a B5 observamos para os diferentes leitos que, o aumento da vazão ocasiona, como esperado, uma diminuição dos tempos de *breakthrough*. Para a capacidade de adsorção, as diferenças observadas são atribuídas a erros experimentais. Por outro lado, a temperatura do leito mostrou-se como a propriedade mais influente, reduzindo o valor da capacidade em até 24 %. Para o cálculo da capacidade dinâmica de adsorção (q_B), assume-se que o leito é inicialmente percolado por uma corrente inerte, e a partir de um tempo t_0 qualquer, uma corrente com vazão mássica G , contendo um componente adsorvível de concentração mássica Y_0 , passa a escoar pelo leito em substituição a mesma, tendo sua concentração alterada para um valor Y , inferior à Y_0 .

A equação do balanço material global a ser aplicada é:

$$G \cdot Y_0 \cdot (t - t_0) = G \cdot Y \cdot (t - t_0) + \varepsilon_L \cdot V_L \cdot \rho_L \cdot Y_0 \quad (\text{eq.1})$$

As capacidades de adsorção para cada corrida foram calculadas a partir desta equação, levando em consideração a vazão volumétrica Q ao invés da vazão mássica, conforme a equação 2 abaixo.

$$q_B = \frac{Q \cdot \rho_L \cdot \int_0^t \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt - \varepsilon_L \cdot V_L \cdot \rho_L \cdot Y_0}{m_{ads}} \quad (\text{eq.2})$$

onde: $\int_0^t \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt$ é a área de integração obtida à esquerda da curva *breakthrough*, correspondente ao processo de adsorção.

A tabela B5 apresenta os valores da capacidade de adsorção estimada.

Tabela B5 – Valores de capacidade de adsorção(q_B) para o sistema naftaleno/zeólita Y.

Condições Experimentais			q_B (mmol/g)
T (°C)	L (cm)	Q (ml/min)	
25	12,5	0,10	0,617
25	25,0	0,10	0,584
40	25,0	0,10	0,466

Os resultados obtidos em material zeolítico mostram, comparativamente, que as capacidades de adsorção nas corridas experimentais em leito fixo são menores, porém próximas, da capacidade máxima determinada no método de banho finito de líquido. Entre as propriedades estudadas, a temperatura mostrou-se novamente como a variável mais influente. Seu aumento, ao longo da faixa de valores estudados, contribuiu para a dinâmica de obtenção do equilíbrio em banho finito e reduziu os valores da capacidade de adsorção em ambos os métodos empregados.

Em complemento a estes resultados, uma segunda parte de desenvolvimento experimental envolveu um estudo análogo, porém investigando-se a aplicação de materiais mesoporosos no processo de adsorção seletiva do naftaleno a temperaturas de 60 e 90 °C. Este estudo permite, mesmo que de forma preliminar, uma comparação da eficiência da separação por adsorção de contaminantes poliaromáticos entre zeólitas comerciais e peneiras moleculares mesoporosas.

EXPERIMENTAL

Inicialmente duas amostras mesoporosas foram selecionadas, respectivamente, os materiais, HMS(E5) e Al-HMS(E13). Os procedimentos da obtenção destas peneiras moleculares estão relatados na parte I deste apêndice, segundo a descrição dos experimentos números 5 e 13 (ver páginas 157 e 158). A caracterização preliminar dos cristais mesoporosos foi feita pelas técnicas de espectroscopia no infravermelho e Raman, EDX, microscopia eletrônica e adsorção de N₂ a 77 K, conforme os correspondentes aparatos instrumentais relacionados no capítulo 2 deste trabalho.

Resumidamente, a análise por EDX das amostras mesoporosas mostrou uma composição percentual muito próxima à sílica amorfa para o material HMS(E5) enquanto que para o material Al-HMS(13), a razão molar Si/Al determinada foi de 56, razoavelmente inferior a observada no gel primário de síntese. As isotermas de adsorção de N₂ obtidas são do tipo IV segundo a classificação IUPAC e caracterizam materiais de natureza mesoporosa. O formato irregular apresentado é típico para materiais MCM-41 com pequenas dimensões de poros, geralmente sintetizados usando-se surfactantes com pequenas cadeias hidrocarbônicas (C₈-C₁₂). Na tabela B6 abaixo estão apresentadas as propriedades texturais estimadas a partir desta técnica.

Tabela B6 - Propriedades físicas dos materiais mesoporosos: HMS(E5) e Al-HMS(E13), após calcinação.

	Si/Al (molar)	S _{BET} (m ² /g)	d _{poro} (Å)	V _{poro} (cm ³ /g)
HMS(E5)	0	594,5	32,1	0,48
Al-HMS(E13)	56	463,7	31,3	0,36

Como pode ser observado os valores de área superficial, diâmetro e volume de poros diminuem com a incorporação do alumínio, devido principalmente à baixa cristalinidade induzida pelo heteroátomo, o que altera a capacidade de adsorção e a forma geral da isoterma.

Espectros no infravermelho apresentam as bandas típicas de uma material mesoporoso similar à sílica amorfa, ou seja, banda larga a 4000-3000 cm⁻¹ (correspondente às hidroxilas estruturais internas e externas), pico a 1000-1100 cm⁻¹ (correspondente às tensões assimétricas de -Si-O) e banda estreita a 970-960 cm⁻¹ (correspondente aos estiramentos simétricos -Si-O-Si- ou Si-O-Al-, isolados ou superpostos). Micrografias eletrônicas (SEM) revelam uma morfologia heterogênea com cristais aglomerados e diâmetros de partícula entre 0,5 e 3,0 μm.

Os estudos de remoção do naftaleno em materiais mesoporosos, segundo os métodos do banho finito e leito fixo, compreenderam ensaios específicos para temperaturas na faixa de 25 a 90 °C, conforme veremos a seguir nas figuras B6 e B7 e respectivas tabelas B7 e B8. A porosidade estimada para os leitos de HMS(E5) e Al-HMS(E13) foram de 0,362 e 0,429, respectivamente.

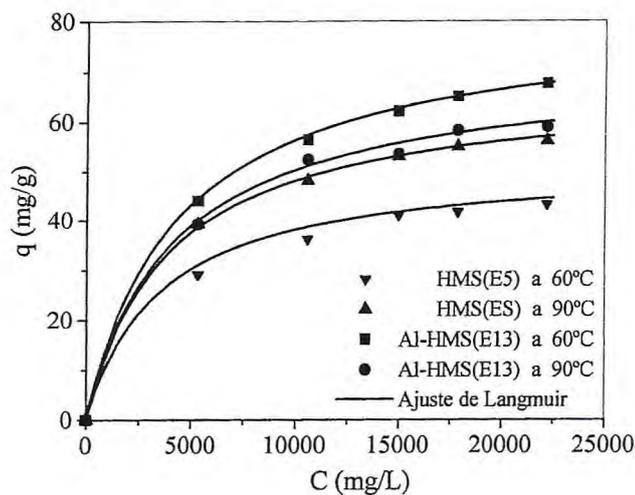


Figura B6 – Isotermas de adsorção para o sistema Naftaleno-QAV/Material mesoporoso.

Os respectivos parâmetros de Langmuir estão apresentados na tabela B7.

Tabela B7 - Dados de equilíbrio de adsorção em banho finito para o sistema Naftaleno-QAV/material mesoporoso.

Amostra	T (°C)	q_m (mmol/g)	K_L (L/mmol)	K' (L/mg)	Remoção (%)
HMS(E5)	60	0,523	0,0327	17,10	24,2
	90	0,402	0,0365	14,6	18,6
Al-HMS(E13)	60	0,632	0,0294	18,3	29,2
	90	0,554	0,0313	17,3	25,6

Os ensaios em coluna correspondem às corridas em leito de 12,5 cm e a uma temperatura fixa de 60 °C. Os resultados encontrados (capacidades de adsorção e eficiência de remoção) estão apresentados a seguir.

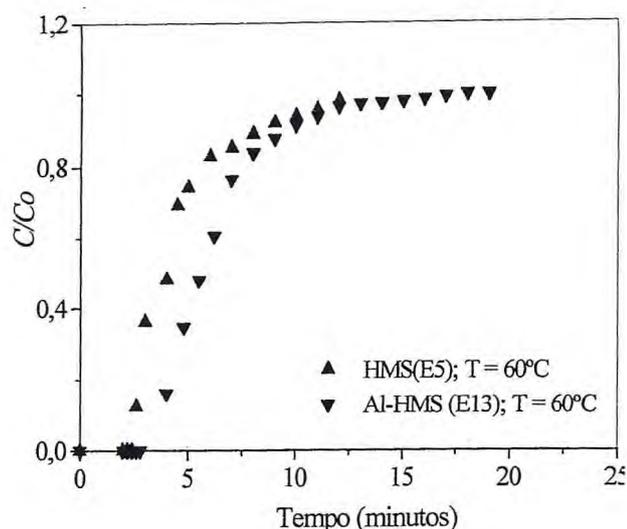


Figura B7 – Curvas *breakthrough* para a adsorção de naftaleno em material mesoporoso (L = 10 cm).

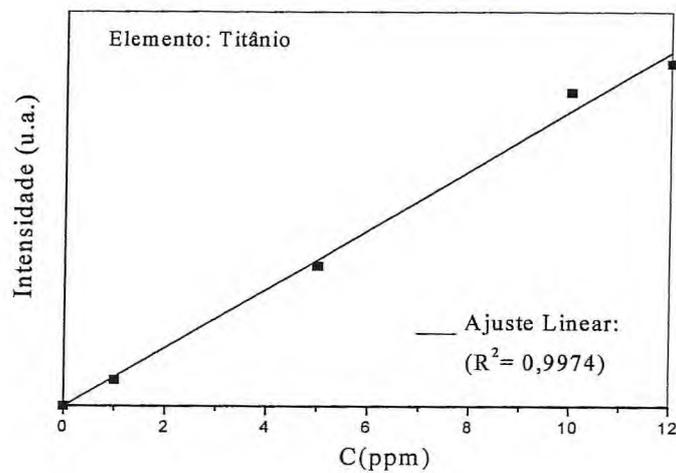
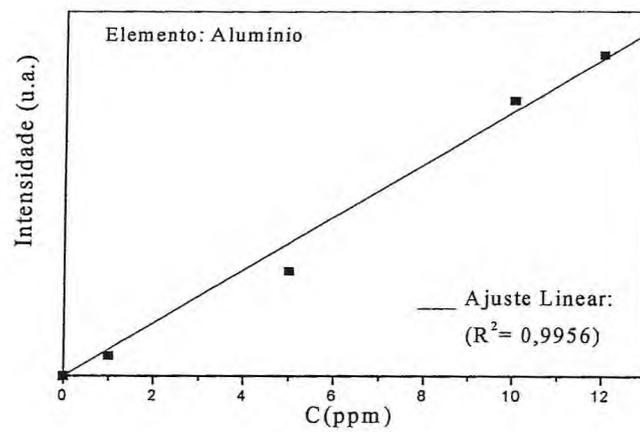
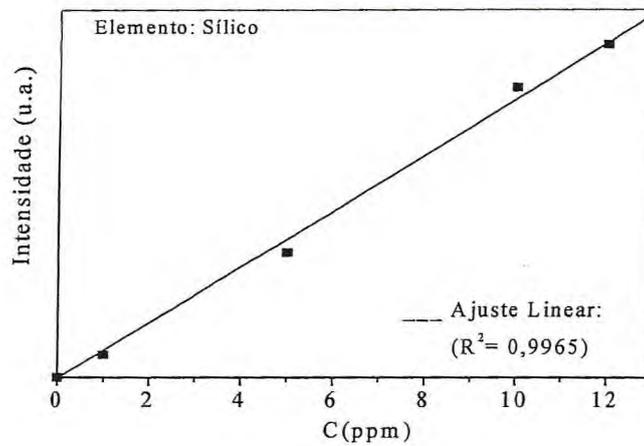
Tabela B8 – Valores de capacidade dinâmica de adsorção (q_B) para o sistema Naftaleno/Material mesoporoso.

Amostra	T (°C)	q_B (mmol/g)	Remoção (%)
HMS(E5)	60	0,430	21,58
Al-HMS(13)	60	0,609	28,16

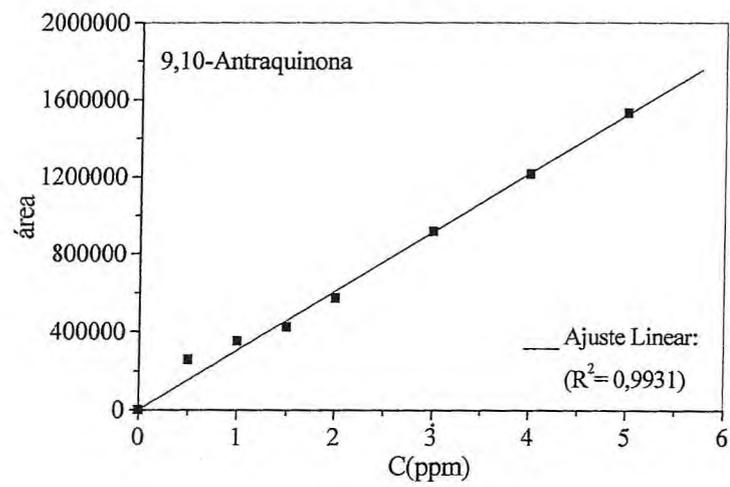
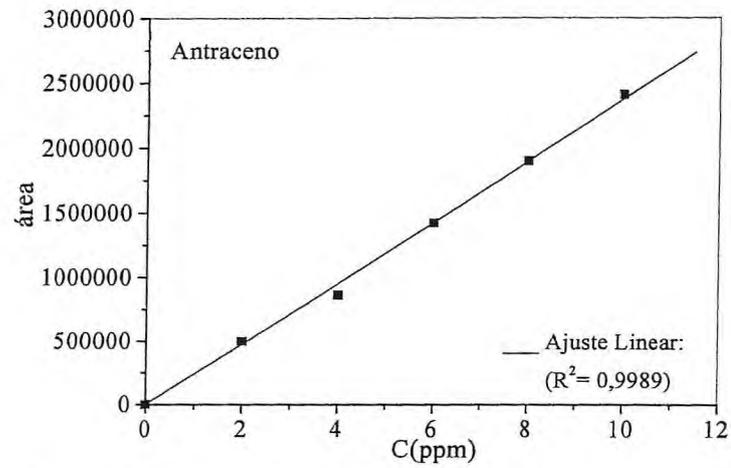
CONCLUSÕES

Os resultados obtidos para as zeólitas Y e materiais HMS mostram, comparativamente, que as capacidades de adsorção determinadas a partir das corridas experimentais em leito fixo são ligeiramente menores que aquelas estimadas no método de banho finito de líquido. Este resultado está de acordo com o comportamento esperado para estudos dessa natureza. No geral, a zeólita Y, bem como os materiais mesoporosos se mostraram seletivos a remoção de naftaleno. Os valores de capacidade de adsorção, relativamente próximos para adsorventes com dimensões de poros tão distintas, são indicativos de um fenômeno pouco dependente do aspecto geométrico e fortemente relacionado aos efeitos de interação entre a molécula aromática e os diferentes grupos polares existentes na superfície porosa.

Anexo I – Curvas de calibração para a análise química via espectroscopia de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado dos teores dos metais: Si, Al e Ti.



Anexo II: Curvas de calibração para a análise por HPLC dos padrões de antraceno e 9,10-antraquinona usados nos testes catalíticos de oxidação em fase líquida sobre os catalisadores mesoporosos.



Anexo III: Dados de entrada e análise estatística em um planejamento fatorial composto tipo estrela para otimização da reação de oxidação em fase líquida do antraceno.

EXP	x_1	x_2	CONV %	SELET %
1	-1,000	-1,000	66,180	77,720
2	-1,000	1,000	78,370	98,120
3	1,000	-1,000	84,820	80,840
4	1,000	1,000	92,810	93,320
5	-1,414	0,000	60,550	90,130
6	1,414	0,000	85,520	85,850
7	0,000	-1,414	66,690	73,330
8	0,000	1,414	87,260	90,550
9	0,000	0,000	90,010	94,880
10	0,000	0,000	88,120	94,040
11	0,000	0,000	89,890	94,990

Regr. Coefficients; *Var.:CONV%*; R-sqr=,94178; Adj:,88357
 2 factors, 1 Blocks, 11 Runs; MS Residual=14,83412
 DV: CONV%

	Regressn Coeff.	Std.Err.	t(5)	p	-95% Cnf. Limit	+95% Cnf. Limit
Mean/Interc.	89,34000	2,223669	40,17684	,000000	83,6239	95,05612
(1)X1 (L)	8,54911	1,361714	6,27820	,001506	5,0487	12,04951
X1 (Q)	-6,76750	1,620764	-4,17550	,008693	-10,9338	-2,60119
(2)X2 (L)	6,15880	1,361714	4,52283	,006267	2,6584	9,65919
X2 (Q)	-4,79750	1,620764	-2,96002	,031518	-8,9638	,63119
1L by 2L	-1,05000	1,925754	-,54524	,609019	-6,0003	3,90031

Effect Estimates; *Var.:CONV%*; R-sqr=,94178; Adj:,88357
 2 factors, 1 Blocks, 11 Runs; MS Residual=14,83412

	Regressn Coeff.	Std.Err.	t(5)	p	-95% Cnf. Limit	+95% Cnf. Limit
Mean/Interc.	89,3400	2,223669	40,17684	,000000	83,6239	95,05612
(1)X1 (L)	17,0982	2,723428	6,27820	,001506	10,0974	24,09902
X1 (Q)	-13,5350	3,241527	-4,17550	,008693	-21,8676	-5,20239
(2)X2 (L)	12,3176	2,723428	4,52283	,006267	5,3168	19,31839
X2 (Q)	-9,5950	3,241527	-2,96002	,031518	-17,9276	-1,26239
1L by 2L	-2,1000	3,851508	-,54524	,609019	-12,0006	7,80062

ANOVA; Var.:CONV%; R-sqr=,94178; Adj:,88357 (new.sta)
 2 factors, 1 Blocks, 11 Runs; MS Residual=14,83412

	SS	df	MS	F	p
(1)X1 (L)	584,699	1	584,6988	39,41582	,001506
X1 (Q)	258,630	1	258,6300	17,43481	,008693
(2)X2 (L)	303,446	1	303,4462	20,45597	,006267
X2 (Q)	129,973	1	129,9727	8,76174	,031518
1L by 2L	4,410	1	4,4100	,29729	,609019
Error	74,171	5	14,8341		
Total SS	1274,066	10			

Regr. Coefficients; Var.:SELET %; R-sqr=,96163; Adj:,92326
 2 factors, 1 Blocks, 11 Runs; MS Residual=4,974392
 DV: SELET%

	Regressn Coeff.	Std.Err.	t(5)	p	-95% Cnf. . Limit	+95% Cnf. . Limit
Mean/Interc.	94,63667	1,287684	73,49369	,000000	91,32657	97,94676
(1)X1 (L)	-,96660	,788542	-1,22581	,274851	-2,99362	1,06041
X1 (Q)	-2,68958	,938553	-2,86567	,035172	-5,10221	-,27696
(2)X2 (L)	7,15409	,788542	9,07256	,000272	5,12708	9,18111
X2 (Q)	-5,71458	,938553	-6,08872	,001729	-8,12721	-3,30196
1L by 2L	-1,98000	1,115167	-1,77552	,135978	-4,84663	,88663

Effect Estimates; Var.:SELET %; R-sqr=,96163; Adj:,92326
 2 factors, 1 Blocks, 11 Runs; MS Residual=4,974392
 DV: SELET%

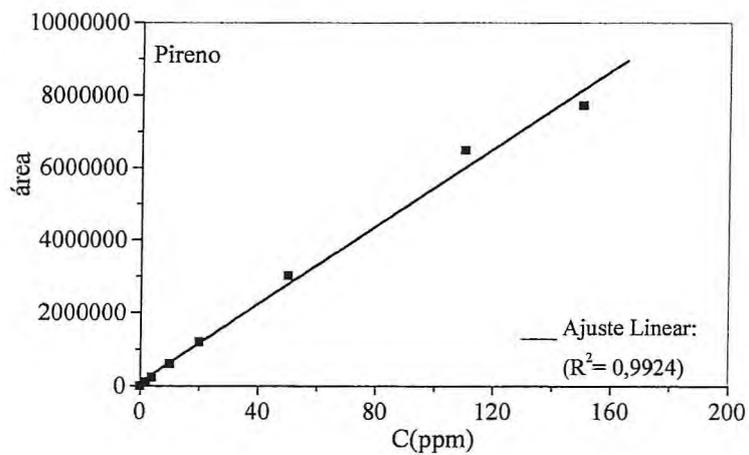
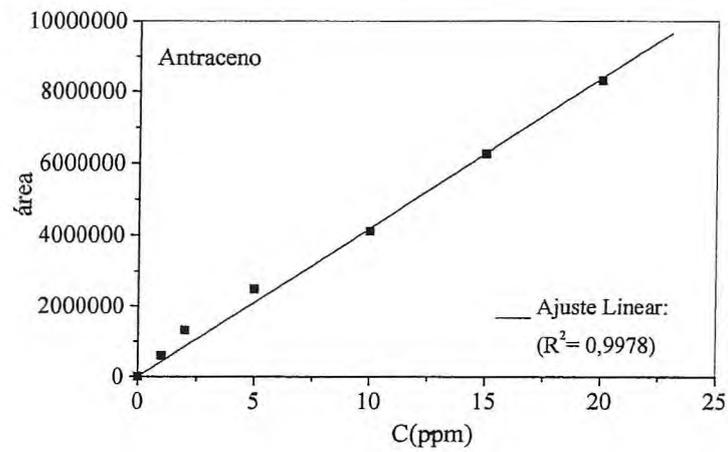
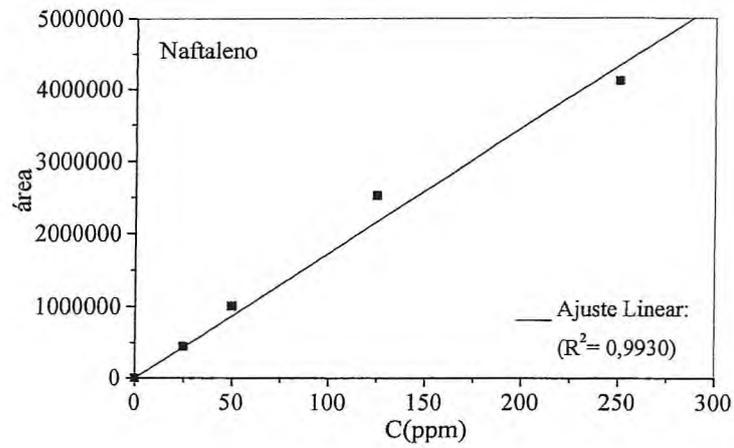
	Regressn Coeff.	Std.Err.	t(5)	p	-95% Cnf. . Limit	+95% Cnf. . Limit
Mean/Interc.	94,6367	1,287684	73,49369	,000000	91,3266	97,94676
(1)X1 (L)	-1,9332	1,577085	-1,22581	,274851	-5,9872	2,12082
X1 (Q)	-5,3792	1,877106	-2,86567	,035172	-10,2044	-,55391
(2)X2 (L)	14,3082	1,577085	9,07256	,000272	10,2542	18,36221
X2 (Q)	-11,4292	1,877106	-6,08872	,001729	-16,2544	-6,60391
1L by 2L	-3,9600	2,230334	-1,77552	,135978	-9,6933	1,77326

ANOVA; Var.:SELET; R-sqr=,96163; Adj:,92326 (new.sta)
 2 factors, 1 Blocks, 11 Runs; MS Residual=4,974392
 DV: SELET

	SS	df	MS	F	p
(1)X1 (L)	7,4746	1	1	7,4746	,0274851
X1 (Q)	40,8500	1	40,8500	3,21206	,035172
(2)X2 (L)	409,4486	1	409,4486	82,31128	,000272
X2 (Q)	184,4130	1	184,4130	37,07246	,001729
1L by 2L	15,6816	1	15,6816	3,15247	,135978
Error	24,8720	5	4,9744		
Total SS	648,1811	10			

- F Value ($F_{10,1}$) = 4,96

Anexo IV: Curvas de calibração para a análise por HPLC dos padrões de hidrocarbonetos poliaromáticos usados nos estudos de adsorção em fase líquida sobre adsorventes mesoporosos.



Anexo V: Dados de equilíbrio de adsorção para os sistemas PAHs/H-MCM-41, segundo a isoterma de Langmuir.

PAH: NAFTALENO											
Temperatura = 25 °C				Temperatura = 40 °C				Temperatura = 60 °C			
C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}	C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}	C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}
0,0000	0,0000	0,0000	0,00%	0,0000	0,0000	0,0000	0,00%	0,0000	0,0000	0,0000	0,00%
0,0640	0,4720	0,4723	0,06%	0,0680	0,3510	0,3555	1,27%	0,0710	0,1920	0,2053	6,94%
0,1380	0,5580	0,5684	1,86%	0,1440	0,4320	0,4324	0,09%	0,1480	0,2630	0,2582	1,81%
0,2180	0,6220	0,6076	2,31%	0,2230	0,4740	0,4642	2,06%	0,2250	0,3030	0,2811	7,23%
0,3720	0,6490	0,6392	1,52%	0,3760	0,5020	0,4910	2,18%	0,3820	0,3060	0,3022	1,24%
0,5260	0,6480	0,6532	0,80%	0,5340	0,4880	0,5036	3,20%	0,5330	0,3080	0,3117	1,21%
0,6830	0,6530	0,6613	1,27%	0,6880	0,5100	0,5105	0,11%	0,6910	0,3030	0,3175	4,79%
			MÉDIA:				MÉDIA:				MÉDIA:
			1,30%				1,48%				3,87%
PAH: ANTRACENO											
Temperatura = 25 °C				Temperatura = 40 °C				Temperatura = 60 °C			
C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}	C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}	C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}
0,0000	0,0000	0,0000	0,00%	0,0000	0,0000	0,0000	0,00%	0,0000	0,0000	0,0000	0,00%
0,0720	0,8130	0,8195	0,81%	0,0860	0,6130	0,6455	5,30%	0,0990	0,4220	0,4407	4,43%
0,1070	0,9260	0,9248	0,13%	0,1190	0,7460	0,7167	3,92%	0,1360	0,4990	0,4860	2,60%
0,1830	1,0520	1,0388	1,26%	0,1990	0,8220	0,8104	1,41%	0,2170	0,5520	0,5417	1,87%
0,2670	1,0990	1,0987	0,03%	0,2830	0,8720	0,8600	1,38%	0,3020	0,5890	0,5727	2,78%
0,3730	1,1340	1,1395	0,48%	0,3900	0,8910	0,8956	0,52%	0,4110	0,5810	0,5957	2,54%
0,4820	1,1610	1,1640	0,26%	0,5000	0,9010	0,9178	1,86%	0,5210	0,6030	0,6101	1,18%
			MÉDIA:				MÉDIA:				MÉDIA:
			0,49%				2,40%				2,57%
PAH: PIRENO											
Temperatura = 25 °C				Temperatura = 40 °C				Temperatura = 60 °C			
C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}	C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}	C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}
0,0370	1,0920	1,0850	0,00%	0,0540	0,8490	0,8871	0,00%	0,0750	0,5510	0,5795	0,00%
0,0690	1,1730	1,1798	0,58%	0,0820	0,9910	0,9485	4,29%	0,1060	0,6410	0,6223	2,92%
0,1400	1,2310	1,2436	1,02%	0,1540	1,0320	1,0115	1,98%	0,1770	0,6910	0,6704	2,99%
0,2150	1,2640	1,2668	0,22%	0,2300	1,0440	1,0375	0,62%	0,2530	0,7200	0,6944	3,56%
0,3090	1,2870	1,2804	0,52%	0,3250	1,0520	1,0535	0,14%	0,3490	0,7020	0,7107	1,24%
0,4060	1,2990	1,2879	0,86%	0,4230	1,0500	1,0627	1,21%	0,4470	0,7090	0,7205	1,63%
0,5080	1,2900	1,2928	0,21%	0,5250	1,0510	1,0687	1,69%	0,5480	0,7100	0,7271	2,41%
			MÉDIA:				MÉDIA:				MÉDIA:
			0,57%				1,66%				2,46%

Anexo VI: Dados de equilíbrio de adsorção para os sistemas PAHs/Al-MCM-41(30), segundo a isoterma de Langmuir.

PAH: NAFTALENO											
Temperatura = 25 °C				Temperatura = 40 °C				Temperatura = 60 °C			
C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}	C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}	C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}
0,0000	0,0000	0,0000	0,00%	0,0000	0,0000	0,0000	0,00%	0,0000	0,0000	0,0000	0,00%
0,0610	0,4840	0,4812	0,58%	0,0710	0,3610	0,3688	2,17%	0,0730	0,2420	0,2495	3,09%
0,1390	0,5670	0,5993	5,69%	0,1420	0,4480	0,4537	1,28%	0,1490	0,3080	0,3017	2,04%
0,2140	0,6610	0,6424	2,81%	0,2120	0,5120	0,4911	4,09%	0,2270	0,3300	0,3241	1,78%
0,2710	0,6960	0,6610	5,03%	0,3740	0,5430	0,5293	2,52%	0,3800	0,3520	0,3438	2,34%
0,5260	0,6890	0,6977	1,27%	0,5300	0,5380	0,5457	1,43%	0,5360	0,3480	0,3530	1,43%
0,6860	0,6920	0,7075	2,24%	0,6860	0,5410	0,5550	2,60%	0,6930	0,3500	0,3583	2,37%
		MÉDIA:	2,93%			MÉDIA:	2,35%			MÉDIA:	2,18%
PAH: ANTRACENO											
Temperatura = 25 °C				Temperatura = 40 °C				Temperatura = 60 °C			
C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}	C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}	C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}
0,0000	0,0000	0,0000	0,00%	0,0000	0,0000	0,0000	0,00%	0,0000	0,0000	0,0000	0,00%
0,0610	1,2260	1,2286	0,21%	0,0660	1,0230	1,0124	1,03%	0,0780	0,6110	0,6243	2,18%
0,0940	1,3630	1,3592	0,28%	0,1010	1,1410	1,1424	0,13%	0,1150	0,7250	0,7548	4,11%
0,1660	1,4860	1,4858	0,02%	0,1730	1,2470	1,2705	1,88%	0,1820	0,9470	0,9010	4,86%
0,2530	1,5470	1,5506	0,23%	0,2590	1,3420	1,3405	0,11%	0,2680	1,0290	1,0086	1,98%
0,3580	1,5960	1,5894	0,41%	0,3650	1,3920	1,3850	0,50%	0,3730	1,0940	1,0858	0,75%
0,4690	1,6080	1,6124	0,27%	0,4740	1,4180	1,4114	0,47%	0,4830	1,1010	1,1364	3,22%
		MÉDIA:	0,24%			MÉDIA:	0,69%			MÉDIA:	2,85%
PAH: PIRENO											
Temperatura = 25 °C				Temperatura = 40 °C				Temperatura = 60 °C			
C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}	C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}	C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}
0,0000	0,0000	0,0000	0,00%	0,0000	0,0000	0,0000	0,00%	0,0000	0,0000	0,0000	0,00%
0,0260	1,4410	1,4160	1,74%	0,0380	1,0560	1,0246	2,97%	0,0490	0,6620	0,6744	1,88%
0,0580	1,5360	1,5743	2,49%	0,0680	1,1890	1,1977	0,74%	0,0790	0,8120	0,7978	1,75%
0,1280	1,6210	1,6565	2,19%	0,1380	1,2930	1,3436	3,91%	0,1480	0,9460	0,9268	2,03%
0,2030	1,6920	1,6835	0,51%	0,2120	1,3560	1,4014	3,35%	0,2510	0,9550	1,0030	5,03%
0,2960	1,7230	1,6983	1,44%	0,3040	1,4540	1,4363	1,21%	0,3160	1,0440	1,0280	1,53%
0,3940	1,7160	1,7064	0,56%	0,4010	1,4880	1,4566	2,11%	0,4140	1,0620	1,0520	0,94%
0,4960	1,7180	1,7115	0,38%	0,5020	1,4960	1,4696	1,76%	0,5150	1,0680	1,0677	0,02%
		MÉDIA:	1,33%			MÉDIA:	2,29%			MÉDIA:	1,88%

Anexo VII: Dados de equilíbrio de adsorção para os sistemas PAHs/Al-MCM-41(10), segundo a isoterma de Langmuir.

PAH: NAFTALENO											
Temperatura = 25 °C				Temperatura = 40 °C				Temperatura = 60 °C			
C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}	C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}	C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}
0,0000	0,0000	0,0000	0,00%	0,0000	0,0000	0,0000	0,00%	0,0000	0,0000	0,0000	0,00%
0,0620	0,5420	0,5260	2,95%	0,0650	0,4260	0,4028	5,45%	0,0680	0,3120	0,3071	1,57%
0,1420	0,6360	0,6647	4,51%	0,1460	0,5040	0,5345	6,05%	0,1470	0,3620	0,3656	1,01%
0,2120	0,7210	0,7127	1,15%	0,2170	0,5780	0,5847	1,16%	0,2220	0,3850	0,3871	0,54%
0,3680	0,7480	0,7600	1,61%	0,3710	0,6360	0,6356	0,06%	0,3780	0,3940	0,4064	3,14%
0,5230	0,7830	0,7809	0,27%	0,5280	0,6670	0,6597	1,09%	0,5320	0,4120	0,4149	0,70%
0,6770	0,8080	0,7926	1,90%	0,6840	0,6820	0,6735	1,25%	0,6910	0,4360	0,4199	3,70%
			MÉDIA: 2,06%				MÉDIA: 2,51%				MÉDIA: 1,78%
PAH: ANTRACENO											
Temperatura = 25 °C				Temperatura = 40 °C				Temperatura = 60 °C			
C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}	C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}	C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}
0,0000	0,0000	0,0000	0,00%	0,0000	0,0000	0,0000	0,00%	0,0000	0,0000	0,0000	0,00%
0,0560	1,3440	1,3270	1,27%	0,0640	1,0730	1,0713	0,16%	0,0710	0,8660	0,8840	2,08%
0,0920	1,4160	1,4520	2,54%	0,0990	1,2240	1,2222	0,15%	0,1050	1,0130	0,9953	1,75%
0,1630	1,5720	1,5509	1,34%	0,1690	1,3630	1,3681	0,38%	0,1770	1,1170	1,1144	0,23%
0,2510	1,5960	1,6005	0,28%	0,2560	1,4410	1,4514	0,72%	0,2640	1,1890	1,1825	0,55%
0,3570	1,6330	1,6291	0,24%	0,3620	1,5220	1,5035	1,22%	0,3700	1,2380	1,2261	0,96%
0,4670	1,6440	1,6456	0,09%	0,4720	1,5280	1,5345	0,42%	0,4800	1,2310	1,2525	1,75%
			MÉDIA: 0,96%				MÉDIA: 0,51%				MÉDIA: 1,22%
PAH: PIRENO											
Temperatura = 25 °C				Temperatura = 40 °C				Temperatura = 60 °C			
C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}	C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}	C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}
0,0000	0,0000	0,0000	0,00%	0,0000	0,0000	0,0000	0,00%	0,0000	0,0000	0,0000	0,00%
0,0260	1,5820	1,5828	0,05%	0,0370	1,0810	1,0399	3,80%	0,0410	0,9360	0,9429	0,74%
0,0530	1,7080	1,7029	0,30%	0,0670	1,2140	1,2463	2,66%	0,0720	1,0680	1,0540	1,31%
0,1240	1,7630	1,7773	0,81%	0,1350	1,3810	1,4216	2,94%	0,1430	1,1430	1,1424	0,05%
0,1990	1,8080	1,7994	0,48%	0,2110	1,4880	1,4963	0,56%	0,2180	1,1670	1,1768	0,84%
0,2930	1,8120	1,8114	0,04%	0,3020	1,5360	1,5396	0,23%	0,3120	1,1880	1,1976	0,81%
0,3920	1,8180	1,8178	0,01%	0,3980	1,5980	1,5649	2,07%	0,4100	1,2120	1,2094	0,22%
0,4920	1,8220	1,8217	0,02%	0,4990	1,5950	1,5815	0,85%	0,5110	1,2260	1,2169	0,74%
			MÉDIA: 0,24%				MÉDIA: 1,87%				MÉDIA: 0,67%

Anexo VIII: Dados de equilíbrio de adsorção para os sistemas PAHs/H-MCM-41, segundo a isoterma de Freundlich.

PAH: NAFTALENO											
Temperatura = 25 °C				Temperatura = 40 °C				Temperatura = 60 °C			
C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}	C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}	C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}
0,0000	0,0000	0,0000	0,00%	0,0000	0,0000	0,0000	0,00%	0,0000	0,0000	0,0000	0,00%
0,0640	0,4720	0,5016	6,26%	0,0680	0,3510	0,3790	7,97%	0,0710	0,1920	0,2235	16,38%
0,1380	0,5580	0,5531	0,87%	0,1440	0,4320	0,4208	2,58%	0,1480	0,2630	0,2521	4,14%
0,2180	0,6220	0,5863	5,74%	0,2230	0,4740	0,4474	5,62%	0,2250	0,3030	0,2701	10,87%
0,3720	0,6490	0,6276	3,29%	0,3760	0,5020	0,4812	4,14%	0,3820	0,3060	0,2946	3,73%
0,5260	0,6480	0,6560	1,23%	0,5340	0,4880	0,5054	3,57%	0,5330	0,3080	0,3111	1,02%
0,6830	0,6530	0,6781	3,85%	0,6880	0,5100	0,5236	2,67%	0,6910	0,3030	0,3247	7,16%
		MÉDIA:	3,54%			MÉDIA:	4,42%			MÉDIA:	7,22%
PAH: ANTRACENO											
Temperatura = 25 °C				Temperatura = 40 °C				Temperatura = 60 °C			
C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}	C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}	C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}
0,0000	0,0000	0,0000	0,00%	0,0000	0,0000	0,0000	0,00%	0,0000	0,0000	0,0000	0,00%
0,0720	0,8130	0,8560	5,29%	0,0860	0,6130	0,6728	9,76%	0,0990	0,4220	0,4573	8,37%
0,1070	0,9260	0,9171	0,96%	0,1190	0,7460	0,7151	4,15%	0,1360	0,4990	0,4848	2,84%
0,1830	1,0520	1,0068	4,30%	0,1990	0,8220	0,7874	4,21%	0,2170	0,5520	0,5283	4,29%
0,2670	1,0990	1,0752	2,17%	0,2830	0,8720	0,8412	3,54%	0,3020	0,5890	0,5614	4,68%
0,3730	1,1340	1,1395	0,49%	0,3900	0,8910	0,8933	0,26%	0,4110	0,5810	0,5942	2,26%
0,4820	1,1610	1,1915	2,62%	0,5000	0,9010	0,9359	3,87%	0,5210	0,6030	0,6206	2,93%
		MÉDIA:	2,64%			MÉDIA:	4,30%			MÉDIA:	4,23%
PAH: PIRENO											
Temperatura = 25 °C				Temperatura = 40 °C				Temperatura = 60 °C			
C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}	C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}	C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}
0,0370	1,0920	1,1171	0,00%	0,0540	0,8490	0,9193	0,00%	0,0750	0,5510	0,6023	0,00%
0,0690	1,1730	1,1619	0,95%	0,0820	0,9910	0,9471	4,43%	0,1060	0,6410	0,6237	2,70%
0,1400	1,2310	1,2148	1,32%	0,1540	1,0320	0,9908	3,99%	0,1770	0,6910	0,6568	4,95%
0,2150	1,2640	1,2481	1,26%	0,2300	1,0440	1,0196	2,33%	0,2530	0,7200	0,6809	5,43%
0,3090	1,2870	1,2769	0,78%	0,3250	1,0520	1,0451	0,65%	0,3490	0,7020	0,7034	0,20%
0,4060	1,2990	1,2991	0,01%	0,4230	1,0500	1,0650	1,43%	0,4470	0,7090	0,7212	1,72%
0,5080	1,2900	1,3176	2,14%	0,5250	1,0510	1,0816	2,91%	0,5480	0,7100	0,7361	3,68%
		MÉDIA:	1,07%			MÉDIA:	2,62%			MÉDIA:	3,11%

Anexo IX: Dados de equilíbrio de adsorção para os sistemas PAHs/Al-MCM-41(30), segundo a isoterma de Freundlich.

PAH: NAFTALENO											
Temperatura = 25 °C				Temperatura = 40 °C				Temperatura = 60 °C			
C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}	C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}	C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}
0,0000	0,0000	0,0000	0,00%	0,0000	0,0000	0,0000	0,00%	0,0000	0,0000	0,0000	0,00%
0,0610	0,4840	0,5209	7,62%	0,0710	0,3610	0,3971	10,01%	0,0730	0,2420	0,2664	10,08%
0,1390	0,5670	0,5834	2,89%	0,1420	0,4480	0,4432	1,07%	0,1490	0,3080	0,2948	4,30%
0,2140	0,6610	0,6191	6,34%	0,2120	0,5120	0,4723	7,76%	0,2270	0,3300	0,3129	5,19%
0,2710	0,6960	0,6395	8,11%	0,3740	0,5430	0,5167	4,84%	0,3800	0,3520	0,3366	4,38%
0,5260	0,6890	0,7006	1,69%	0,5300	0,5380	0,5460	1,49%	0,5360	0,3480	0,3534	1,56%
0,6860	0,6920	0,7267	5,02%	0,6860	0,5410	0,5688	5,14%	0,6930	0,3500	0,3665	4,72%
MÉDIA:			5,28%	MÉDIA:			5,05%	MÉDIA:			5,04%
PAH: ANTRACENO											
Temperatura = 25 °C				Temperatura = 40 °C				Temperatura = 60 °C			
C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}	C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}	C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}
0,0000	0,0000	0,0000	0,00%	0,0000	0,0000	0,0000	0,00%	0,0000	0,0000	0,0000	0,00%
0,0610	1,2260	1,2738	3,90%	0,0660	1,0230	1,0542	3,05%	0,0780	0,6110	0,6697	9,61%
0,0940	1,3630	1,3452	1,31%	0,1010	1,1410	1,1289	1,06%	0,1150	0,7250	0,7538	3,97%
0,1660	1,4860	1,4451	2,75%	0,1730	1,2470	1,2310	1,28%	0,1820	0,9470	0,8669	8,45%
0,2530	1,5470	1,5239	1,49%	0,2590	1,3420	1,3136	2,12%	0,2680	1,0290	0,9754	5,21%
0,3580	1,5960	1,5920	0,25%	0,3650	1,3920	1,3881	0,28%	0,3730	1,0940	1,0787	1,40%
0,4690	1,6080	1,6471	2,43%	0,4740	1,4180	1,4477	2,10%	0,4830	1,1010	1,1671	6,00%
MÉDIA:			2,02%	MÉDIA:			1,65%	MÉDIA:			5,77%
PAH: PIRENO											
Temperatura = 25 °C				Temperatura = 40 °C				Temperatura = 60 °C			
C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}	C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}	C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}
0,0000	0,0000	0,0000	0,00%	0,0000	0,0000	0,0000	0,00%	0,0000	0,0000	0,0000	0,00%
0,0260	1,4410	1,4610	1,39%	0,0380	1,0560	1,0826	2,52%	0,0490	0,6620	0,7241	9,39%
0,0580	1,5360	1,5352	0,05%	0,0680	1,1890	1,1697	1,62%	0,0790	0,8120	0,7892	2,81%
0,1280	1,6210	1,6122	0,54%	0,1380	1,2930	1,2852	0,60%	0,1480	0,9460	0,8836	6,60%
0,2030	1,6920	1,6588	1,96%	0,2120	1,3560	1,3607	0,35%	0,2510	0,9550	0,9717	1,75%
0,2960	1,7230	1,6979	1,46%	0,3040	1,4540	1,4275	1,82%	0,3160	1,0440	1,0128	2,99%
0,3940	1,7160	1,7282	0,71%	0,4010	1,4880	1,4811	0,46%	0,4140	1,0620	1,0633	0,12%
0,4960	1,7180	1,7530	2,04%	0,5020	1,4960	1,5260	2,01%	0,5150	1,0680	1,1059	3,55%
MÉDIA:			1,16%	MÉDIA:			1,34%	MÉDIA:			3,89%

Anexo X: Dados de equilíbrio de adsorção para os sistemas PAHs/Al-MCM-41(10), segundo a isoterma de Freundlich.

PAH: NAFTALENO											
Temperatura = 25 °C				Temperatura = 40 °C				Temperatura = 60 °C			
C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}	C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}	C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}
0,0000	0,0000	0,0000	0,00%	0,0000	0,0000	0,0000	0,00%	0,0000	0,0000	0,0000	0,00%
0,0620	0,5420	0,8382	54,65%	0,0650	0,4260	0,7247	70,11%	0,0680	0,3120	0,4370	40,06%
0,1420	0,6360	0,8485	33,42%	0,1460	0,5040	0,7337	45,57%	0,1470	0,3620	0,4418	22,05%
0,2120	0,7210	0,8536	18,39%	0,2170	0,5780	0,7381	27,71%	0,2220	0,3850	0,4444	15,44%
0,3680	0,7480	0,8606	15,05%	0,3710	0,6360	0,7442	17,02%	0,3780	0,3940	0,4478	13,66%
0,5230	0,7830	0,8651	10,48%	0,5280	0,6670	0,7483	12,18%	0,5320	0,4120	0,4500	9,23%
0,6770	0,8080	0,8684	7,47%	0,6840	0,6820	0,7512	10,15%	0,6910	0,4360	0,4517	3,60%
		MÉDIA:	23,24%			MÉDIA:	30,46%			MÉDIA:	17,34%
PAH: ANTRACENO											
Temperatura = 25 °C				Temperatura = 40 °C				Temperatura = 60 °C			
C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}	C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}	C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}
0,0000	0,0000	0,0000	0,00%	0,0000	0,0000	0,0000	0,00%	0,0000	0,0000	0,0000	0,00%
0,0560	1,3440	1,3667	1,69%	0,0640	1,0730	1,1219	4,55%	0,0710	0,8660	0,9245	6,75%
0,0920	1,4160	1,4337	1,25%	0,0990	1,2240	1,2080	1,31%	0,1050	1,0130	0,9883	2,44%
0,1630	1,5720	1,5150	3,63%	0,1690	1,3630	1,3227	2,96%	0,1770	1,1170	1,0803	3,29%
0,2510	1,5960	1,5794	1,04%	0,2560	1,4410	1,4192	1,51%	0,2640	1,1890	1,1565	2,73%
0,3570	1,6330	1,6339	0,06%	0,3620	1,5220	1,5051	1,11%	0,3700	1,2380	1,2250	1,05%
0,4670	1,6440	1,6768	1,99%	0,4720	1,5280	1,5744	3,04%	0,4800	1,2310	1,2806	4,03%
		MÉDIA:	1,61%			MÉDIA:	2,41%			MÉDIA:	3,38%
PAH: PIRENO											
Temperatura = 25 °C				Temperatura = 40 °C				Temperatura = 60 °C			
C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}	C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}	C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}
0,0000	0,0000	0,0000	0,00%	0,0000	0,0000	0,0000	0,00%	0,0000	0,0000	0,0000	0,00%
0,0260	1,5820	1,6259	2,77%	0,0370	1,0810	1,6423	51,92%	0,0410	0,9360	1,2082	29,09%
0,0530	1,7080	1,6775	1,79%	0,0670	1,2140	1,6737	37,86%	0,0720	1,0680	1,2284	15,02%
0,1240	1,7630	1,7413	1,23%	0,1350	1,3810	1,7115	23,93%	0,1430	1,1430	1,2534	9,66%
0,1990	1,8080	1,7778	1,67%	0,2110	1,4880	1,7361	16,67%	0,2180	1,1670	1,2691	8,75%
0,2930	1,8120	1,8083	0,21%	0,3020	1,5360	1,7560	14,32%	0,3120	1,1880	1,2825	7,96%
0,3920	1,8180	1,8315	0,74%	0,3980	1,5980	1,7716	10,86%	0,4100	1,2120	1,2929	6,67%
0,4920	1,8220	1,8499	1,53%	0,4990	1,5950	1,7844	11,87%	0,5110	1,2260	1,3013	6,14%
		MÉDIA:	1,42%			MÉDIA:	23,92%			MÉDIA:	11,90%

Anexo XI: Dados de equilíbrio de adsorção para os sistemas PAHs/H-MCM-41, segundo a isoterma de Sips.

PAH: NAFTALENO											
Temperatura = 25 °C				Temperatura = 40 °C				Temperatura = 60 °C			
C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}	C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}	C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}
0,0000	0,0000	0,0000	0,00%	0,0000	0,0000	0,0000	0,00%	0,0000	0,0000	0,0000	0,00%
0,0640	0,4720	0,4806	1,82%	0,0680	0,3510	37%	6,37%	0,0710	0,1920	0,2104	9,59%
0,1380	0,5580	0,5472	1,94%	0,1440	0,4320	0,4226	2,18%	0,1480	0,2630	0,2499	4,98%
0,2180	0,6220	0,5874	5,56%	0,2230	0,4740	0,4507	4,92%	0,2250	0,3030	0,2736	9,69%
0,3720	0,6490	0,6343	2,27%	0,3760	0,5020	0,4832	3,75%	0,3820	0,3060	0,3044	0,52%
0,5260	0,6480	0,6644	2,53%	0,5340	0,4880	0,5041	3,30%	0,5330	0,3080	0,3240	5,20%
0,6830	0,6530	0,6868	5,18%	0,6880	0,5100	0,5188	1,72%	0,6910	0,3030	0,3393	11,98%
		MÉDIA:	3,22%			MÉDIA:	3,71%			MÉDIA:	6,99%
PAH: ANTRACENO											
Temperatura = 25 °C				Temperatura = 40 °C				Temperatura = 60 °C			
C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}	C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}	C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}
0,0000	0,0000	0,0000	0,00%	0,0000	0,0000	0,0000	0,00%	0,0000	0,0000	0,0000	0,00%
0,0720	0,8130	0,8122	0,09%	0,0860	0,6130	0,6192	1,01%	0,0990	0,4220	0,4234	0,33%
0,1070	0,9260	0,9288	0,30%	0,1190	0,7460	0,7312	1,99%	0,1360	0,4990	0,4954	0,73%
0,1830	1,0520	1,0461	0,56%	0,1990	0,8220	0,8368	1,80%	0,2170	0,5520	0,5583	1,14%
0,2670	1,0990	1,1024	0,31%	0,2830	0,8720	0,8719	0,01%	0,3020	0,5890	0,5806	1,43%
0,3730	1,1340	1,1377	0,33%	0,3900	0,8910	0,8892	0,21%	0,4110	0,5810	0,5918	1,87%
0,4820	1,1610	1,1577	0,29%	0,5000	0,9010	0,8968	0,46%	0,5210	0,6030	0,5969	1,02%
		MÉDIA:	0,31%			MÉDIA:	0,91%			MÉDIA:	1,09%
PAH: PIRENO											
Temperatura = 25 °C				Temperatura = 40 °C				Temperatura = 60 °C			
C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}	C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}	C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}
0,0000	0,0000	0,0000	0,00%	0,0000	0,0000	0,0000	0,00%	0,0000	0,0000	0,0000	0,00%
0,0370	1,0920	1,0916	0,03%	0,0540	0,8490	0,8496	0,08%	0,0750	0,5510	0,5505	0,09%
0,0690	1,1730	1,1724	0,05%	0,0820	0,9910	0,9879	0,32%	0,1060	0,6410	0,6421	0,18%
0,1400	1,2310	1,2361	0,42%	0,1540	1,0320	1,0402	0,79%	0,1770	0,6910	0,6946	0,52%
0,2150	1,2640	1,2633	0,06%	0,2300	1,0440	1,0463	0,22%	0,2530	0,7200	0,7056	2,00%
0,3090	1,2870	1,2811	0,46%	0,3250	1,0520	1,0479	0,39%	0,3490	0,7020	0,7094	1,05%
0,4060	1,2990	1,2919	0,55%	0,4230	1,0500	1,0484	0,16%	0,4470	0,7090	0,7107	0,23%
0,5080	1,2900	1,2994	0,73%	0,5250	1,0510	1,0485	0,24%	0,5480	0,7100	0,7112	0,17%
		MÉDIA:	0,33%			MÉDIA:	0,31%			MÉDIA:	0,61%

Anexo XII: Dados de equilíbrio de adsorção para os sistemas PAHs/AI-MCM-41(30), segundo a isoterma de Sips.

PAH: NAFTALENO											
Temperatura = 25 °C				Temperatura = 40 °C				Temperatura = 60 °C			
C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}	C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}	C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}
0,0000	0,0000	0,0000	0,00%	0,0000	0,0000	0,0000	0,00%	0,0000	0,0000	0,0000	0,00%
0,0610	0,4840	0,4763	1,59%	0,0710	0,3610	0,3576	0,96%	0,0730	0,2420	0,2415	0,19%
0,1390	0,5670	0,6034	6,42%	0,1420	0,4480	0,4628	3,31%	0,1490	0,3080	0,3095	0,50%
0,2140	0,6610	0,6462	2,24%	0,2120	0,5120	0,5007	2,21%	0,2270	0,3300	0,3311	0,33%
0,2710	0,6960	0,6636	4,66%	0,3740	0,5430	0,5318	2,05%	0,3800	0,3520	0,3452	1,93%
0,5260	0,6890	0,6957	0,97%	0,5300	0,5380	0,5424	0,82%	0,5360	0,3480	0,3502	0,62%
0,6860	0,6920	0,7035	1,66%	0,6860	0,5410	0,5476	1,22%	0,6930	0,3500	0,3525	0,71%
		MÉDIA:	2,92%			MÉDIA:	1,76%			MÉDIA:	0,71%
PAH: ANTRACENO											
Temperatura = 25 °C				Temperatura = 40 °C				Temperatura = 60 °C			
C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}	C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}	C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}
0,0000	0,0000	0,0000	0,00%	0,0000	0,0000	0,0000	0,00%	0,0000	0,0000	0,0000	0,00%
0,0610	1,2260	1,2270	0,09%	0,0660	1,0230	1,0239	0,09%	0,0780	0,6110	0,5934	2,87%
0,0940	1,3630	1,3603	0,20%	0,1010	1,1410	1,1361	0,43%	0,1150	0,7250	0,7609	4,95%
0,1660	1,4860	1,4875	0,10%	0,1730	1,2470	1,2584	0,91%	0,1820	0,9470	0,9263	2,18%
0,2530	1,5470	1,5513	0,28%	0,2590	1,3420	1,3341	0,59%	0,2680	1,0290	1,0259	0,31%
0,3580	1,5960	1,5889	0,44%	0,3650	1,3920	1,3878	0,30%	0,3730	1,0940	1,0840	0,92%
0,4690	1,6080	1,6109	0,18%	0,4740	1,4180	1,4226	0,33%	0,4830	1,1010	1,1157	1,33%
		MÉDIA:	0,21%			MÉDIA:	0,44%			MÉDIA:	2,10%
PAH: PIRENO											
Temperatura = 25 °C				Temperatura = 40 °C				Temperatura = 60 °C			
C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}	C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}	C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}
0,0000	0,0000	0,0000	0,00%	0,0000	0,0000	0,0000	0,00%	0,0000	0,0000	0,0000	0,00%
0,0260	1,4410	1,4352	0,40%	0,0380	1,0560	1,0619	0,56%	0,0490	0,6620	0,6702	1,24%
0,0580	1,5360	1,5474	0,74%	0,0680	1,1890	1,1732	1,33%	0,0790	0,8120	0,7998	1,50%
0,1280	1,6210	1,6336	0,78%	0,1380	1,2930	1,3024	0,72%	0,1480	0,9460	0,9311	1,57%
0,2030	1,6920	1,6739	1,07%	0,2120	1,3560	1,3757	1,46%	0,2510	0,9550	1,0050	5,24%
0,2960	1,7230	1,7020	1,22%	0,3040	1,4540	1,4338	1,39%	0,3160	1,0440	1,0284	1,50%
0,3940	1,7160	1,7206	0,27%	0,4010	1,4880	1,4761	0,80%	0,4140	1,0620	1,0502	1,11%
0,4960	1,7180	1,7342	0,94%	0,5020	1,4960	1,5088	0,85%	0,5150	1,0680	1,0643	0,35%
		MÉDIA:	0,78%			MÉDIA:	1,02%			MÉDIA:	1,79%

Anexo XIII: Dados de equilíbrio de adsorção para os sistemas PAHs/Al-MCM-41(10), segundo a isoterma de Sips.

PAH: NAFTALENO											
Temperatura = 25 °C				Temperatura = 40 °C				Temperatura = 60 °C			
C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}	C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}	C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}
0,0000	0,0000	0,0000	0,00%	0,0000	0,0000	0,0000	0,00%	0,0000	0,0000	0,0000	0,00%
0,0620	0,5420	0,5395	0,46%	0,0650	0,4260	0,4205	1,28%	0,0680	0,3120	0,3145	0,79%
0,1420	0,6360	0,6521	2,53%	0,1460	0,5040	0,5216	3,49%	0,1470	0,3620	0,3581	1,08%
0,2120	0,7210	0,6996	2,97%	0,2170	0,5780	0,5690	1,55%	0,2220	0,3850	0,3792	1,50%
0,3680	0,7480	0,7557	1,03%	0,3710	0,6360	0,6287	1,15%	0,3780	0,3940	0,4038	2,48%
0,5230	0,7830	0,7858	0,36%	0,5280	0,6670	0,6644	0,40%	0,5320	0,4120	0,4179	1,43%
0,6770	0,8080	0,8053	0,34%	0,6840	0,6820	0,6885	0,95%	0,6910	0,4360	0,4278	1,89%
		MÉDIA:	1,28%			MÉDIA:	1,47%			MÉDIA:	1,53%
PAH: ANTRACENO											
Temperatura = 25 °C				Temperatura = 40 °C				Temperatura = 60 °C			
C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}	C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}	C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}
0,0000	0,0000	0,0000	0,00%	0,0000	0,0000	0,0000	0,00%	0,0000	0,0000	0,0000	0,00%
0,0560	1,3440	1,3331	0,81%	0,0640	1,0730	1,0741	0,10%	0,0710	0,8660	0,8692	0,37%
0,0920	1,4160	1,4468	2,17%	0,0990	1,2240	1,2206	0,27%	0,1050	1,0130	1,0035	0,94%
0,1630	1,5720	1,5445	1,75%	0,1690	1,3630	1,3653	0,17%	0,1770	1,1170	1,1292	1,09%
0,2510	1,5960	1,5980	0,13%	0,2560	1,4410	1,4500	0,62%	0,2640	1,1890	1,1894	0,04%
0,3570	1,6330	1,6313	0,10%	0,3620	1,5220	1,5042	1,17%	0,3700	1,2380	1,2225	1,25%
0,4670	1,6440	1,6516	0,46%	0,4720	1,5280	1,5370	0,59%	0,4800	1,2310	1,2402	0,74%
		MÉDIA:	0,90%			MÉDIA:	0,49%			MÉDIA:	0,74%
PAH: PIRENO											
Temperatura = 25 °C				Temperatura = 40 °C				Temperatura = 60 °C			
C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}	C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}	C_e	q_s	q_{calc}	δ_{rel}
0,0000	0,0000	0,0000	0,00%	0,0000	0,0000	0,0000	0,00%	0,0000	0,0000	0,0000	0,00%
0,0260	1,5820	1,5835	0,09%	0,0370	1,0810	1,0736	0,68%	0,0410	0,9360	0,9411	0,55%
0,0530	1,7080	1,7017	0,37%	0,0670	1,2140	1,2261	0,99%	0,0720	1,0680	1,0557	1,15%
0,1240	1,7630	1,7764	0,76%	0,1350	1,3810	1,3868	0,42%	0,1430	1,1430	1,1443	0,12%
0,1990	1,8080	1,7991	0,49%	0,2110	1,4880	1,4753	0,85%	0,2180	1,1670	1,1778	0,92%
0,2930	1,8120	1,8115	0,03%	0,3020	1,5360	1,5378	0,11%	0,3120	1,1880	1,1974	0,79%
0,3920	1,8180	1,8183	0,02%	0,3980	1,5980	1,5807	1,08%	0,4100	1,2120	1,2084	0,29%
0,4920	1,8220	1,8224	0,02%	0,4990	1,5950	1,6127	1,11%	0,5110	1,2260	1,2154	0,87%
		MÉDIA:	0,25%			MÉDIA:	0,75%			MÉDIA:	0,67%

Anexo XIV: Dados para estimativa dos calores de adsorção nos sistemas PAHs/Materiais Mesoporosos: H-MCM-41, Al-MCM-41(10) e Al-MCM-41(30), segundo a isoterma de Langmuir.

SISTEMA		$1/T$ (K ⁻¹)	b (L/mmol)	q_m (mmol/g)	K' (L/g)	$\ln K'$	ΔH_{ads} (kJ/mol)	ΔH_{ads} (kcal/mol)
H-MCM-41	Naftaleno	3,35E-03	33,9252	0,6898	23,401603	3,1528045	-27,69	-6,62
		3,19E-03	28,922	0,5362	15,507976	2,7413545		
		3,00E-03	21,6837	0,3387	7,3442692	1,9939203		
	Antraceno	3,35E-03	26,0322	1,2568	32,717269	3,487903	-21,92	-5,24
		3,19E-03	20,8281	1,0059	20,950986	3,0421857		
		3,00E-03	19,3595	0,6706	12,982481	2,5636008		
	Pireno	3,35E-03	128,9051	1,3125	169,18794	5,1310102	-39,04	-9,33
		3,19E-03	79,2552	1,0944	86,736891	4,4628793		
		3,00E-03	43,3606	0,7577	32,854327	3,4920834		
Al-MCM-41(30)	Naftaleno	3,35E-03	30,3085	0,7415	22,473753	3,1123481	-18,92	-4,52
		3,19E-03	23,5544	0,5894	13,882963	2,6306624		
		3,00E-03	26,6536	0,3777	10,067065	2,3092692		
	Antraceno	3,35E-03	43,5237	1,6914	73,615986	4,2988622	-38,33	-9,16
		3,19E-03	30,9843	1,5075	46,708832	3,8439333		
		3,00E-03	11,0357	1,3496	14,893781	2,7009437		
	Pireno	3,35E-03	172,6067	1,7315	298,8685	5,7000037	-51,37	-12,28
		3,19E-03	54,0203	1,5238	82,316133	4,4105671		
		3,00E-03	29,7222	1,1375	33,809003	3,5207271		
Al-MCM-41(10)	Naftaleno	3,35E-03	27,4313	0,8353	22,913365	3,1317204	-9,39	-2,25
		3,19E-03	19,2565	0,7246	13,95326	2,6357132		
		3,00E-03	34,6617	0,4374	15,161028	2,7187282		
	Antraceno	3,35E-03	63,3202	1,7012	107,72032	4,6795383	-25,58	-6,11
		3,19E-03	29,1221	1,6461	47,937889	3,8699062		
		3,00E-03	26,7057	1,3502	36,058036	3,5851298		
	Pireno	3,35E-03	239,2506	1,8372	439,5512	6,0857542	-35,23	-8,42
		3,19E-03	46,0466	1,6503	75,990704	4,330611		
		3,00E-03	75,2353	1,2486	93,938796	4,5426435		