B I B L I O T E C A
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo
20136
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES DE
PRATA EM ALUMINOSILICATOS.**

Marco Antonio Logli

Dissertação de Mestrado

Prof^o Dr. Jivaldo do Rosário Matos

ORIENTADOR

SÃO PAULO

2003

DEDALUS - Acervo - CQ

30100005925

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Logli, Marco Antonio

L832s Síntese e caracterização de catalisadores de prata em
aluminossilicatos / Marco Antonio Logli. -- São Paulo,
2003.
97p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da
Universidade de São Paulo. Departamento de Química
Fundamental.

Orientador: Matos, Jivaldo do Rosário

1. Análise térmica : Química analítica 2. Catalisador :
Físico-química 3. Catálise : Físico-química I. T. II.
Matos, Jivaldo do Rosário, orientador.

543.006 CDD

“Síntese e caracterização de catalisadores de prata em aluminossilicatos”

MARCO ANTONIO LOGLI

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à
obtenção do grau de Mestre em Química - Área: Química Analítica.

Aprovado por:

Prof. Dr. JIVALDO DO ROSÁRIO MATOS
IQ – USP
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. PEDRO VITORIANO DE OLIVEIRA
IQ - USP

Prof. Dr. FERANDO FUIS FERTONANI
IQ – UNESP - Araraquara

SÃO PAULO
05 DE DEZEMBRO 2003.

A Deus,
que sempre está e esteve presente
sendo sua presença
decisiva para esta realização.

Dedico em especial,
e com carinho este trabalho
aos meus filhos, Fabio e Felipe;

À minha esposa, Laura,
pela compreensão,
carinho, dedicação, incentivo
e amor;

Aos meus pais, Jayme e Lydia,
pelo esforço empenhado
para conceder a educação a seus filhos;

Ao Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos
pela orientação, sugestões, amizade, dedicação
com que acompanhou a elaboração desta dissertação;

A Profa. Dra. Lucildes,
pelo incentivo, conselho e sugestões

Agradecimentos

À Universidade de São Paulo e em especial aos membros do Instituto de Química pela oportunidade oferecida para realização deste trabalho.

A Oxiten S.A Ind. e Com., pelos resultados de análise de adsorção de N_2 , porosimetria de Hg° e termogravimetria.

Aos Professores Doutores do I.Q.-USP, que em algum momento, nos ajudou na condução deste trabalho e na minha formação.

Aos amigos, do Laboratório de Análise Térmica Prof. Dr. Ivo Giolito, Adriano, Cláudia, Floripes, Frutuoso, Fritz, Luis, Mery, Nara, Omara e Tereza.

Aos amigos da PROCAT (Protótipos e catalisadores da Oxiten S.A Ind.e Com.) Eliana, Florindo, Jorge, Valéria e Veber.

Ao Prof. Henrique Kahn do Laboratório de Caracterização Tecnológica do Dpto. Eng.de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo e ao Carlos pelo auxílio na interpretação dos difratogramas de raios X.

A Profa.Dra. Márcia C.A. Fantini do I.F.-USP pelos ensaios e interpretações de DRX baixo ângulo.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABELAS	vii
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	ix
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xv
CAPITULO I	
Introdução e Objetivos	1
I.1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	2
I.2 Referências Bibliográficas	3
CAPITULO II	
Considerações Gerais	5
II.1 Óxido de Etileno (EO)	6
II.1.a Óxido de Etileno e seus Derivados Primários	7
II.2 Catalisadores empregados na obtenção do EO	7
II.3 Suportes catalíticos para impregnação da prata envolvidos na produção de EO	9
II.4 Sílicas Mesoporosas	10
II.4.1 Síntese, mecanismos de formação e caracterização de mesoestruturas de sílica	11
II.5 Considerações sobre a reação de oxidação parcial do etileno	19
II.5.1 Comparação entre estudos teóricos e experimentais	22
II.5.2 Formação do Acetaldeído	22
II.6 Considerações sobre sítios ácidos de Lewis e Brönsted e sua importância na catálise heterogênea	23
II.7 Técnicas de Caracterização	25
II.7.1 Considerações sobre Isotermas de adsorção de nitrogênio	25
II.7.2 Considerações sobre análise térmica, termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG)	30
II.7.3 Considerações sobre Difração de Raios X	33

II.7.3.a Considerações sobre espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS)	35
II.7.4 Considerações sobre porosimetria de mercúrio	36
II.7.5 Caracterização da fase metálica	37
II.8 Referências Bibliográficas	37
CAPITULO III	
Parte Experimental	42
III. Parte Experimental	43
III.1 Matérias primas e reagentes utilizados na síntese dos silicatos e aluminosilicatos, na preparação dos suportes, e na impregnação dos suportes para a geração dos catalisadores	43
III.2. Síntese dos materiais mesoporosos	43
III.2.1. Procedimento de calcinação do MCM-41 e Al-MCM-41 preparados	43
III.3. Síntese dos suportes catalíticos	48
III.4. Síntese dos catalisadores	48
III.4.1. Preparação das soluções de complexo de prata para a impregnação.	48
III.4.2. Codificação dos Catalisadores.	49
III.5. Tratamento térmico das amostras de catalisadores	50
III.6. Técnicas e métodos de caracterização dos suportes e catalisadores	50
III.6.1. Técnicas de caracterizações empregadas para os suportes e catalisadores	50
III.6.2. Métodos de caracterização	51
III.6.2.a. Determinação das isotermas de adsorção de N ₂	51
III.6.2.b. Difração de raios-X pelo método do pó dos catalisadores sintetizados e comercial	51
III.6.2.c. Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) dos materiais mesoporosos, suportes, catalisadores sintetizados e comercial	51
III.6.2.d. Determinação da acidez dos materiais sintetizados, suportes, catalisadores preparados e comercial	53

III.6.2.e. Determinação da adsorção de O ₂ .	55
III.6.2.f. Determinação da área específica do metal suportado e % dispersão do metal	56
III.7 Referências Bibliográficas	56
CAPITULO IV	
Resultados e discussão	58
IV. Resultados e discussão	59
IV.1 Considerações Gerais	59
IV.2. Caracterização Físico-Química dos suportes e catalisadores	61
IV.2.1. Estudo das isotermas de adsorção de nitrogênio dos silicatos, aluminosilicatos mesoestruturados e suportes	61
IV.2.2. Estudo das isotermas de adsorção de nitrogênio dos catalisadores preparados e comercial	65
IV.3. Determinação da acidez dos suportes, catalisadores preparados e comercial via termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG)	70
IV.4. Determinação difração de raios X dos catalisadores preparados e comercial	78
IV.4.1. Determinação espalhamento de raio X a baixo ângulo (SAXS) dos materiais mesoporosos , suportes e catalisadores preparados	84
IV.5. Análise por porosimetria de Hg ^o [5] do suporte comercial, catalisador comercial, suporte (B12) e catalisador sintetizado(B12AG3)	86
IV.6. Determinação da adsorção de oxigênio via TG	87
IV.7. Determinação da área específica do metal suportado e % de dispersão dos catalisadores comercial e B12AG3 por TG/DTG.	89
IV.8. Determinação do teor de prata nos catalisadores.	91
IV.9. Referências Bibliográficas.	91
CAPITULO V	
Considerações Finais	93
V.1 Considerações Finais	94
CURRICULUM VITAE	

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1- Diagrama ilustrativo de alguns dos derivados primários obtidos a partir do EO	8
Figura 2- Sequência de fases de um sistema binário surfactante-água	13
Figura 3- Dois caminhos possíveis para o mecanismo LCT	14
Figura 4- Mecanismo de formação de molde cooperativo	15
Figura 5- Difractogramas de raios X a baixo ângulo e estruturas propostas do MCM-41, MCM-48 e MCM-50	16
Figura 6- Micrografia eletrônica de transmissão de MCM-41 com tamanho médio de poros de 4.0 nm arranjados hexagonalmente	17
Figura 7- Isoterma de adsorção de N ₂ sobre MCM-41 com poros de 4.0 nm à 77 K	17
Figura 8- Modelo geométrico e energético otimizado para a reação de epoxidação	21
Figura 9- Geração de centros ácidos de Brønsted no aluminosilicato	24
Figura 10- Geração de centros ácidos de Lewis no aluminosilicato	24
Figura 11- Tipos de isotermas de adsorção	26
Figura 12- Tipos de <i>loops</i> de histerese	29
Figura 13- Esquema representativo do sistema de termogravimetria (TG)	31
Figura 14- Esquema da aparelhagem de adsorção da molécula sonda	53
Figura 15- Curvas TG/DTG da solução de complexo de prata em etileno diamina obtidas sob atmosfera dinâmica de N ₂ (50 mL min ⁻¹) e β de 10°K min ⁻¹ (m = 11,072 mg)	61
Figura 16- Curvas TG/DTG do catalisador após a redução a pressão reduzida, obtidas sob atmosfera dinâmica de N ₂ (50 mL min ⁻¹) e β de 10°K min ⁻¹ (m = 5,446 mg)	61
Figura 17- Isoterma de adsorção de N ₂ do silicato mesoestruturado MCM-41 P11 (suporte A11)	63
Figura 18- Isoterma de adosorção de N ₂ do material do aluminosilicato mesoestruturado Al-MCM-41 P7 (suporte C7)	64
Figura 19- Isoterma de adsorção de nitrogênio do material aluminosilicato	

mesoestruturado Al-MCM-41 P12	64
Figura 20- Isoterma de adsorção de nitrogênio do suporte B7	66
Figura 21- Isoterma de adsorção de nitrogênio do suporte B12	66
Figura 22- Isoterma de adsorção de nitrogênio do catalisador A11AG1	68
Figura 23- Isoterma de adsorção de nitrogênio do catalisador B7AG1	68
Figura 24- Isoterma de adsorção de nitrogênio do catalisador B12AG3	69
Figura 25- Isoterma de adsorção de nitrogênio do catalisador C7AG1	69
Figura 26- Isoterma de adsorção de nitrogênio do catalisador comercial	70
Figura 27- Curvas TG/DTG obtidas sob atmosfera dinâmica de N ₂ (50 mL min ⁻¹) e β de 10°K min ⁻¹ da amostra do silicato mesoestruturado após a adsorção de n-butilamina	72
Figura 28- Curvas TG/DTG obtidas sob atmosfera dinâmica de N ₂ (50 mL min ⁻¹) e β de 10°K min ⁻¹ da amostra de aluminosilicato mesoestruturado com 10% de alumínio após a adsorção de n-butilamina	72
Figura 29- Curvas TG/DTG obtidas sob atmosfera dinâmica de N ₂ (50 mL min ⁻¹) e β de 10°K min ⁻¹ da amostra de α-alumina após a adsorção de n-butilamina	73
Figura 30- Curvas TG/DTG obtidas sob atmosfera dinâmica de N ₂ (50 mL min ⁻¹) e β de 10°K min ⁻¹ da amostra de suporte B7 após a adsorção de n-butilamina	73
Figura 31- Curvas TG/DTG obtidas sob atmosfera dinâmica de N ₂ (50 mL min ⁻¹) e β de 10°K min ⁻¹ da amostra de suporte C7 após a adsorção de n-butilamina	74
Figura 32- Curvas TG/DTG obtidas sob atmosfera dinâmica de N ₂ (50 mL min ⁻¹) e β de 10°K min ⁻¹ de uma amostra de suporte A11 após a adsorção de n-butilamina	74
Figura 33- Curvas TG/DTG obtidas sob atmosfera dinâmica de N ₂ (50 mL min ⁻¹) e β de 10°K min ⁻¹ da amostra do suporte B12 após a adsorção de n-butilamina	75
Figura 34- Curvas TG/DTG obtidas sob atmosfera dinâmica de N ₂ (50 mL min ⁻¹) e β de 10°K min ⁻¹ da amostra do catalisador A11AG1 após a adsorção de n-butilamina	75
Figura 35- Curvas TG/DTG obtidas sob atmosfera dinâmica de N ₂ (50 mL min ⁻¹)	

e β de $10^{\circ}\text{K min}^{-1}$ da amostra do catalisador B7AG1 após a adsorção de n-butilamina	76
Figura 36- Curvas TG/DTG obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2 (50 mL min^{-1}) e β de $10^{\circ}\text{K min}^{-1}$ de uma amostra do catalisador B12AG3 após a adsorção de n-butilamina	76
Figura 37- Curvas TG/DTG obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2 (50 mL min^{-1}) e β de $10^{\circ}\text{K min}^{-1}$ da amostra do catalisador C7AG1 após a adsorção de n-butilamina	77
Figura 38- Curvas TG/DTG obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2 (50 mL min^{-1}) e β de $10^{\circ}\text{K min}^{-1}$ de uma amostra do catalisador Comercial após a adsorção de n-butilamina	77
Figura 39- Difratoograma de raios X da amostra B7AG2	79
Figura 40- Difratoograma de raios X da amostra A11AG1	80
Figura 41- Difratoograma de raios X da amostra C7AG1	81
Figura 42- Difratoograma de raios X da amostra B12AG3	82
Figura 43- Difratoograma de raios X da amostra comercial	83
Figura 44- Difratoograma de raios X baixo ângulo das amostras de catalisadores	84
Figura 45- Difratoograma de raios X baixo ângulo dos precursores dos suportes	85
Figura 46- Intensidade da difração de raios X versus 2θ	85
Figura 47- Distribuição de diâmetro de poros versus incremento de mercúrio.	86
Figura 48- Curvas TG/DTG obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2 (50 mL min^{-1}) e β de $10^{\circ}\text{K min}^{-1}$ de uma amostra do catalisador comercial. (amostra 60 min., $m = 14,776 \text{ mg}$ e 170 min, $m = 14,963 \text{ mg}$)	88
Figura 49- Curvas TG/DTG obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2 (50 mL min^{-1}) e β de $10^{\circ}\text{K min}^{-1}$ de uma amostra do catalisador B7AG2	88

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1- Produtos e mercados de alguns dos derivados primários do EO	8
Tabela 2- Matérias primas/ reagentes, aplicação, procedência e pureza	44
Tabela 3- Descrição da rota de preparação dos materiais mesoestruturados e das relações molares utilizadas	44
Tabela 4 - Programa de aquecimento utilizado para calcinação dos materiais MCM-41 e Al-MCM-41	47
Tabela 5 - Identificação dos suportes	48
Tabela 6- Massas de AgNO ₃ , MEA, DEA, teor de prata e densidade das soluções	49
Tabela 7- Variações realizadas nas preparações dos catalisadores	49
Tabela 8 - Programa de aquecimento para eliminação da amina e redução da prata	50
Tabela 9- Pontos de pressão relativa e pressão em mm de Hg° para obtenção da isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ e geração da isoterma	52
Tabela 10- Programa de aquecimento e de controle de vazões para a determinação de adsorção de O ₂ , S _m e % DM por TG/DTG	55
Tabela 11- Dados obtidos das isotermas de adsorção de N ₂ para os silicatos e aluminosilicatos mesoestruturados	63
Tabela 12- Dados obtidos das isotermas de adsorção de N ₂ referentes aos catalisadores preparados e comercial	67
Tabela 13- Resultados de acidez obtidos por TG/DTG das amostras de suportes e catalisadores	78
Tabela 14- Dados do difratograma de raios X da amostra de catalisador B7AG2	79
Tabela 15- Dados do difratograma de raios X da amostra de catalisador A11AG1	80
Tabela 16- Dados do difratograma de raios X da amostra de catalisador C7AG1	81
Tabela 17- Dados do difratograma de raios X da amostra de catalisador B12AG3	82
Tabela 18- Dados do difratograma de raios X da amostra de catalisador	

	comercial	83
Tabela 19-	Distribuição de diâmetro de poros nos catalisadores e suportes via porosimetria de Hg°	87
Tabela 20-	Determinação da adsorção de oxigênio nos catalisadores comercial e sintetizados via TG/DTG	89
Tabela 21-	Determinação da adsorção de oxigênio nos catalisadores comercial e B12AG3 obtidas segundo o programa de aquecimento e de controle de vazões para determinação de adsorção de O ₂ por termogravimetria decrismo na Tabela 10	90
Tabela 22-	Determinação de área específica do metal dos catalisadores comercial e B12AG3	90
Tabela 23-	Dados médios das determinações de adsorção de oxigênio, S _m e % de DM dos catalisadores: comercial e B12AG3 por termogravimetria	90
Tabela 24-	Determinação do teor de Ag° por argentometria	91

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

%	Porcentagem.
(hkl)	Índices de Miller, da família de planos hkl, são números inteiros.
$\bar{\phi}_p$	Diâmetro médio de partícula.
Å	Angstrom.
a_m	Área ocupada por uma molécula de adsorvido.
Ad _{O₂}	Adsorção de O ₂
A _T	Centros Ácidos Totais.
BET	Brunauer-Emmett-Teller.
BJH	Barret – Joinner - Halenda
cmc	Concentração crítica micelar.
CNPT	Condições Normais de Pressão e Temperatura.
CTMABr	Brometo de Cetiltrimetilamônio.
D	Derivada.
d (hkl)	Distância entre os planos inter-reticulares.
DEA	Dietileno amina.
DEG	Dietileno glicol.
DM	Dispersão metálica.
DRX	Difratometria de raios X.
DSC	Calorimetria exploratória diferencial.
DTA	Análise térmica diferencial.
DTG	Termogravimetria Derivada
E	Porosidade.
EBDEG	Éter butílico do dietilenoglicol.
EBMEG	Éter butílico do monoetilenoglicol.
EBTEG	Éter butílico do trietilenoglicol.
EEDEG	Éter etílico do dietilenoglicol.
EEMEG	Éter etílico do monoetilenoglicol.
EETEG	Éter etílico do trietilenoglicol.

EMDEG	Éter metílico do dietilenoglicol.
EMMEG	Éter metílico do monoetilenoglicol.
EMTEG	Éter metílico do trietilenoglicol.
EO	Óxido de etileno.
ER	<i>Eley-Rideal</i> .
g	Gramas.
hkl	Índices de <i>Miller</i> .
I (hkl)	Intensidade da reflexão.
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> .
K α	Radiações empregadas em difração de raio X de comprimentos de onda entre 0,56 e 2,29Å.
L ⁺	Centros ácidos de Lewis.
LCT	<i>Templating</i> cristal líquido.
LH	<i>Langmuir-Hinshelwood</i> .
m	Massa.
M	Massa molar.
m.mol	Mili mols
m ²	Metro quadrado.
M41S	<i>Silicates Mesoporous 41</i>
m _a	Massa da amostra.
m _b	Massa molar de n-butilamina.
m _{bd}	Massa de n-butilamina desorvida.
MCM	<i>Mobil Composites Materials</i> .
MCM-41	<i>Mobil Composites Materials 41</i> .
MCM-48	<i>Mobil Composites Materials 48</i> .
MCM-50	<i>Mobil Composites Materials 50</i> .
MEA	Monoetilenoamina.
MEG	Monoetilenoglicol.
M _{O2}	Massa molar de O ₂
mTorr	<i>Mili Torricelli</i> .
n	Número de átomos metálicos por molécula adsorvida.
N	Número de Avogadro.

n^a	mols por grama de sólido desgaseificado.
n_m^a	Capacidade da monocamada, quantidade adsorvida ($\text{mol g}^{-1} \text{ cat}$)
n_a^m	Capacidade da monocamada (mol g^{-1}).
nm	Nanômetros.
n_s	Número de átomos na superfície por unidade de área.
$n\lambda$	Número inteiro de comprimento de onda.
P	Pressão do sistema.
PET	Polietileno tereftalato.
P_o	Pressão de saturação da substância adsorvida.
r_p	Raio de poros.
S	Área específica.
SAXS	Espalhamento de raios X a baixo ângulo.
S_m	Área específica do metal ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ catalisador).
T	Temperatura.
t	Tempo.
TEA	Trietilenamina.
TEG	Trietilenoglicol.
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão
TEOS	Trietilortosilicato.
TG	Termogravimetria.
TGA	Analizador Termogravimétrico
TMAOH	Hidróxido de Trimetil Amônio.
V_p	Volume de Poros.
X_m	Estequiometria da Reação.
Y	Fração ponderal do metal no catalisador.
Δ	Delta.
α	Alfa.
θ	Ângulo de Bragg.
θ_p	Ângulo de contato do mercúrio.
ρ	Densidade do adsorbato no estado líquido..
ρ_M	Densidade do metal.

σ_m	Densidade superficial.
σ	Tensão superficial.
β	Razão de aquecimento
W_m	% em peso do metal na amostra.

RESUMO

Este trabalho consiste na preparação e caracterização de catalisadores de prata em aluminosilicatos para catalisar a reação de oxidação parcial do etileno a óxido de etileno.

A α -alumina, que é o suporte normalmente empregado para a prata, gera um catalisador altamente seletivo para a epoxidação do etileno. Neste trabalho foram obtidos suportes utilizando os materiais mesoporosos da família M41S, especificamente o MCM-41, Al-MCM41 e uma mistura física de Al-MCM-41 e α -alumina na proporção de 15/85 m/m. Após a definição e preparação dos suportes foi desenvolvido, com base na literatura, o procedimento de impregnação da prata e tratamento térmico para obtenção dos catalisadores.

A caracterização dos materiais utilizados na preparação dos suportes, dos suportes e dos catalisadores foi realizada a partir de várias técnicas físico-químicas. Os dados obtidos da caracterização dos catalisadores preparados foram comparados aos de um catalisador comercial, que se conhecia previamente a sua atividade para a reação em questão. Os resultados mostraram: i) a ausência de microporos utilizando as análises das isotermas de adsorção de N_2 ; ii) Ag com faces cristalinas hkl(111) obtidas por DRX; iii) a ausência de acidez, exceto para o catalisador suportado em Al-MCM-41, determinada por TG a partir da dessorção de n-butilamina previamente adsorvida; iv) a adsorção de O_2 por TG, somente para os catalisadores suportados na mistura física Al-MCM-41 e α -alumina; v) que os valores de área específica do metal suportado e % de Dispersão, para o catalisador suportado na mistura física de Al-MCM-41 (obtido a temperatura ambiente) e α -alumina determinados por TG, são comparáveis àqueles do catalisador comercial.

A análise geral dos resultados permite sugerir que os catalisadores obtidos por mistura mecânica de aluminosilicatos mesoestruturados, (Al-MCM-41) e α -alumina, na

composição sugerida provavelmente possuem atividade da mesma ordem do catalisador comercial.

ABSTRACT

This work consists of preparation and characterization of silver catalysts on aluminosilicates to catalyze ethylene partial oxidation reaction to ethylene oxide.

The α -alumina, that is the support usually used for silver, generates a highly selective catalysts for ethylene epoxidation. In this work the supports were obtained, using the M41S family of mesoporous materials, specifically MCM-41, Al-MCM41 and a Al-MCM-41 and α -alumina physical mixture in the proportion of 15/85 m/m. After definition and preparation of supports it was developed, according to literature, the silver impregnation procedure and thermal treatment to generate the catalysts.

The characterization of precursors used for support preparation, of the supports and catalysts was accomplished from several physical-chemistry techniques. The characterization synthesized catalysts data were compared to those obtained for a commercial catalyst, whose activity for the ethylene partial oxidation reaction to ethylene oxide was previously well-known. The results showed: i) microporous absence, using N_2 adsorption isotherm analyses; ii) Ag(111) in the structure, obtained for XRD; iii) acidity absence, except for the catalyst using as support Al-MCM-41, obtained by TG from n-butylamine desorption previously adsorbed; iv) O_2 adsorption by TG, only for the catalyst using as support the physical mixture of Al-MCM-41 and α -alumina; v) that the supported metal specific area in the catalyst values and percentage of dispersion, only for the catalyst using as support the physical mixture of Al-MCM-41 (synthesized at room temperature) and α -alumina, obtained by TG, these values are comparable to that of the commercial catalyst.

The general analysis of the results allows to suggest that the catalysts obtained for mechanical mixture of mesostructured aluminosilicates (Al-MCM-41) and α -alumina in the suggested composition show the same activity order commercial catalyst.

CAPÍTULO I

Introdução e Objetivos

Neste capítulo é feita uma breve introdução e descrição dos principais objetivos do trabalho.

1.1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Catalisadores de prata são utilizados para a produção industrial de milhões de toneladas de óxido de etileno anualmente. Estudos recentes mostram que, com exceção do etileno [1-4], poucas olefinas como o estireno, o 3,3-dimetilbuteno e o butadieno podem ser epoxidados empregando a prata como catalisador com alta seletividade. Em contraste, outras olefinas como o propileno, o buteno e o penteno também são epoxidadas empregando catalisador com prata, porém com baixa seletividade [2].

Atualmente, somente a prata metálica depositada em um suporte inerte parece ser capaz de catalisar a oxidação do etileno a óxido de etileno nas condições utilizadas nos reatores industriais. Assim também, somente a α -alumina com teores de sílica em torno de 15% em massa e com área superficial em torno de 0,6 a 1 m² g⁻¹ é normalmente utilizada como suporte para impregnação da prata. Suportes com área superficial mais elevada normalmente conduzem a catalisadores menos seletivos [5]. Por outro lado, a área superficial, provavelmente, não deve ser o problema mais crítico, mas sim a presença de microporos. Em 1999 Jung e colaboradores [6] utilizaram como suporte o material mesoestruturado MCM-41 (com ausência de microporos) para impregnação da prata com a intenção de estudar a isomerização do óxido de etileno a acetaldeído concluindo que os grupos hidroxila do suporte mesoporoso realmente incrementavam a isomerização e que a mesma decrescia quando da silanização do suporte.

Trabalhos com a utilização de materiais mesoporosos como suportes para a preparação de catalisadores de prata para a oxidação parcial do etileno a óxido de etileno não foram encontrados na literatura. Em vista disso, no presente trabalho procuramos desenvolver procedimentos sintéticos para a obtenção de materiais mesoporosos da família M41S [7]. Especificamente, promoveu-se variações no suporte do catalisador a partir da utilização do MCM-41, do Al-MCM-41 e de uma composição de 85/15% (m/m)

de α -alumina/Al-MCM-41, que pudessem ser impregnados com prata gerando os catalisadores.

Os materiais foram submetidos a caracterização físico-química para a obtenção dos parâmetros que pudessem ser comparados à aqueles de um catalisador comercialmente utilizado, cujo desempenho já era previamente conhecido. A partir dessa comparação é possível sugerir a atividade visando a seleção de potenciais catalisadores que conduzam a oxidação parcial do etileno a óxido de etileno.

I.2 Referências Bibliográficas

- 1-FIGUEIREDO, J.L.; RIBEIRO, F.R. **Catálise heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989. p.7, 252.
- 2-NAKATSUJI, H.; HU, Z.M.; NAKAI, H. Theoretical studies on the catalytic activity of Ag surface for the oxidation of olefins. **Int. J. Quantum Chem.**, New York, v.65, p.839-855, 1997.
- 3-NAKATSUJI, H.; NAKAI, H.; IKEDA, K.; YAMAMOTO, Y. Mechanism of the partial oxidation of ethylene on an Ag surface: dipped adcluster model study. **Surf. Sci.**, Amsterdam, v.384, p.315-333, 1997.
- 4-CARVALHO, M.C.N.A.; PASSOS, F.B.; SCHMAL, M. Estudo da fase ativa de catalisadores de Ag/ α -Al₂O₃ e Ag-Cs/ α -Al₂O₃ para oxidação de etileno. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 12, Angra dos Reis, 2003. **Anais**. Rio de Janeiro: IBP/SBCat, 2003. v.1, p.397-402.
- 5-MAO, C.-F.; VANNICE, M.A. High surface-area α -aluminas. II. Adsorption of oxygen, ethylene, carbon-dioxide and carbon-monoxide on silver dispersed on HSA α -alumina. **Appl. Catal., A**, Amsterdam, v.122, p.41-59, 1995.

6-JUNG, K.-H.; CHUNG, K.-H.; KIM, M.-Y.; KIM, J.-H.; SEO, G. IR study of secondary reaction of ethylene oxide over silver catalyst supported on mesoporous material. **Korean J. Chem. Eng.**, Seoul, v.16, n.3, p.396-400, 1999.

7-CIESLA, U.; SCHÜLTH, F. Ordered mesoporous materials. **Microporous Mesoporous Mater.**, Amsterdam, v.27, p.131-149, 1999.

CAPÍTULO II

Considerações Gerais

Neste capítulo é feita uma breve revisão da literatura sobre o óxido de etileno, os catalisadores suportados, a preparação dos suportes empregados na preparação dos catalisadores para a produção do óxido de etileno, as sílicas mesoporosas e as técnicas de caracterização.

II.1 Óxido de Etileno (EO)

O óxido de etileno é obtido pela oxidação parcial do etileno utilizando como catalisador prata suportada sobre alumina conforme a equação da reação abaixo:

O produto formado contém, além do EO, os sub-produtos água, dióxido de carbono e os aldeídos fórmico e acético (normalmente, forma-se no máximo de 50 mg L⁻¹ da mistura dos dois aldeídos).

A relação entre o número de mols de etileno reagido pelo número de mols de etileno inicial fornece o grau de conversão da reação. A relação entre o número de mols de etileno convertidos a EO e o número de mols de etileno consumido é denominado seletividade da reação. Esses dois parâmetros, conversão e seletividade, são estritamente dependentes da temperatura. Devido a complexidade da reação para a obtenção de EO, no início do processo, para melhor desempenho reacional, há uma temperatura ideal para alta conversão e alta seletividade, sabe-se que além desta temperatura a seletividade diminui. Porém durante o processo ocorre o decréscimo da atividade do catalisador devido a vários fatores (diminuição da área ativa e/ou do número de centros ativos quer por limitações à transferência de massa resultantes do bloqueamento dos poros, por exemplo, devido a deposição de coque, sinterização lenta, ou aumento da perda de carga em reatores de leito fixo). O desenvolvimento da reação é mantido até um certo limite, aumentando-se a temperatura reacional, a partir do qual é necessário a troca do catalisador.

Há de se considerar que a oxidação total do etileno, que é paralela e ao mesmo tempo concorrente à reação de formação do EO, gera quinze vezes mais calor por massa de etileno consumido do que a reação de oxidação parcial para EO. Por isso em plantas

industriais é necessária a utilização de fluido térmico, que percola os tubos do reator removendo o calor gerado na reação, que caso não fosse retirado do sistema levaria a um acréscimo da reação de oxidação total do etileno e, conseqüentemente, diminuindo a seletividade da reação.

O EO reage com uma série de substâncias, como por exemplo, álcalis, peróxido, ácidos, álcoois, etc., e isso conduz a algumas reações incontroláveis. A sua alta reatividade pode ser explicada pela configuração da sua molécula e dos ângulos entre as ligações C – O, que conferem instabilidade a estrutura.

O EO (líquido ou gás) é extremamente inflamável e tóxico (carcinogênico). Por isso deve-se minimizar a exposição do ser humano a essa espécie.

II.1.a Óxido de Etileno e seus Derivados Primários

O diagrama da Figura 1 ilustra alguns dos derivados primários obtidos a partir do EO e a Tabela 1 lista algumas das aplicações do EO e de seus derivados

II.2 Catalisadores empregados na obtenção do EO

Atualmente utiliza-se a prata metálica como catalisador para a oxidação parcial do etileno a EO. Normalmente esta prata é suportada sobre α -Alumina (contendo teores de sílica em torno de 15% m/m) e com área superficial inferior a $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Dmitri e colaboradores [1] sugere que a contribuição do suporte para a reação de oxidação total diminui com o decréscimo da área superficial. Kanoh e colaboradores [2] demonstraram que catalisadores de prata suportada em aluminas com área superficial menor de $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ apresentaram seletividade para a reação de epoxidação, enquanto que o mesmo não ocorre se a área superficial for maior que este limite, sendo este fato, segundo os autores, atribuído a oxidação secundária envolvendo a isomerização do EO a acetaldeído sobre a alumina e subsequente combustão do acetaldeído quando do aumento da área superficial.

Figura 1- Diagrama ilustrativo de alguns dos derivados primários obtidos a partir do EO.

Tabela 1- Produtos e mercados de alguns dos derivados primários do EO.

PRODUTOS	MERCADOS
Óxido de Etileno	etoxilados, polióis, gas esterilizante
Etilenoglicóis	garrafas PET, fibras de poliéster, resinas de poliéster insaturadas e poliuretânicas, fluidos de freio, anticongelantes, refino e produção de petróleo
Éteres Glicólicos	tintas e vernizes, tineres, fluidos hidráulicos, detergentes

Mao e Vannice [3] utilizaram suportes de alta área superficial não obtendo seletividade para a reação de epoxidação, porém a variação dos teores de prata e cério utilizados nos catalisadores foram muito significativas o que provavelmente pode ter

interferido nos resultados. Até o momento não há estudos mais profundos para o equacionamento desta questão, existindo muitas dúvidas sobre este tema.

Como promotor de seletividade utiliza-se o Cs que em proporções adequadas age principalmente na neutralização da acidez do suporte (gerados pelos grupos hidroxila no que conferem baixa seletividade ao catalisador[1]) e provoca o aumento da densidade eletrônica nas vizinhanças dos átomos de oxigênio, além de incrementar a concentração de oxigênio molecularmente adsorvido e promover o decréscimo do oxigênio atômicamente adsorvido. Outras combinações de promotores e co-promotores de seletividade também são utilizados visando o incremento do rendimento da reação.

Quanto ao teor de prata é consenso a utilização de 10 a 15 % em massa de metal. Existem relatos que a alta dispersão da prata é um fator significativo na melhora da atividade e seletividade do catalisador [1,4], e que o tamanho de partícula da prata afeta a razão de epoxidação. A melhor condição é trabalhar com tamanho de partículas maiores que 200-400Å [5].

II.3 Suportes catalíticos para impregnação da prata envolvidos na produção de EO

Os suportes utilizados atualmente na preparação de catalisadores de prata consistem de α -Alumina (normalmente com teores de sílica em torno de 15% em massa) com algumas variações que se devem aos tipos de aditivos usados para facilitar o processamento e melhorar as propriedades mecânicas do produto final (a forma dos suportes para preparar os catalisadores de prata é a de anéis extrudados que é utilizada com a intenção de maximizar a dissipação do calor da reação). A grande maioria dos pesquisadores indicam a preferência por catalisadores com área superficial de 0,6 a 1 m² g⁻¹, baseados em observações que suportes com áreas maiores fornecem catalisadores menos seletivos.

II.4 Sílicas Mesoporosas

No início da década de 90 foi descoberta a nova família de peneiras moleculares, identificadas como M41S e relatada pelos pesquisadores da *Mobil Research and Development Corporation* [6]. Esses materiais (alumino) silicatos mesoporosos, com tamanho de poros bem definido de 15 a 100 Å, ultrapassaram a barreira de tamanho de poros (<15 Å) das zeólitas microporosas. As áreas superficiais extremamente altas (> 1000 m² g⁻¹) e o refinamento do tamanho de poros estão entre as muitas propriedades desejáveis, o que fez destes materiais alvo de grande interesse em diversas áreas do conhecimento. A descoberta dos materiais M41S trouxe consigo uma nova abordagem para os procedimentos de síntese de materiais onde, em vez de moléculas simples como molde (como nas sínteses das zeólitas), emprega-se a auto-interação de agregados moleculares ou as interações supramoleculares como agentes direcionadores de estrutura.

Os sólidos inorgânicos que contêm poros com diâmetro na faixa de 20 a 500 Å são considerados materiais mesoporosos, de acordo com a definição da IUPAC [7].

A preparação dos silicatos mesoporosos requer pelo menos três agentes em quantidades apropriadas: uma fonte de sílica, um surfactante e um solvente (usualmente água). Outros reagentes, tais como ácidos, bases, sais, moléculas dilatadoras e co-solventes também podem ser utilizados. Dependendo das condições de síntese, os materiais obtidos consistem de uma fase hexagonal identificada como MCM-41, ou uma fase cúbica conhecida como MCM-48, ou uma fase lamelar instável (MCM-50). O sucesso do grupo Mobil gerou um grande interesse entre químicos, engenheiros e cientistas de materiais, especialmente para aqueles que atuam na área de catálise. Durante os anos que se seguiram a essa descoberta, muitos estudos foram dedicados a síntese, caracterização, mecanismos de formação e aplicações potenciais de tais materiais.

II.4.1 Síntese, mecanismos de formação e caracterização de mesoestruturas de sílica

Há vários modelos propostos para explicar a formação de materiais mesoporosos e fornecer uma base razoável para as várias rotas de síntese. Semelhantes aos procedimentos sintéticos das zeólitas, moléculas orgânicas-surfactantes funcionam como molde para formar um material compósito orgânico-inorgânico ordenado. Através da calcinação ou extração com solvente o surfactante é removido, deixando porosa a estrutura do silicato. No entanto, ao contrário das zeólitas, os moldes não são moléculas orgânicas simples, isto é, esses surfactantes são moléculas grandes que contem uma cabeça com grupo hidrofílico e uma cauda longa contendo um grupo hidrofóbico dentro da mesma molécula, que se auto-agregam de modo a minimizar o contato entre as extremidades incompatíveis. A maneira como o precursor inorgânico interage com o surfactante é um assunto pelo qual os modelos se divergem; o tipo de interação entre o surfactante e o precursor inorgânico é visto como uma diferença significativa entre as várias rotas de síntese, a formação dos modelos e as classes resultantes de materiais mesoporosos.

A família original das peneiras moleculares mesoporosas M41S foram sintetizadas, de maneira geral, pela combinação de quantidades adequadas de uma fonte de sílica [por exemplo, tetraetil ortosilicato (TEOS), Ludox, sílica fumegada e silicato de sódio], um surfactante, tal como um haleto de alquiltrimetilamônio [por exemplo, brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr), uma base [por exemplo, hidróxido de sódio, hidróxido de amônio ou hidróxido de trimetilamônio (TMAOH), e água. O aluminosilicato M41S foi sintetizado pela adição de uma fonte de alumínio à mistura de síntese. A mistura foi envelhecida durante 24 a 44 horas a temperaturas entre 373 K a 423 K resultando num precipitado. O produto mesoestruturado orgânico-inorgânico foi filtrado, lavado com água e seco ao ar. Em seguida foi calcinado em aproximadamente 773 K sob uma atmosfera dinâmica de N_2 e após com atmosfera de ar para queimar o

resíduo carbonáceo derivado da carbonização do surfactante e originar o material mesoporoso.

Um mecanismo de formação de molde via cristal líquido (LCT) foi proposto pelos pesquisadores da Mobil [6], baseado na similaridade entre as agregações líquido cristalino de surfactantes (por exemplo, fases liotrópicas) para os materiais M41S. As características comuns foram de mesoestruturas que dependiam do comprimento da cadeia do hidrocarboneto, do grupo pertencente à cauda do surfactante, do efeito da variação de concentrações do surfactante, da temperatura e da influência de agentes dilatadores orgânicos.

Num sistema binário simples de água-surfactante, as moléculas dos surfactantes se manifestam por si só como componentes muito ativos com estruturas variáveis de acordo com o aumento de concentração, como esquematicamente é mostrado na Figura 2. Em concentrações muito baixas elas existem, energeticamente, como monomoléculas. Com o aumento da concentração, se agregam umas as outras para formarem micelas a fim de diminuir a entropia do sistema. A concentração limite em que agregados de moléculas formam moléculas isotrópicas é chamada concentração micelar crítica (cmc). Como o processo de concentração prossegue os arranjos aproximadamente hexagonais aparecem produzindo as fases hexagonais. A etapa seguinte do processo é a coalescência do adjacente, cilindros paralelos que produzem a fase lamelar. Em alguns casos, também, aparece a fase cúbica antes da lamelar. A fase cúbica consiste de cadeias entrelaçadas de agrupamentos em forma de bastões.

Para o MCM-41 (que tem mesoporos cilíndricos empacotados hexagonalmente), como material representativo da família M41S, dois caminhos mecanístico (Figura 3) foram postulados pelos pesquisadores da Mobil [6]. O primeiro é aquele em que moléculas dos surfactantes inicialmente sofre auto agregação formando uma fase cristal líquido atuando como um molde. As espécies silicatos adicionadas polimerizam em uma

camada rígida ao redor das partes hidrofílicas de tais agregados surfactantes. No segundo caminho, as espécies de silicatos adicionadas à mistura de reação pode influenciar a ordenação das micelas isotrópicas similares a bastões e desenvolve uma função mais ativa em direcionar a formação da mesofase orgânica-inorgânica através do balanço de carga com os íons surfactantes, por exemplo a mesofase hexagonal. Em vista disso, a mesofase formada é estruturalmente e morfologicamente direcionada pela existência das micelas cristal-líquido e/ou mesofases.

Figura 2- Sequência de fases de um sistema binário surfactante-água [8,9].

Essas propostas mecanísticas surgiram a partir da impressionante similaridade entre morfologia dos silicatos M41S e as comuns fases cristal líquido de surfactantes de cadeia longa em soluções aquosas. Além disso, o bem sucedido uso de dilatadores orgânicos que permite produzir estruturas com poros mais largos, também, é um indicativo da ocorrência de uma química tipo micela.

Estudos posteriores desenvolvidos pelo mesmo grupo [9] e Myers [10] forneceram amplas evidências que não é necessária a pré-existência da fase cristal-líquido para a formação dos silicatos M41S. Algumas razões são: i) é possível fazer qualquer uma das três fases previamente mencionadas apenas pela variação da

quantidade da fonte de sílica, sem alterar mais nada; ii) materiais mesoporosos podem ser feitos na presença de concentração de surfactante bem abaixo daquela requerida para a formação da fase cristal-líquido, e mesmo abaixo da concentração micelar crítica para a formação de micelas semelhantes a bastões; iii) silicatos MCM-41 podem ser sintetizados na presença de surfactantes de cadeias curtas tais como $C_{12}H_{25}N(CH_3)_3OH$ que não formam micelas similares a bastões em água; iv) os silicatos MCM-41 e MCM-48 podem ser formados a temperaturas acima de 343 K onde micelas em forma de bastões não são estáveis.

Figura 3- Dois caminhos possíveis para o mecanismo LCT [6].

(caminho mecanístico 1, sem influência da espécie silicato e caminho mecanístico 2, com influência da espécie silicato para formação da fase cristal líquido)

Uma das contribuições mais importantes para elucidação do mecanismo de formação dos silicatos mesoporosos periódicos moldados por surfactantes foi dada por Stucky e colaboradores [12]. Eles propuseram o chamado mecanismo de formação de molde cooperativo, esquematicamente ilustrado na Figura 4, usando um surfactante catiônico (S^+) sob condições onde espécies inorgânicas são aniônicas em natureza (I^-). Antes da adição do silicato, o surfactante está num equilíbrio entre micelas esféricas ou cilíndricas e moléculas simples. Quando da adição de uma fonte de sílica, as espécies silicato multicarregada deslocam os surfactantes contra-íons para formar pares iônicos

orgânico-inorgânico que primeiro se reorganizam dentro de uma mesofase silicatrópica seguida pelo *cross-linking* da sílica. A natureza da mesofase é controlada pela interação multidentada via *interface packing density*. Além disso, um processo de organização cooperativa não é limitada aos pares iônicos formados entre surfactantes catiônicos (S^+) e espécies inorgânica aniônica (I^-), mas pode facilmente ser generalizada para incluir outros três caminhos. O caminho ST^+ envolve a organização de uma espécie inorgânica catiônica e surfactante aniônico. As duas rotas restantes envolve interações entre surfactantes e íons inorgânicos com cargas similares através da mediação de pequenos íons com cargas opostas.

Enquanto todos os mecanismos acima foram apoiados por algum resultado experimental eles não são conclusivos e nem definitivos. O mecanismo real de formação depende das condições de síntese. Quando a concentração de um surfactante iônico é baixa, o mecanismo cooperativo é provavelmente aplicado. Por outro lado, na presença de uma alta concentração de surfactante, um autêntico mecanismo LCT pode ser considerado para o material que é em essência uma réplica inorgânica de um arranjo orgânico pré-organizado.

Figura 4- Mecanismo de formação de molde cooperativa [12]

Sintetizada em meio alcalino, a família M41S produz três mesoestruturas bem definidas: MCM-41, MCM-48 e MCM-50. A precisa caracterização das estruturas porosas exige o uso de três técnicas independentes [13,15]: i) espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS); ii) a microscopia eletrônica de transmissão (TEM); iii) e a análise de adsorção de gases.

A Figura 5 [14] apresenta as estruturas propostas e os difratogramas de raios X das três mesoestruturas. Para o MCM-48, o difratograma de raios X consiste de vários picos que podem ser atribuídos ao grupo espacial Ia3d. A estrutura pode ser pensada como duas redes entrelaçadas de gaiolas esféricas separadas por uma estrutura contínua de silicato.

Figura 5. Difratogramas de raios X a baixo ângulo e estruturas propostas do MCM-41, MCM-48 e MCM-50 [14].

O MCM-50 apresenta uma estrutura lamelar na forma não calcinada; um material mesoporoso na forma de camadas empilhadas resulta quando o surfactante é removido após tratamento com Tetraetilortosilicato (TEOS) [15]. O difratograma de raios X consiste de picos a baixo ângulo que podem ser indexados às reflexões $h00$. O MCM-41, membro mais estudado da família M41S, tem uma estrutura com formato de favo de mel, resultante do empacotamento hexagonal de poros cilíndricos unidimensionais, sem interconecção. O difratograma de raios X do MCM-41 mostra tipicamente de três a cinco reflexões entre $2\theta = 2^\circ$ e 10° (Figura 5).

As reflexões são devido ao arranjo hexagonal ordenado dos tubos de sílica paralelos que podem ser indexadas assumindo uma cela unitária hexagonal como (100), (110), (200), (210) e (300). Visto que os materiais não são cristalinos em nível atômico, nenhuma reflexão em ângulos mais altos são observados. Por meio da difração de raios X não é possível quantificar a pureza do material.

Para elucidar a estrutura de poro do MCM-41 a microscopia eletrônica de transmissão é normalmente usada. A Figura 6 [16] mostra uma imagem de TEM do arranjo hexagonal uniforme, tamanhos poros médios de 4 nm para uma amostra de MCM-41.

Figura 6- Micrografia eletrônica de transmissão de MCM-41 com tamanho de poros médio de 4,0 nm arranjados

Figura 7 - Isoterma de adsorção de N₂ sobre MCM-41 com poros de 4,0 nm

Porém, a análise exata do tamanho dos poros e a espessura das paredes de poro é muito difícil e não é possível sem simulações adicionais.

A isoterma de adsorção de nitrogênio para MCM-41 com poros ao redor de 4.0 nm, que é do tipo IV pela classificação da IUPAC [7], mostra duas características distintas: uma etapa de condensação capilar abrupta à pressão relativa de 0,4 e nenhuma histerese entre as linhas de adsorção e dessorção, Figura 7 [16].

A adsorção em pressão relativa muito baixa, P/P_0 , é devido a adsorção de N_2 na monocamada das paredes dos mesoporos e não indica a presença de qualquer microporo. Porém, no caso de materiais com poros maiores do que 4 nm ou usando O_2 ou Ar como adsorbato, as isotermas ainda são do tipo IV, mas além disso apresentam *loops* de histereses bem definidos do tipo de H1. A presença e tamanho dos *loops* de histereses dependem do adsorbato, tamanho do poro e temperatura.

As notáveis propriedades físicas desses materiais mesoporosos os tornam altamente atraentes para muitas aplicações na área de nanotecnologia. As áreas superficiais extremamente altas do MCM-41 ($> 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), são condizentes para altas atividades catalíticas.

O tamanho de poro grande, em relação às zeólitas microporosas, permite a fixação de complexos ativos grandes, reduz as restrições difusionais dos reagentes e possibilita que reações envolvendo moléculas volumosas possam ocorrer. Apesar da unidimensionalidade de seus canais de poros, o MCM-41 vem sendo o principal foco de estudos catalíticos (em lugar das outras estruturas mesoporosas dos materiais M41S) devido a sua facilidade de preparação.

Os primeiros estudos catalíticos com as peneiras moleculares mesoporosas enfocaram os materiais MCM-41 com metais substituídos em que a espécie ativa foi incorporada à matriz silicato. As reações estudadas foram principalmente as de oxidação e catálise ácida. A fase seguinte do desenvolvimento do MCM-41 esteve baseada nos

catalisadores que envolvem deposição de heteroátomos sobre a superfície da estrutura mesoporosa. Desde então, uma grande variedade de aplicações foram estabelecidas e o campo está em pleno desenvolvimento.

II.5 Considerações sobre a reação de oxidação parcial do etileno

Nos últimos vinte anos, pesquisadores [18-23] têm dedicado seus estudos a dar um melhor entendimento ao mecanismo da reação de oxidação parcial do etileno com a intenção de incrementar a seletividade para a formação do EO.

A maior questão para o entendimento da reação e para se obter uma maior seletividade reside na compreensão da natureza e na espécie ativa do oxigênio na reação de epoxidação.

São conhecidas as seguintes espécies de oxigênio adsorvidas [18,19]:

- i) Fisicamente adsorvida (O_2);
- ii) Molecularmente adsorvidas, superóxido (O_2^-) e peróxido (O_2^{2-});
- iii) Atomicamente adsorvidas (O^-) e/ ou (O^{2-}).

O etileno não é adsorvido sobre a superfície da prata suportada em aluminosilicatos, mas reage sim com o oxigênio adsorvido na superfície e na sub-superfície da prata [19,20].

A espécie de oxigênio adsorvida mais ativa para a reação parcial de oxidação do etileno não é identificada claramente. Muitos pesquisadores suportam a idéia que o oxigênio molecularmente adsorvido é a espécie ativa para a oxidação parcial do etileno, enquanto que a oxidação total envolve as espécies atomicamente adsorvidas [18]. Campbell [25] comparou a reatividade de amostras de catalisadores de prata [identificadas por espalhamento de raio X (SAXS) a baixo ângulo a partir de valores de hkl] e observou que as amostras com predominância da face cristalográfica Ag (110)

podem dissociar mais facilmente o O_2 . Entretanto as amostras onde predominam a face cristalográfica Ag (111) conduz a uma maior seletividade para a formação do EO.

Se o oxigênio molecularmente adsorvido é a espécie ativa para a reação parcial de oxidação do etileno e a espécie adsorvida atômicamente é a espécie ativa para a reação de oxidação total as equações das reações que ocorrem na superfície da prata podem ser escritas como:

Barteau e colaboradores [19] assumem que o oxigênio atômico é formado em (2) e então a equação geral do processo pode ser escrita como :

Se o mecanismo estiver correto a máxima conversão de etileno para EO será de 6/7 (85,7%) [19]. Entretanto alguns experimentos recentes tem excedido este limite, com seletividades da ordem de 85-90% com adição de Cs e outros promotores de seletividade. Baseado nestes resultados Nakatsuji e colaboradores [20,21] sugeriram que a reação aconteça de acordo com um mecanismo diferente do proposto acima. Nos estudos desenvolvidos por estes pesquisadores para o mecanismo de oxidação parcial do etileno sobre a superfície da prata foram calculados os diagramas de energia para a reação com o oxigênio molecularmente adsorvido e com o atômicamente adsorvido sobre a prata. Esses estudos conduziram a uma forma geométrica e energética otimizada para a reação da epoxidação.

A primeira espécie importante para a epoxidação do etileno é o superóxido O_2^- que é adsorvido molecularmente na superfície da prata. O ataque do etileno ao oxigênio atômico terminal do superóxido é mostrado na Figura 8 [21].

Sobre o contrário, a completa oxidação do etileno pela espécie superóxido é proibitiva devido a existência de uma larga energia de ativação na fase de migração do hidrogênio.

Figura. 8- Modelo geométrico e energético otimizado para a reação de epoxidação [21].

A reação da oxidação parcial do etileno com a espécie superóxido é altamente eficiente e seletiva.

A espécie atômica adsorvida do oxigênio, que é deixada sobre a superfície da prata após a completa reação de epoxidação pela espécie superóxido ou mesmo que pode existir pela dissociação e adsorção do O_2 , tem duas possibilidades de reação levando a formação do óxido de etileno e/ou a oxidação total do etileno. Porém a seletividade será menor se ambos os produtos forem obtidos.

II.5.1 Comparação entre estudos teóricos e experimentais

Muitos estudos teóricos e experimentais tem sido conduzidos para a elucidação do mecanismo da epoxidação do etileno catalisada pela prata. Entretanto, um mecanismo totalmente consistente ainda não foi apresentado.

O mecanismo *Eley-Rideal* (ER) em que o etileno em fase gasosa reage com oxigênio adsorvido tem ampla aceitação, porque o etileno não é adsorvido sobre a superfície da prata [20,21]. A alta temperatura usada em condições experimentais, também suportam o mecanismo ER em detrimento ao mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (LH). O mecanismo LH descreve que o etileno é adsorvido sobre um sítio Ag^+ induzido pela adsorção do oxigênio.

A conclusão de que as espécies molecular e atômica coexistem na reação explica o fato da obtenção de uma seletividade maior que a teoricamente possível, pois a seletividade para a espécie oxigênio molecularmente adsorvida é maior do que para a espécie atômicamente adsorvida. Então, quando a molécula de O_2 na fase gasosa reage com a superfície da prata, o primeiro produto é a espécie superóxido molecularmente adsorvida, que devido a alta reatividade com o etileno produz o EO com alta seletividade. O oxigênio atômicamente adsorvido também pode produzir EO, mas com baixa seletividade. Para incrementar a seletividade, utiliza-se promotores que devem reagir com o oxigênio atômico, sem afetar a alta seletividade da espécie oxigênio molecularmente adsorvido: o superóxido.

II.5.2 Formação do Acetaldeído

A formação do acetaldeído é explicada por dois mecanismos distintos: i) o primeiro considera as interações dos centros ácidos do catalisador; ii) o segundo considera a espécie ativa de oxigênio que realmente participa da formação do acetaldeído.

O primeiro caso diz respeito a isomerização do óxido de etileno a acetaldeído que ocorre na superfície da prata e da alumina. Na alumina o aldeído pode ser formado nos sítios de Lewis Al^{3+} e nas pontes dos grupos hidroxila conforme a equação de reação 5:

No segundo caso, o acetaldeído é produzido e é posteriormente oxidado a CO_2 e H_2O pela combustão em presença de oxigênio adsorvido [23].

A ligação H_a do C_a migra para C_b no composto intermediário (Figura 9), dando uma conformação mais estável denominada como um intermediário do acetaldeído. Entretanto a energia de ativação para a migração do H_a é alta. Por esta razão tem-se uma alta seletividade no processo de epoxidação do etileno quando a reação se processa via espécie superóxido.

II.6 Considerações sobre sítios ácidos de Lewis e Brönsted e sua importância na catálise heterogênea

A catálise é apresentada como o conjunto de processos e conhecimentos que se tem para aumentar a velocidade das reações químicas ou modificar o caminho das mesmas, sem utilização de radiações, ou alterações de parâmetros reacionais clássicos como pressão, temperatura e concentração dos reagentes. Portanto, os catalisadores são substâncias ou misturas de substâncias capazes de melhorar o andamento das reações químicas [26].

Quando o catalisador e os reagentes estão dispersos na mesma fase, a catálise diz-se homogênea. Quando o catalisador constitui uma fase separada, a catálise é heterogênea e neste caso a reação química ocorre na interface entre as fases, e a sua velocidade será, em princípio, proporcional a área respectiva.

A reação se desenvolve em pontos específicos da superfície do sólido, chamados sítios catalíticos, a velocidade da reação, em casos ideais, é diretamente proporcional ao número destes sítios, de modo que este número cresce com a área específica do catalisador.

Um exemplo de catalisador heterogêneo é o aluminosilicato, por exemplo, utilizado na desidratação de álcoois. A atividade catalítica é devida aos centros ácidos de Brönsted e de Lewis gerados na estrutura do catalisador que podem ser esquematizados segundo as Figuras 9 e 10.

Figura 9- Geração de centros ácidos de Brönsted no aluminosilicato [28].

Na Figura 9 está representada a geração de um centro ácido de Brönsted, onde um próton ligado a um átomo de oxigênio da rede conduz a formação desse centro, também chamado de centro protônico. Já o centro ácido de Lewis é gerado por íons não completamente coordenados, receptores de elétrons, o íon Al^{3+} é um dos exemplos típicos de íons geradores desses centros (Figura 10).

Figura 10- Geração de centros ácidos de Lewis no aluminosilicato [28].

A técnica da espectroscopia de absorção na região do infravermelho é utilizada para a determinação do total de sítios ácidos presentes em um catalisador [28], sendo realizada por titulação da superfície com uma base satisfatória, por exemplo, utiliza-se como base a piridina que tem a habilidade para doar elétrons ou aceitar prótons [26,27].

Outro caminho para a determinação de sítios ácidos de Lewis e Brønsted é pela adsorção da base n-butilamina nos centros ácidos da substância em uma temperatura superior ao seu ponto de ebulição (351 K – pK_b 4,8) e posterior dessorção dessa base com o incremento controlado da temperatura empregando a termogravimetria. Esta metodologia possibilita a identificação dos centros ácidos totais na dessorção controlada [29].

A acidez de Brønsted em relação a adição dos metais ao MCM-41 decresce na ordem de Al>Ga>Fe. Incorporando Ga são gerados sítios ácidos de Lewis com força ácida forte, já com a adição de Fe resulta em sítios de Lewis fracos. E, portanto, a acidez de Lewis é aumenta na ordem Fe<Al<Ga [30,31]

II.7 Técnicas de Caracterização

II.7.1 Considerações sobre Isotermas de adsorção de nitrogênio

A determinação das isotermas de adsorção pode ser realizada por dois métodos: estático e dinâmico [26]. Em ambos os casos é necessário proceder um tratamento preliminar para remoção de toda espécie fisicamente adsorvida ao sólido (degaseificação). Este procedimento normalmente é realizado por elevação da temperatura sob pressão reduzida. Entre esses métodos o mais usual é o estático, no qual quantidades sucessivas de substância a ser adsorvida (adsorbato), é adicionada a um volume, previamente submetido a pressão reduzida, onde se encontra a amostra de sólido

(adsorvente) e determina-se a quantidade adsorvida ao atingir o equilíbrio para cada valor de pressão. A quantidade adsorvida pode ser determinada por gravimetria ou por volumetria, e é normalmente expressa em n^a (mols por grama de sólido degaseificado).

As isotermas são, normalmente, apresentadas na forma gráfica como n^a em função da pressão relativa (P/P_0), onde P_0 é a pressão de saturação da substância adsorvida na temperatura do ensaio, ou em função da pressão P , quando o ensaio é realizado a temperatura superior a crítica.

A IUPAC [7] classifica as isotermas de adsorção em seis tipos característicos, conforme ilustrado na Figura 11.

As isotermas do tipo I são características de sólidos microporosos (por exemplo : carvão ativo e peneiras moleculares). A quantidade adsorvida tende a um valor limite quando P/P_0 tende a 1 (sistema saturado). Esta isoterma representa também a adsorção química, caso em que o valor limite corresponde à formação de uma monocamada molecular adsorvida.

Figura 11- Tipos de isotermas de adsorção [7].

Nas isotermas do tipo II e III, a quantidade adsorvida tende para infinito quando P/P_0 tende a 1, correspondendo a adsorção em múltiplas camadas sobrepostas, e ocorrem em sólidos não porosos ou macroporosos.

As isotermas do tipo IV e V correspondem respectivamente às isotermas II e III quando os sólidos apresentam mesoporos (2- 50 nm) nos quais ocorre o fenômeno de condensação capilar. A quantidade adsorvida tende a um valor máximo finito, correspondendo ao preenchimento completo dos capilares com o nitrogênio, quando o gás utilizado na adsorção é o nitrogênio, adsorvido no estado líquido.

A isoterma do tipo VI (em degraus) ocorre em superfícies uniformes não porosas, e representa uma adsorção camada a camada. A altura do degrau corresponde à capacidade da monocamada em cada camada adsorvida.

As isotermas do tipo III e V são pouco frequentes.

O fenômeno de histerese nas isotermas de adsorção física está associado a condensação capilar em estruturas mesoporosas. Verifica-se então que a curva de adsorção não coincide com a curva de dessorção, isto é, não há reversibilidade, como pode-se verificar nas isotermas IV e V.

Segundo a classificação da IUPAC [7] pode-se identificar quatro tipos principais de histerese (Figura 12), que correspondem a tipos diferentes de estrutura de poros.

A histerese do tipo H1, é caracterizada por dois ramos da isoterma quase verticais e paralelos durante uma extensa gama de valores da ordenada. Normalmente está associada a materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme e regularmente ordenadas. Isso resulta numa distribuição estreita de tamanhos de poros e é aceitável um modelo de capilares cilíndricos para o cálculo do tamanho de poros.

A histerese do tipo H2, em que só o ramo da dessorção é praticamente vertical aos valores da ordenada, é característico de muitos adsorventes porosos, e corresponde a uma

distribuição de tamanhos e formas de poros definida. Por vezes associa-se este tipo de histerese aos diferentes mecanismos de condensação e evaporação em poros com gargalo estreito e corpo largo (poros em forma de tinteiro). Neste caso não se deve usar o ramo de dessorção no cálculo da distribuição de poros.

A histerese do tipo H3, caracteriza-se por dois ramos da isoterma assintóticos relativamente a vertical $(P/P_0) = 1$. Está associada a agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em fenda. No cálculo da distribuição de tamanhos de poros deve-se utilizar o modelo de fendas em placas paralelas.

A histerese do tipo H4, caracterizada por dois ramos da isoterma quase horizontais e paralelos durante uma extensa gama de valores da abscissa. Este tipo está também associado a poros estreitos em fenda, como a isoterma do tipo I, é indicativa de microporos.

Em muitos sistemas, particularmente os que apresentam microporos, observa-se com frequência a histerese até baixas pressões. Este fenómeno está associado a expansão de estruturas porosas rígidas, a adsorção irreversível de moléculas de tamanho próximo da largura dos poros, ou adsorção química irreversível.

A equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET) traduz a adsorção física de vapores e foi originalmente apresentada para descrever as isotermas tipo II. Contudo com valores apropriados dos parâmetros, ela pode representar outros tipos de isotermas.

Admite-se o equilíbrio dinâmico adsorção-dessorção mas inclui-se a possibilidade da formação de multiplas camadas adsorvidas. A sua dedução está baseada nas seguintes hipóteses:

- i) em cada camada a velocidade de adsorção é igual à velocidade de dessorção;
- ii) o calor de adsorção a partir da segunda camada é constante e igual ao valor de condensação;

iii) quando $P=P_0$ o vapor condensa como um líquido ordinário e o nº de camadas adsorvidas é infinito.

O método da determinação da área específica (BET) consiste em obter a capacidade da monocamada a partir da isoterma de adsorção física. A adsorção do N_2 a 77 K é recomendada (exceto para sólidos com área específica muito baixa $<5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

Uma vez determinada a quantidade de adsorbato necessário para cobrir a superfície com uma monocamada monomolecular, a área específica do sólido (S) será:

$$S = n_m^a N a_m (\text{m}^2 \text{ g}^{-1}) \quad (6)$$

Onde, n_m^a é a capacidade da monocamada e N é o número de Avogadro.

O valor de a_m (a área ocupada por uma molécula de adsorbato) pode ser calculado a partir da densidade do adsorbato (ρ) no estado líquido:

$$a_m = 1,091 (M / \rho N)^{2/3} \quad (7)$$

para o N_2 à temperatura de 77 K (N_2 líquido) $a_m = 0,162 \text{ nm}^2$ (M = massa molar do N_2)

Figura 12- Tipos de *loops* de histerese [30].

Deve-se considerar as seguintes observações sobre o método BET:

- i) A zona de validade da equação de BET , é restrita a uma parte da isoterma, geralmente para valores de P/P_0 entre 0,05 e 0,30.
- ii) Outras substâncias inertes podem ser utilizadas (Kr: $a_m = 0,17-0,23 \text{ nm}^2$; Xe: $a_m = 0,17-0,27 \text{ nm}^2$; Ar: $a_m = 0,13-0,18 \text{ nm}^2$) no entanto o N_2 é considerado padrão.

Quando a área específica é muito baixa é aconselhável utilizar uma substância de menor pressão de vapor (por exemplo o Kr: 400 mm Hg° a 77 K, em vez de 759 mm Hg° para o N_2) permitindo maior precisão na determinação da isoterma.

II.7.2 Considerações sobre análise térmica, termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG)

O termo análise térmica refere-se a um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida em função do tempo ou da temperatura enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura [32]. A termogravimetria e termogravimetria derivada (TG/DTG), a análise térmica diferencial (DTA) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC) são as técnicas termoanalíticas mais difundidas e empregadas para o desenvolvimento de diferentes estudos e aplicações a uma grande variedade de materiais [33].

A termogravimetria é a técnica de análise térmica em que a variação de massa da amostra (perda ou ganho) é determinada como uma função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura [32]

É importante observar que as técnicas termoanalíticas são complementares entre si no que diz respeito à avaliação do comportamento térmico dos materiais. Dentre os fenômenos físicos detectados por esta técnica podem-se destacar: desidratação, vaporização, sublimação, adsorção, dessorção e absorção. Em relação aos fenômenos

químicos pode-se destacar: quimissorção, dessolvatação, decomposição, degradação oxidativa, degradação redutiva, reações em estado sólido, etc.

Os experimentos para se avaliar as variações na massa de um material em função da temperatura são executados através de uma termobalança (Figura 13), que deve permitir o trabalho sob variadas condições experimentais.

No método termogravimétrico convencional ou dinâmico, mais comumente empregado, são registradas as curvas de massa da amostra (m) em função da temperatura (T) ou do tempo (t):

$$m = f(T \text{ ou } t)$$

Nessas curvas, os degraus em relação ao eixo de ordenadas correspondem às variações de massa sofridas pela amostra e permitem obter dados que podem ser utilizados com finalidades quantitativas.

Figura 13- Esquema representativo do sistema de termogravimetria (TG).

Na DTG, a derivada da curva de variação de massa em função do tempo, dm/dt , é dada em função do tempo (t) ou temperatura (T). Em outros casos, a derivada da variação de massa com relação à temperatura, dm/dT , é registrada como função do tempo ou da temperatura. Nestes casos, a curva resultante é a derivada primeira da curva TG, em que

uma série de picos é obtida em função das etapas de variação de massa. Um patamar horizontal na curva TG corresponde, também, a um patamar horizontal na curva DTG uma vez que $dm/dt = 0$. Um ponto de máximo na curva DTG é obtido quando a curva TG apresenta um ponto de inflexão em que a massa está sendo perdida mais rapidamente. A curva DTG, geralmente, apresenta as informações de forma visualmente mais acessível (maior resolução), além de permitir, a partir da altura do pico, a qualquer temperatura, obter a razão de Δm naquela temperatura, como também, permitir a pronta determinação da $T_{m\acute{a}x}$ (onde Δm ocorre mais rapidamente).

Dentre as principais características de uma termobalança moderna, pode-se destacar: sensibilidade, reprodutibilidade, insensibilidade às variações de temperatura ambiente, estabilidade eletro-mecânica e resposta rápida às variações de massa. Vale ainda ressaltar que nesta técnica diversos fatores relacionados com o instrumento e as características da amostra podem afetar os perfis das curvas TG/DTG e os resultados, sendo os mais freqüentes a razão de aquecimento, a natureza da atmosfera, a vazão do gás, a massa de amostra, o tamanho das partículas, a cristalinidade, a geometria, a composição do cadinho e o calor de reação envolvido no processo.

Uma abordagem mais ampla sobre as técnicas termoanalíticas envolvendo o desenvolvimento, instrumentação e aplicações encontram-se descritas por Wendlandt [32]; Giolito [34]; Brown [35]; Haines [36] e Cammenga & Epple [37]. Outras indicações sobre análise térmica poderão ser encontradas nas edições dos meses de junho, correspondentes aos anos pares, do periódico *Analytical Chemistry*. O último publicado por Vyazovkin [38] em 2002 faz menção a uma revisão geral dos mais recentes trabalhos nesta área.

II.7.3 Considerações sobre Difração de Raios X

Os raios X são produzidos a partir da colisão entre um ânodo e elétrons de um cátodo, acelerados por alta voltagem. São radiações eletromagnéticas que, por sua vez, podem ser polarizadas, refratadas e refletidas. Em difratometria utiliza-se raios X “moles” (de comprimento de onda relativamente grande) e raios X “duros” que são empregados em macrorradiografia. As radiações mais usadas em difração de raios X, são as $K\alpha$, com comprimentos de onda entre 0,56 e 2,29 Å. É indispensável uma radiação monocromática e, normalmente algumas linhas ($K\alpha$ e $K\beta$), são emitidas de forma simultânea. Portanto, há a necessidade de eliminar radiações indesejadas através de filtros [39].

A difração de raios X, através de cristais, resulta de um processo em que os raios são dispersos pelos elétrons dos átomos sem que haja mudança no comprimento de onda (dispersão coerente ou de Bragg). Um elétron de um átomo, influenciado pelos raios X, é excitado por um campo flutuante, tornando-se uma fonte de ondas eletromagnética de mesma frequência e comprimento de onda que os raios X incidentes. Deste modo, o elétron do átomo dispersa o feixe incidente combinando-se para difratar a radiação X. A intensidade da dispersão depende do número de elétrons em um átomo, todavia, como os elétrons são distribuídos em todo o seu volume, e não em um único ponto, a intensidade varia com a direção. Entretanto, em termos de geometria de difração, o átomo é considerado como uma fonte pontual de dispersão. Em um conjunto de átomos, estes difratam os raios X em duas direções. Estas correspondem ao prolongamento do feixe de raios incidentes e a reflexão pelo plano, respectivamente. Qualquer plano cristalino que corresponde a uma face (hkl) pode ser considerado e o arranjo completo seria um conjunto de planos paralelos ao primeiro. Com relação a isto, Bragg formulou a lei que deu origem a expressão matemática:

$$n \lambda = 2 d_{(hkl)} \sin \theta \quad (8)$$

Na expressão (8), λ é conhecido, pois a radiação é monocromática, θ pode ser medido no difratograma ou no filme, e n também é conhecido. Deste modo, $d_{(hkl)}$ passa a ser o valor a ser determinado.

As distâncias interplanares são características de um material do mesmo modo como o são a densidade e outras propriedades. Desse modo, um conjunto de valores de $d_{(hkl)}$ pode ser utilizado para identificar um material.

Os ângulos θ , dependem fundamentalmente das distâncias interplanares $d_{(hkl)}$ do retículo cristalino. Os valores de d , dependem das dimensões da estrutura, significando que as posições de todas as reflexões de raios X de um cristal dependem unicamente das dimensões da célula unitária. Portanto, dois materiais, tendo o mesmo tipo e as mesmas dimensões de célula unitária, produzem quase o mesmo difratograma de raios X em relação às posições de reflexões, mesmo que não tenham composição química semelhantes. Por outro lado, as intensidades relativas das várias reflexões hkl de um cristal dependem das atribuições dos diversos planos estruturais que estão relacionados com o arranjo dos átomos na célula unitária. Então a posição das reflexões e as intensidades relativas, que são dependentes, respectivamente, da célula unitária e do arranjo dos átomos (íons ou moléculas), são características da estrutura cristalina do material.

Dois métodos de difração de raios X são conhecidos: o método do monocristal e o método do pó. O método do monocristal é aplicado à determinação da estrutura cristalina. Um monocristal, quando é exposto a radiação monocromática, gera reflexões discretas de acordo com a equação de Bragg. Se o cristal girar em torno do eixo dos feixes de raios X, forma-se um cone dos raios difratados com ápex no cristal e com um ângulo igual a 2θ . Usando-se o método de pó, haverá a possibilidade de ter diversas

posições, que satisfazem a equação de Bragg, desse modo, obtém-se informações que dizem respeito a cristalinidade ou não da espécie e podem levar a verificação do isomorfismo, dentro de uma série de compostos, ou ainda na comparação dos difratogramas com padrões catalogados, permite concluir quanto a estrutura cristalina [39].

Os compostos são identificados medindo-se as distâncias interplanares e as intensidades relativas. Tais valores são comparados com difratogramas padrão ou dispostos em tabelas para a identificação dos compostos, ou quaisquer fases em geral.

II.7.3.a Considerações sobre espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS)

A técnica de SAXS analisa o espalhamento a baixos ângulos com um valor mínimo, em geral limitado pelas condições experimentais. Por isso, somente heterogeneidades da densidade eletrônica de dimensões coloidais podem ser observadas (dezenas a milhares de Å). Já as flutuações da densidade eletrônica em nível das distâncias interatômicas não se observam na região angular de interesse. A técnica de SAXS se limita ao estudo de pequenos ângulos, que correspondem a estruturas da ordem de 10–1000 Å no espaço direto e a difração de raios X a altos ângulos lida somente com estruturas de resolução atômica. O que se observa em SAXS é somente uma média da densidade eletrônica em um volume de dimensão da ordem de 10 Å. A técnica de SAXS fornece informações da estrutura numa escala grande, quando comparada com o comprimento de onda dos raios X. Experimentalmente, visualiza-se este tipo de espalhamento, quando feixes de raios X atravessam amostras constituídas por partículas coloidais de tamanho submicroscópicas, porém maior que o de átomos isolados. Este espalhamento foi primeiramente observado por Krishnamuri e Warren [40]. No caso dos raios X quem espalha, não são as partículas ou os poros, mas os elétrons que compõem a matéria e da mesma forma que as ondas visíveis, os raios X são espalhados em fase (há uma mudança de fase em π radianos) na direção paralela do feixe incidente

(espalhamento frontal) com a defasagem aumentando à medida que o ângulo cresce. A técnica de SAXS pode dar informações estruturais somente para partículas que se encontram dentro de certos limites, se a partícula é grande demais, o espalhamento fica limitado a ângulos muito pequenos, às vezes inacessíveis experimentalmente e se for pequeno demais, da ordem do comprimento de onda, o espalhamento se produz a altos ângulos.

II.7.4 Considerações sobre porosimetria de mercúrio

A técnica da porosimetria de Hg° foi desenvolvida para determinar a distribuição de tamanhos dos macroporos; contudo, com os instrumentos modernos também é possível obter a distribuição de mesoporos.

Uma vez que o ângulo de contato do Hg° θ_p é de cerca de 140° [26] (portanto o mercúrio não molha o sólido) é necessário aplicar um excesso de pressão ΔP para forçar a penetração do líquido nos poros. Considerando um poro cilíndrico de raio r_p , pode-se igualar a força aplicada e a força devido a tensão superficial(σ):

$$\pi r_p^2 \Delta P = -2 \pi r_p \sigma \cos \theta_p \quad (9)$$

$$r_p = (-2 \sigma \cos \theta) / \Delta P \quad (10)$$

Substituindo-se os valores de tensão superficial (0,480 N m⁻¹) e do ângulo de contato 140° no caso do mercúrio temos:

$$r_p = 0,735 / \Delta P \quad (11)$$

Com ΔP em N m⁻² (ou Pa) vem r_p em metros.

O método consiste em se medir o volume de mercúrio que penetra no sólido em função da pressão hidrostática aplicada. Para cada valor de pressão, ΔP_i , o mercúrio penetra em todos os poros de raio superior a r_{pi} , obtido pela equação 11. A medida que se

aumenta sucessivamente a pressão registra-se os acréscimos de volume de mercúrio que penetra nos poros de raio cada vez menor, até o limite de pressão do equipamento.

II.7.5 Caracterização da fase metálica

A dispersão metálica (D_m) define-se como a razão entre o n° de átomos de metal expostos a superfície e o n° total de átomos existentes no catalisador (12).

$$D_m = (n_m^a \cdot n M) / Y \quad (12)$$

onde, n_m^a é a capacidade da monocamada (mol g^{-1}), n é o número de átomos metálicos por molécula adsorvida e Y é a Fração ponderal do metal no catalisador.

A técnica mais usual para a determinação da área específica de um metal depositado em um determinado suporte é a quimissorção, que consiste na adsorção seletiva de um gás com a formação de uma monocamada da espécie quimisorvida, conduzindo a uma relação simples entre o n° de moléculas adsorvidas e o n° de átomos metálicos. Conhecendo-se a estequiometria da reação de quimissorção, calcula-se a área específica de um metal depositado em um determinado suporte conforme a equação 13

$$S_m = \frac{n_m^a \cdot n N}{n_s} \quad (13)$$

A medida da quantidade de gás quimisorvido pode ser obtida por diferentes métodos: ponderal, volumétrico ou cromatográfico[26].

Os gases mais usuais são o H_2 , o O_2 e o CO .

II.8 Referências Bibliográficas

- 1-DMITRI, A.B.; PAUKSHTIS, E.A.; YURI, N.N.; BLAIR, S.B. Transient response and studies of ethylene oxide reactions on silver catalysts and supports. **Appl. Catal., A**, Amsterdam, v.123, p.301-322, 1995.

- 2-KANO, H.; NISHIMURA, T.; AYAME, A. Supported silver catalysts for the oxidation of ethylene: effects of thermal-treatment of alumina as catalyst support. **J. Catal.**, Orlando, v.57, n.3, p.372-379, 1979.
- 3-MAO, C.-F.; VANNICE, M.A. High surface area α -aluminas II. Adsorption of oxygen, ethylene, carbon dioxide and carbon monoxide on silver dispersed on HSAA α -alumina, **Appl. Catal.**, A, Amsterdam, v.122, p.41-59, 1995.
- 4-JUNG, K.-H.; CHUNG, K.-H.; KIM, M.-Y.; KIM J.-H.; SEO, G. IR study of secondary reaction of ethylene oxide over silver catalyst supported on mesoporous material. **Korean J. Chem. Eng.**, Seoul, v.16, n.3, p.396-400, 1999.
- 5-BUKHTIYAROV, V.I.; CARLEY, A.F.; DOLLARD L.A.; ROBERTS, M.W. XPS study of oxygen adsorption on supported silver: effect of particle size. **Surf. Sci.**, Amsterdam, v.381, p.605-608, 1997.
- 6-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 template. **J. Am. Chem. Soc.**, Columbus, v.114, p.10834-10843, 1992.
- 7-SING, K.S.W.; EVERETT, D.H.; HANL, R.A.W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R.A.; ROUQUEIROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure Appl. Chem.**, Research Triangle Park, v.57, n.4, p.603-619, 1985.
- 8-LAWRENSE, M.J. Surfactant systems: their use in drug delivery. **Chem. Soc. Rev.**, Letchworth, v.1, p.417-424, 1994.
- 9-BECK, J.S.; VARTULI, J.C.; KENNEDY, G.J.; KRESGE, C.T.; ROTH, W.J.; SCHRAMM, S.E. Molecular or supramolecular templating: defining the role of surfactant chemistry in the formation of microporous and mesoporous sieves. **Chem. Mater.**, Columbus, v.6, p.1816-1821, 1994.

- 10-MYERS, D. **Surfactant science and technology**. 2.ed. New York: VCH, 1992. 333p.
Myers, Drew, 1992.
- 11-VARTULI, J.C.; KRESGE, C.T.; KRESGE, C.T.; ROTH, W.J.; LEONOWICZ, M.E.; McCULLEN, S.B.; HELLRING, S.D.; BECK, J.S.; SCHLENKER, J.L.; OLSON, D.H.; SHEPPARD, E.W. Effects of surfactant/silica molar ratios on the formation of mesoporous molecular and mechanistic implications. **Chem. Mater.**, Columbus, v.6, p.2317-2326, 1994.
- 12-TANEV, P.T.; PINNAVAIA, T.J. A neutral templating route to mesoporous molecular sieves. **Science**, Washington, v.267, p.865-867, 1995.
- 13-CIESLA, U.; SCHÜLTH, F. Ordered mesoporous materials. **Microporous Mesoporous Mater.**, Amsterdam, v.27, p.131-149, 1999.
- 14-VARTULLI, J.C.; KRESGE, C.T.; ROTH, W.J.; MCCULLEN, S.B.; BECK, J.S.; SCHMITT, K.D.; LEONOWICS, M.E.; LUTNER, J.D.; SHEPPARD, E.W. Designed synthesis of mesopore molecular-sieve systems using surfactant directing agents. In: NATIONAL MEETING DIVISION OF PETROLEUM CHEMISTRY, 209, Anaheim, 1995. **Proceedings**. Washington: ACS, 1995. p.21.
- 15 Øye, G.; SJÖBLOM, J.; STÖCKER, M. synthesis, characterization and potential applications of new materials in the mesoporous range **Advances in colloid and interface science**, Amsterdam, v.89-90, p.439-466, 2001.
- 16-PIEROTTI, L.; ROUQUÉROL, R.A.; SIEMIENIEWSKA, J. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to determination of surface area and porosity. **Pure Appl. Chem.**, Research Triangle Park, v.57, n.4, p.603-619, 1985.
- 17-BRANTON, P.J.; HALL, P.G.; SING, K.S.W. Physisorption of nitrogen and oxygen by mcm-41, a model mesoporous adsorbent. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, Cambridge, v.16, p.1257-1258, 1993.

- 18-BULUSHEV, D.A.; PAUKSHTIS, E.A.; NOGIN, Y.N.; BALZHINIMAEV, B.S. Transient response and infrared studies of ethylene-oxide reactions on silver catalysts and supports. **Appl. Catal., A**, Amsterdam, v.123, n.2, p.301-322, 1995.
- 19-BARTEAU, M.A.; MADIX, R.J.; KING, D.A.; WOODRUFF, D.P., eds. **The chemical physics of solid surfaces and heterogeneous catalysis**. Amsterdam: Elsevier, 1982. v.4.
- 20-NAKATSUJI, H.; HU, Z.M.; NAKAI, H. Theoretical studies on the catalytic activity of Ag surface for the oxidation of olefins. **Int. J. Quantum Chem.**, New York, v.65, p.839-855, 1997.
- 21-NAKATSUJI, H.; NAKAI, H.; IKEDA, K.; YAMAMOTO, Y. Mechanism of the partial oxidation of ethylene on an Ag surface: dipped adcluster model study. **Surf. Sci.**, Amsterdam, v.384, p.315-333, 1997.
- 22-BHASIN, M.M. Importance of surface science and fundamental studies in heterogeneous catalysis. **Catal. Lett.**, New York, v.59, p.1-7, 1999.
- 23-AVDEEV, V.I.; BORONIN, A.I.; KOSCHEEV, S.V.; ZHIDOMIROV, G.M. Quasimolecular stable forms of oxygen on silver surface. Theoretical analysis by the density functional theory method. **J. Mol. Catal. A: Chem.**, Amsterdam, v.154, n.1/2, p.257-270, 2000.
- 24-KOBAYASHI, H.; NASHIRO, K.; IWAKURA, T. Density functional study of ethylene oxidation on Ag(111) surface. Mechanism of ethylene-oxide formation and complete oxidation with influence of subsurface oxygen. **Internet Electronic J. Mol. Des.**, v.1, p.620-635, 2002. Disponível em: <http://www.biochempress.com>. Acesso em: 29 maio 2003.
- 25-CAMPBELL, C.T. Atomic and molecular-oxygen adsorption on Ag(111). **Surf. Sci.**, Amsterdam, v.157, n.1, p.43-60, 1985.

- 26-FIGUEIREDO, J.L.; RIBEIRO, F.R. **Catálise heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989. p.119-128.
- 27-CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. São Paulo: Moderna, EDUSP, 1981. p.91-96.
Ciola, Remolo *Título* Fundamentos da catalise /Remolo Ciola. *Imprensa* São Paulo : Ed Moderna : EDUSP, 1981. *Descr Fis* 377 p.
- 28-SMART, L.E.; MOORE, E.A. **Solid state chemistry**. 2.ed. London: Chapman & Hall, 1995. p.211.
Smart, Lesley *Título* Solid state chemistry /Lesley Smart, Elaine Moore. *Edição* 2. ed. *Imprensa* London : Chapman and Hall, 1995. *Descr Fis* 379 p.
- 29-SCHWARZ, J.A. Simultaneous determination of Lewis and Bronsted site densities on silica alumina using infrared techniques. **Journal of Vacuum Science & Technology.**, New York, v.12, n.1, p.321-323, 1975.
- 30-ARAUJO, A.S.; FERNANDES Jr.; V.J.; VERISSIMO, S.A. Acid properties of SiMCM-41 mesoporous molecular sieve. **J. Therm. Anal. Calorim.**, Dordrecht, v.59, n.3, p.649-655, 2000.
- 31-KOSSLICK, H.; LISCHKE, G.; PARLITZ, B.; STOREK, W.; FRICKE, R. Acidity and active sites of Al-MCM-41. **Appl. Catal., A**, Amsterdam, v.184, N.1, p.49-60, 1999.
- 32-WENDLANDT, W.W. **Thermal analysis**. 3.ed. New York: Wiley, 1986. 814p. (Chemical analysis, 0069-2883, v.19).
- 33-OZAWA, T. Thermal analysis: review and prospect. **Thermochim. Acta**, Amsterdam, v.355, p.35-42, 2000.
- 34-GIOLITO, I. **REVISTA DE QUÍMICA INDUSTRIAL**, V.663, P.12, 1988

35-BROWN, M.E. **INTRODUCTION TO THERMAL ANALYSIS TECHNIQUES AND APPLICATIONS.** Chaman and Hall, London, 1988.

36-HAINES, P. J. **THERMAL METHODS OF ANALYSIS PRINCIPLES, APPLICATIONS AND PROBLEMS** Glasgoow Blackie Academic & Professional, 1995.

37-CAMMENGA, H.K.; EPPLER, M. *Angew Chem. Int. Ed. Engl.*, v.34(11), p.1171-1187, 1995.

38-VYAZOVKIN, S., **Thermal Analysis**, *Analytical Chemistry*, Washinton, v.74 (12), p.2749-2762, 2002.

39-WILLARD, H.H.; MERRIT, L.L.; DEAN, J.A. **Análise instrumental.** 2.ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1979. p.301-351.

40-GUINIER, A.; FOURNET, G. **Small-angle scattering of X rays.** New York: John Wiley, 1955. 268p.

CAPÍTULO III

Parte Experimental

Neste capítulo é descrito os materiais e métodos utilizados na síntese e na caracterização dos silicatos mesoestruturados, dos aluminosilicatos mesoestruturados, dos suportes e dos catalisadores sintetizados.

III Parte Experimental

III.1 Matérias primas

Na preparação dos silicatos e aluminosilicatos mesoestruturados, dos suportes e na impregnação dos suportes para a geração dos catalisadores foram utilizados as matérias primas e os reagentes listados na Tabela 2, quanto a aplicação, procedência e pureza.

III.2 Síntese dos materiais mesoporosos

Foram sintetizados os materiais mesoporosos segundo procedimento descrito na literatura [1,2] com algumas modificações. Foram empregadas três rotas distintas de preparação; a relação molar das espécies silicato mesoporoso (MCM-41) e aluminosilicato mesoporoso (Al-MCM-41) estão descritas na Tabela 3.

Os materiais mesoporosos referente à rota 1 e 2 foram sintetizados empregando o tratamento hidrotérmico a pressão autógena [1,2] e o material mesoporoso referente a rota 3 foi preparado a temperatura ambiente [3].

As amostras foram identificadas segundo a ordem seqüencial de preparação, isto é: preparação nº 6 gera a amostra P6, preparação nº 7 gera a amostra P7 e assim sucessivamente. Os Fluxogramas 1, 2 e 3 ilustram as etapas gerais empregadas em cada rota sintética.

III.2.1. Procedimento de calcinação das amostras de MCM-41 e Al-MCM-41

As calcinações das amostras dos silicatos e aluminosilicatos mesoestruturados foram realizadas segundo o programa de aquecimento em um forno do tipo mufla que permite um controle de temperatura conforme descrito na Tabela 4.

Tabela 2- Matérias primas/ reagentes, aplicação, procedência e pureza.

Matéria Prima/Reagentes	Aplicação	Procedência	Pureza (% m)
Cloreto de Alumínio P.A.	Fonte de Alumínio	Merck	98
Sulfato de Alumínio P.A.	Fonte de Alumínio	Riedel de Haën Ag.	98
Silicato de Sódio P.A. ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$)	Fonte de Silício	Carlo Erba	81 (Na_2SiO_3)
Tetraetil Ortosilicato (TEOS) P.A.	Fonte de Silício	Aldrich Chemical Co.	99
Brometo de Cetil Trimetil Amônio (CTMABr) P.A.	Agente surfactante	Aldrich Chemical Inc.	98
Hidróxido de Amônio P.A.	mineralizador	Merck	28-30
Etileno Diamina (EDA) P.A.	Agente complexante	Carlo Erba	98
Monoetileno amina (MEA) P.A.	Agente Complexante	Carlo Erba	98
Nitrato de Prata P.A.	Fonte de prata	Merck	99,8
Ácido Nítrico P.A.	Reagente	Merck	65
Sulfato Férrico Amoniacal P.A.	Regente	Merck	98
Tiocianato de Potássio P.A.	Reagente	Merck	98
n-Butilamina P.A.	Reagente	Merck	99,5
α -Alumina P.A.	Suporte	Riedel de Haën Ag.	99,7

Tabela 3- Descrição da rota de preparação dos materiais mesoestruturados e da relação molar dos reagentes empregados.

Rota nº	Fluxograma	Material Mesoestruturado	Relação Molar
1	1	Al-MCM-41	$0,05\text{Al}_2\text{O}_3:0,56\text{Na}_2\text{O}:1\text{SiO}_2:0,15\text{NH}_4\text{OH}:0,47\text{CTMABr}:80\text{H}_2\text{O}$
2	2	MCM-41	$0,56\text{Na}_2\text{O}:1\text{SiO}_2:0,15\text{NH}_4\text{OH}:0,47\text{CTMABr}:80\text{H}_2\text{O}$
3	3	Al-MCM41	$0,05\text{Al}_2\text{O}_3:1\text{SiO}_2:38,5\text{NH}_4\text{OH}:0,12\text{CTMABr}:430\text{H}_2\text{O}$

Fluxograma 1 da síntese do Al-MCM-41 (RM=20) em presença de CTMABr amostras P6, P7, P8, P9
 (RM = Relação Molar Si/Al)

Fluxograma 2 da síntese do MCM-41 em presença de CTMABr amostras P10 e P11
(RM = Relação Molar Si/Al)

Fluxograma 3 da síntese do Al-MCM-41 (RM=20) em presença CTMABr
Amostra P12 (Temperatura ambiente)
 (RM = Relação Molar Si/Al)

Tabela 4 -Programa de aquecimento utilizado para calcinação dos materiais
Al-MCM-41 e MCM-41

T _{inicial} (K)	T _{final} (K)	β (°K min ⁻¹)	t _{isoterma} (min)	Vazão de N ₂ (mL min ⁻¹)	Vazão de ar (mL min ⁻¹)
298	813	4	60	3000	0
813	813	0	120	0	3000
813	298	0	0	0	3000

β = Razão de aquecimento

III.3 Síntese dos suportes catalíticos

Os suportes catalíticos empregados estão identificados conforme descrito na Tabela 5, sendo que os suportes B7 e B12 foram obtidos por mistura mecânica.

Tabela 5- Identificação dos suportes

Suporte	Descrição
A11	MCM41; [Fluxograma 2]; Preparação P11
B7	Mistura física de α -Alumina (85% m) e Al-MCM-41 (15% m); [Fluxograma 1]; Preparação P7
B12	Mistura física de α -Alumina (85% m) e Al-MCM-41 (15% m); [Fluxograma 3]; Preparação P12
C7	MCM41; [Fluxograma 1]; Preparação P7

III.4 Síntese dos catalisadores

III.4.1 Preparação das soluções de complexo de prata para a impregnação

Baseado no procedimento sugerido por Kishimoto [4] foram preparadas três soluções (no presente trabalho estas foram identificadas como AG1, AG2 e AG3) para a impregnação da prata nos suportes, que devido a diferença de volume de poros foram preparadas com concentrações diferentes.

O procedimento de preparação das soluções de prata para impregnação consistiu em se determinar inicialmente o volume de poros do suporte. A partir deste volume e ainda com base na massa de suporte que se pretendia impregnar, calculou-se a concentração da solução de AgNO_3 de modo a se obter, após a eliminação do solvente, o teor de Ag desejado no catalisador. Determinado o teor de prata, procedeu-se a dissolução do AgNO_3 . O sistema foi acondicionado em um banho de água e gelo, mantido a temperatura de 273 K, para adição da amina e formação do complexo de Ag

com monoetilenoamina (MEA) ou dietilenoamina (DEA). A adição do reagente foi feita sob agitação magnética e sempre mantendo a temperatura da solução inferior a 278 K. Após o término da adição da amina a solução foi filtrada e mantida sob refrigeração a 273-278 K, pois o complexo é instável a temperatura ambiente. As massas e volumes utilizados para a preparação das soluções AG1, AG2 e AG3 estão listados na Tabela 6.

Tabela 6- Massas de AgNO₃, MEA, DEA, teor de prata e densidade das soluções

Solução	Massa(g) AgNO ₃		Massa (g) de MEA ^A ou EDA ^B	Massa (g) H ₂ O	Teor(%) Ag		Densidade Solução (g ml ⁻¹)
	Calc.	Exp.			Calc.	Exp. ^C	
AG1	6,7	6,78	10 ^B	9	16,7	12,6 ^C	1,174
AG2	10,4	10,4	10 ^B	9	22,5	24,8 ^C	1,279
AG3	23,5	23,5	18 ^A	15	26,4	-	1,483

(^C) = determinado pelo método Volhard.; (^A) Utilização de MEA e (^B) = Utilização de EDA; Calç.= calculado e Exp= experimental

III.4.2 Codificação dos Catalisadores

Os catalisadores foram obtidos pela impregnação sem interação, método de impregnação seca, onde o volume da solução de dissolução da fase ativa é igual ao volume de poros do suporte utilizado. A Tabela 7 lista as variações realizadas na preparação dos catalisadores bem como a codificação final dos mesmos.

Após a impregnação os catalisadores foram submetidos ao tratamento térmico para a redução da prata e eliminação do excesso da amina.

Tabela 7- Variações realizadas nas preparações dos catalisadores.

Catalisador Código	Suporte	Sol. Complexo de Ag	Fonte de Si	Fonte de Al
A11-AG1	A11	AG1	Na ₂ SiO ₃	-
B7-AG2	15/85 m/m B7 e α-Al ₂ O ₃	AG2	Na ₂ SiO ₃	AlCl ₃
B12-AG3	15/85 m/m B12 e α-Al ₂ O ₃ B12	AG3	TEOS(*)	Al ₂ (SO ₄) ₃
C7-AG1	C7	AG1	Na ₂ SiO ₃	AlCl ₃

(*) = Tetraetilortosilicato; Sol.=solução

III.5 Tratamento térmico das amostras de catalisadores

O tratamento térmico das amostras de catalisadores foi, inicialmente, realizado conforme descrito por Kishimoto [4], com algumas modificações, porém foi necessário a execução de ensaios de termogravimetria para avaliar esse processo térmico. As curvas TG/DTG foram obtidas a partir da termobalança modelo TGA51 (Shimadzu) desde a temperatura ambiente até 950 K, sob atmosfera dinâmica de N₂ (50 mL min⁻¹), razão de aquecimento 10 K min⁻¹ e empregando massas de amostra de aproximadamente 11 mg em cadinho de Pt. Após estes ensaios definiu-se o programa de calcinação apresentado na Tabela 8.

Tabela 8 - Programa de aquecimento para eliminação da amina e redução da prata.

T _{inicial} (K)	Pressão	T _{final} (K)	β (K min ⁻¹)	Atmosfera gasosa 3000 (mL min ⁻¹)	t _{isoterma} (min)
298	Reduzida	363	1	_*_*_*	180
363	Reduzida	393	2	_*_*_*	120
393	Reduzida	298	0	_*_*_*	0
298	ambiente	813	4	N ₂	60
813	ambiente	813	0	ar sintético	120
813	ambiente	298	0	ar sintético	0

β = Razão de Aquecimento

III.6 Técnicas e métodos de caracterização dos suportes e catalisadores

III.6.1 Técnicas de caracterizações empregadas para os suportes e catalisadores

Os suportes foram caracterizados a partir da: i) Determinação das isotermas de adsorção de N₂; ii) Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS); iii) Determinação da acidez; iv) Porosimetria de Hg. Os catalisadores foram caracterizados empregando, além das técnicas citadas acima, as seguintes: i) Difração de raios X; ii) Determinação

do teor de prata; iii) Adsorção de O₂; iv) Determinação da área superficial do material suportado; v) % de dispersão.

III.6.2. Métodos de caracterização

III.6.2.a Determinação das isotermas de adsorção de N₂

As isotermas de adsorção de N₂ foram obtidas a partir do equipamento modelo TriStar 3000 v.4.00 (Micromeritics) empregando 20 a 400 mg da amostra, previamente tratadas a 473 K sob pressão reduzida (degaseificação) entre 70-90 mTorr. As medidas de adsorção/dessorção foram obtidas conforme os pontos listados na Tabela 9

III.6.2.b Difração de raios X

Os difratogramas de raios X, pelo método do pó, das amostras dos catalisadores sintetizados e comercial foram obtidos utilizando o equipamento MPD 1880 (Philips) equipado com tubo de cobre, varredura contínua com ângulo inicial de 10° e final de 75° tamanho do passo de 0,02°, kV/mA tubo = 40-40. Para a identificação foram utilizadas as fichas com as listas de d (hkl) e I (hkl) da prata, α -Al₂O₃, sílica, césio, rênio, etc.

III.6.2.c Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) dos materiais mesoporosos, suportes, catalisadores sintetizados e comercial

Os experimentos de espalhamento de raios X a baixo ângulo foram obtidos em um gerador de raios X de anodo rotatório da marca Rigaku, operando a 50kW, 200mA e utilizando uma radiação monocromática CuK α (λ = 0,15418 nm). As distâncias interplanares foram calculadas a partir da posição de máximo dos picos de difração. A faixa de vetores de onda utilizada foi $0,008\text{\AA}^{-1} < q < 35\text{\AA}^{-1}$. Foi empregado um caminho com pressão reduzida entre a amostra e o detector, a detecção foi feita por 1 h em um detector de placa de imagem (*image plate*) para registrar o vetor de espalhamento

$(4\pi\sin\theta)/\lambda$, sendo q metade do ângulo de espalhamento. A geometria da linha e o foco do sistema foram obtidos por colimação em fenda. O espalhamento do suporte da amostra foi subtraído da medida de intensidade total. As amostras foram acondicionadas dentro de um tubo de quartzo de 1,5 mm de espessura.

Tabela 9 - Pontos de pressão relativa e pressão em mmHg^o para obtenção da adsorção/dessorção de N₂ e geração da isoterma.

Pressão Relativa	Pressão (mmHg)	Pressão Relativa	Pressão (mmHg)
0.052323185	36.95024	0.981223327	692.76404
0.109576764	77.38133	0.983393193	694.29028
0.138239709	97.62183	0.986476102	696.46112
0.149511979	105.58163	0.986450776	696.44037
0.200442396	141.54625	0.989156732	698.34503
0.221361510	156.31804	0.990315382	699.16016
0.241781200	170.73633	0.991397444	699.92120
0.251746750	177.77287	0.990533823	699.30573
0.298361217	210.68916	0.989471672	698.55298
0.350207170	247.29839	0.986807258	696.66907
0.398630628	281.49139	0.982142237	693.36707
0.448387318	316.62427	0.977600733	690.15234
0.498343045	351.89856	0.977528163	690.09827
0.548228480	387.12292	0.972030422	686.20575
0.597751685	422.08948	0.964825874	681.11127
0.648745358	458.09567	0.954876036	674.07892
0.697951957	492.83765	0.941198789	664.41821
0.737697620	520.90070	0.925290595	653.18549
0.768367781	542.55518	0.900136833	635.42358
0.798484557	563.81873	0.873423764	616.56378
0.818863473	578.20374	0.842955330	595.05072
0.838826949	592.29761	0.821373039	579.81317
0.858666981	606.30420	0.801045420	565.46143
0.874042710	617.15845	0.780900245	551.23859
0.889045350	627.74658	0.770814681	544.11469
0.903808871	638.16833	0.741354754	523.31689
0.914149293	645.46692	0.702091248	495.59903
0.924254159	652.59912	0.652022421	460.25406
0.931989329	658.05536	0.601719999	424.74274
0.939326140	663.23297	0.551932929	389.59738
0.946026874	667.96143	0.501856733	354.24823
0.952142561	672.27399	0.450236237	317.80536
0.957946282	676.36621	0.401699671	283.54166
0.963039263	679.95935	0.347579457	245.33963
0.966958191	682.72070	0.284478543	200.79973
0.970464921	685.19098	0.251449241	177.48593
0.973172552	687.09985	0.240142916	169.50534
0.975972579	689.07111	0.201027409	141.89558
0.978670615	690.96747	0.144042154	101.67243

III.6.2.d Determinação da acidez dos materiais sintetizados, suportes, catalisadores preparados e comercial.

As propriedades ácidas dos materiais sintetizados, dos suportes, catalisadores preparados e comercial foram determinadas por TG/DTG usando-se n-butilamina como molécula sonda que foi previamente adsorvida aos materiais empregando um forno convencional conforme ilustrado na Figura 14.

Para um frasco lavador de gases, imerso em um banho de água mantido a 273 K, foram transferidos aproximadamente 20 mL de n-butilamina. Ao sistema provido de duas linhas de N₂, que permite manter uma vazão gasosa de 50 mL min⁻¹, foi utilizado uma válvula de 3 vias para proceder a mudança no sentido da vazão de nitrogênio, passando ou não pelo frasco lavador de gases contendo a n-butilamina.

Figura 14- Esquema da aparelhagem de adsorção da molécula sonda.

O procedimento de adsorção consistiu em se pesar aproximadamente 50 mg de amostra em uma navícula de porcelana, transferi-la para o forno, dotado de controle de temperatura e fazendo passar N_2 pela válvula de 3 vias, de modo que o mesmo fosse direcionado diretamente para o forno. A amostra calcinada foi aquecida até 573 K, a uma razão de aquecimento de 30 K min^{-1} e mantida nesta temperatura por 5 minutos. Esta operação permitiu remover as substâncias fisicamente adsorvidas na amostra. Em seguida a temperatura foi reduzida até 363 K. Nesta temperatura, pela atuação na válvula de 3 vias, a vazão de N_2 foi direcionada ao frasco lavador contendo a n-butilamina para que houvesse o arraste de vapores da base para o interior do forno contendo a amostra. Nestas condições a n-butilamina reagiu com os centros ácidos dos catalisador. Promoveu-se a adsorção pelo intervalo de 1 hora. Após esse período, interrompeu-se a passagem de N_2 pelo frasco lavador contendo a base, deixando-o liberado para passar diretamente pelo forno durante um período de 30 minutos. Esta operação teve por objetivo dessorver os vapores de n-butilamina fisicamente adsorvidos na amostra. Após este tratamento fez-se a dessorção da n-butilamina adsorvida nos centros ácidos a partir da termogravimetria.

As curvas TG/DTG foram obtidas mediante a utilização das termobalanças TGA-50 ou TGA-51 (Shimadzu) [4] na faixa de temperatura de 293 a 973 K, sob atmosfera dinâmica de N_2 (50 mL min^{-1}), massa de amostra de aproximadamente 2 mg (TGA-50) e 20 a 40 mg (TGA-51), em cadinho de Pt e razão de aquecimento 5 ou 10 K min^{-1} .

Os sítios ácidos totais foram determinados quantitativamente em mmol de n-butilamina por grama de amostra pela utilização da equação (14):

$$A_T = \frac{m_{bd}}{M_b m_a} \times 100 \quad (14)$$

onde, A_T corresponde aos centros ácidos totais ($\text{mmol n-butilamina g}^{-1}$), m_{bd} é a massa de n-butilamina dessorvida, M_b é a massa molar de n-butilamina e m_a é a massa da amostra.

III.6.2.e Determinação da adsorção de O₂

A determinação da adsorção de oxigênio pelos catalisadores sintetizados foi realizada por termogravimetria.

As curvas TG/DTG foram obtidas mediante a utilização da termobalança TGA-51 (Shimadzu) [4] na faixa de temperatura de 293 a 503 K, sob atmosferas dinâmicas de ar sintético (100 mL min⁻¹), massa de amostra entre 20 e 40 mg, em cadinho de Pt e razão de aquecimento 10 K min⁻¹. A amostra foi mantida a 503 K por um período de 60 a 140 minutos para adsorção de O₂. A adsorção de O₂ (Ad_{O₂}) sobre a amostra foi calculada em função do ganho de massa indicado nas curvas TG/DTG (mmol O₂ g⁻¹).

As curvas TG também foram obtidas mediante a termobalança TG8110 acoplado ao *Thermal Analysis Station* TAS 100 (Rigaku) [7] na faixa de temperatura de 293 a 503 K, empregando os parâmetros (vazão de gases, razão de aquecimento e tempo de isoterma) listadas na Tabela 10 e cadinho de Pt contendo entre 20 e 40 mg de amostra para a determinação de área específica do material suportado (S_M) e % dispersão do metal (%DM) por TG/DTG.

Tabela 10 - Programa de aquecimento e controle de vazões para determinação de adsorção de O₂, S_M, % DM, por TG/DTG.

β (K min ⁻¹)	Intervalo de T (K)	t _{isoterma} (min.)	H ₂ (mL min ⁻¹)	N ₂ (mL min ⁻¹)	ar sintético (mL min ⁻¹)
10	293-493	60	100	0	0
1	493-503	30	0	100	0
0	503	60	0	0	100

β = Razão de aquecimento

III.6.2.f Determinação da área específica do metal suportado e % dispersão do metal .

As curvas TG/DTG foram obtidas mediante a termobalança TG8110 acoplado ao Thermal Analysis Station TAS 100 (Rigaku) [7] na faixa de temperatura de 293 a 503 K, segundo as vazões de gases reacionais, razões de aquecimento e isotermas descritas na Tabela 10, foi utilizada massa de amostra entre 20 a 40 mg, em cadinho de platina. $\overline{S}_m$, DM, ϕ_p , foram determinados segundo as equações 15,16 e 17:

$$S_m = \frac{n_m^a \cdot n \cdot N}{n_s} \quad (15)$$

onde n é o número de átomos metálicos por molécula adsorvida, n_m^a é a quantidade adsorvida (mol g⁻¹ catalisador) correspondente a formação da monocamada, n_s é o número de átomos na superfície por unidade de área (1,31 x 10¹⁹), N é o n° de Avogadro e S_m é a área específica do metal (m² g⁻¹ catalisador).

$$\%DM = \frac{n_m^a \cdot n \cdot M}{Y} \quad (16)$$

onde M é a massa molar, Y é a fração ponderal de metal na amostra e DM é a dispersão do metal.

III.7 Referências Bibliográficas

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

- 2-SING, K.S.W.; EVERETT, D.H.; HAUL, R.A.W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R.A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Recommendations for the characterization of porous solids. **Pure Appl. Chem.**, Research Triangle Park, v.57, p.603-619, 1985.
- 3-CAI, Q.; LIN, W.Y.; XIAO, F.S.; PANG, W.Q.; CHEN, X.H.; BZOU, B.S. The preparation of highly ordered mcm-41 with extremely low surfactant concentration. **Microporous Mesoporous Mat.**, Amsterdam, v.32, p.1-2, 1999.
- 4-KISHIMOTO, N. **Silver catalyst for production of ethylene oxide and method from manufacturing thereof**. US. Pat. 4769358, 6 set.1988.
- 5-SHIMADZU CORPORATION. **Termogravimetric analyser Tga-51**, Tokio [Manual de Instruções].
- 6-SHIMADZU CORPORATION. **Termogravimetric analyser Tga-50**, Tokio [Manual de Instruções].
- 7-WENDLANDT, W.W. **Thermal analysis**. 3 ed. New York: Wiley, 1985.
- 8-RIGAKU CORPORATION. **Termogravimetric analyser Tg8110 thermal analysis Station Tas 100**, Tokio [Manual de Instruções].
- 9-ZAO, X.S.; LU, G.Q.; WHITTAKER, A.K.; MILLAR, G.J.; ZHU, H.Y. Comprehensive study of surface chemistry of MCM-41 using Si-29 CP/MAS NMR, FTIR, pyridine-TPD, and TGA. **J. Phys. Chem.**, Washington, v.101, pg.6525-6531, 1997

CAPÍTULO IV

Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos na caracterização do silicato mesoestruturado, dos aluminosilicatos mesoestruturados, dos suportes e catalisadores. A partir da comparação com os resultados da caracterização de um catalisador comercial foi realizada a avaliação da provável atividade dos catalisadores preparados.

IV. Resultados e discussão

IV.1 Considerações Gerais

A caracterização físico-química dos suportes e catalisadores é fundamental para prever propriedades como atividade, seletividade e estabilidade, para isso deve-se avaliar:

- i) Composição Química
- ii) Natureza e estrutura dos seus compostos
- iii) Propriedades Texturais

A textura de um catalisador (definida pela geometria dos espaços vazios nos seus grãos), determina sua porosidade, e exige a determinação da (o):

- i) Área específica (S);
- ii) Volume específico de poros (Vp);
- iii) Porosidade (E);
- iv) Determinação do volume de poros.

Em se tratando de catalisadores suportados é interessante caracterizar a fase ativa com a determinação de sua área específica, distribuição e tamanho das partículas.

Conforme descrito no capítulo anterior, a parte inicial do trabalho, envolveu a obtenção dos suportes. Durante a etapa de síntese vários parâmetros foram testados (fonte de sílica, fonte de alumínio, relação molar Si/Al, temperatura para obtenção dos materiais mesoestruturados, etc. Após alguns ensaios de caracterização foi possível definir como suportes catalíticos os seguintes materiais: MCM-41; Al-MCM-41 e a composição 15/85 m/m de Al-MCM-41/ α -Al₂O₃.

A etapa seguinte consistiu na otimização da impregnação da Ag aos suportes. Para isso foram empregados os complexo de monoetilenoamina e dietilenoamina. O procedimento seguinte foi o tratamento térmico para eliminação da amina e redução da Ag. Esse tratamento deve ser realizado de forma controlada para evitar problemas de

aquecimento localizado que pode gerar cristais de tamanhos indesejáveis ou ainda provocar sinterização do catalisador. Inicialmente foi adotado o procedimento descrito por Kishimoto [1], que recomenda o aquecimento do material em duas etapas até 393 K. Porém, a obtenção das curvas TG/DTG de amostras isoladas nessas condições revelaram que a calcinação foi incompleta. As Figuras 15 e 16 mostram, respectivamente, as curvas TG/DTG da amostra de suporte impregnada com complexo de Ag e da amostra calcinada segundo o procedimento de Kishimoto [1]. As curvas TG/DTG Figura 15 revelam que a decomposição da solução impregnante ocorre em três etapas bem definidas e a completa eliminação da amina só ocorre em temperaturas superiores a 800 K. As curvas TG/DTG, Figura 16, da amostra previamente calcinada a 393 K indicam a presença de amina, fato pelo qual o procedimento de Kishimoto [1] foi alterado. Todas as amostras foram calcinadas promovendo-se o aquecimento a 4 K min^{-1} da temperatura ambiente até 813 K sob atmosfera dinâmica de N_2 (3000 mL min^{-1}), mantendo-se uma isoterma de uma hora. Após este período, o gás foi trocado para ar sintético (3000 mL min^{-1}), e foi mantida uma isoterma de duas horas. Nestas condições não ocorre o aquecimento localizado na amostra devido a exotermia da reação (atmosfera inerte e baixa razão de aquecimento) e parte da matéria orgânica, que é convertida em material carbonáceo, é completamente eliminada, sob atmosfera de ar sintético, na última etapa do processo térmico.

Após vários testes de preparação, apenas os catalisadores A11AG1, B7AG2, B12AG3 e C7AG1 foram completamente caracterizados e os resultados comparados com aqueles obtidos para uma amostra de catalisador comercial.

As amostras para os ensaios de caracterização foram isoladas na forma de pó, exceto a amostra comercial que se mostrava conformada como anéis extrudados (forma usual do catalisador). Outro fato a considerar diz respeito aos promotores e co-promotores que se fizeram presentes no catalisador comercial e estavam ausentes nos

catalisadores sintetizados, pois a intenção deste trabalho não contemplava o estudo dos promotores e co-promotores.

Figura 15- Curvas TG/DTG da solução de complexo de prata em etileno diamina obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2 (50 mL min^{-1}) e β de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ ($m = 11,072 \text{ mg}$).

Figura 16- Curvas TG/DTG do catalisador, após a redução prévia a 393 K a pressão reduzida, obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2 (50 mL.min^{-1})

IV.2. Caracterização Físico-Química dos suportes e catalisadores

IV.2.1. Estudo das isotermas de adsorção de nitrogênio dos silicatos, aluminosilicatos mesoestruturados e suportes

As Figuras 17-21, mostram as isotermas de adsorção de N_2 das amostras: i) silicato mesoestruturado (MCM-41 P11) empregado como suporte A11; ii) aluminosilicato mesoestruturado (Al-MCM-41 P7) preparado por tratamento

aluminosilicato mesoestruturado (Al-MCM-41 P7) preparado por tratamento hidrotérmico sob pressão autógena, que corresponde ao suporte C7; iii) aluminosilicato mesoestruturado (Al-MCM-41 P7) preparado por tratamento hidrotérmico sob pressão autógena, empregado na composição do suporte B7; iv) aluminosilicato mesoestruturado (Al-MCM-41 P12) preparado a temperatura ambiente, empregado na composição do suporte B12.

Todas as isotermas de adsorção dos materiais preparados e suportes se apresentaram como do tipo IV segundo a definição da IUPAC que é característica de materiais mesoporos [1-3]. É observado o fenômeno de histerese (H1) quando o diâmetro médio dos poros excede a 4 nm (Tabela 11), o que ocorre para amostras do silicato mesoestruturado MCM-41 P11 ou suporte A11 (Fig. 17) e do aluminosilicato mesoestruturado Al-MCM-41 P7 ou suporte C7 (Fig. 18) e no suporte B7.

A área superficial, volume de poros e diâmetro médio de poros dos materiais sintetizados e suportes A11 e C7, são característicos dos materiais mesoporosos da família M41S, especificamente, MCM-41 e Al-MCM-41. Em todos os materiais foram identificadas a ausência de microporos.

Os dados obtidos das isotermas de adsorção de N_2 referentes a área de poros e volume de poros foram obtidos pelo método BJH na adsorção e dessorção entre 1.70 a 300,00 nm de diâmetro. O diâmetro médio de poros foram obtidos pela relação $4V/A$ utilizando o método BJH na adsorção e dessorção. Estes parâmetros foram adotados para todos os materiais, silicatos e aluminosilicatos mesoporosos, suportes e catalisadores analisados.

Na Tabela 11 estão relacionados os dados obtidos a partir das isotermas de adsorção de N_2 .

Figura 17 - Isotherma de adsorção de N₂ do silicato mesoestruturado MCM-41 P11 (suporte A11).

Tabela 11- Dados obtidos das isotermas de adsorção de N₂ para os silicatos e aluminosilicatos mesoestruturados.

Preparação e Suporte	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	V_p na Adsorção (cm ³ g ⁻¹)	V_p na dessorção (cm ³ g ⁻¹)	na adsorção (nm)	na dessorção (nm)
Al-MCM-41 P7	907	0,56	0,60	3,5	5,2
C7	907	0,56	0,60	3,5	5,2
B7	5,5	0,15	0,14	7,7	11,6
MCM-41 P11	790	0,72	0,78	4,6	3,8
A11	790	0,72	0,78	4,6	3,8
Al-MCM-41 P12	1034	0,76	0,55	2,9	3,7
B12	120	0,11	0,08	4,0	3,7

S_{BET} = Área Superficial; V_p = Volume de poros; $\bar{\phi}_p$ = Diâmetro médio de poros

Figura 18 - Isotherma de adsorção de N_2 do material do aluminosilicato mesoestruturado Al-MCM-41 P7 (suporte C7).

Figura 19- Isotherma de adsorção de N_2 do material aluminosilicato mesoestruturado Al-MCM-41 P12.

Comparando as isotermas e os dados de adsorção de N_2 pode-se concluir que as amostras de Al-MCM-41 P7 (Fig. 18) e Al-MCM-41 P12 (Fig. 19) são as que apresentam melhor qualidade estrutural. Em vista, disso essas amostras foram escolhidas para serem precursoras dos suportes B7 e B12 (Tabela 5 – Capítulo III). O suporte B7 foi formulado a partir de uma composição massa/massa de 15% da amostra Al-MCM-41 P7 com 85% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Enquanto o suporte B12 foi obtido pela mistura massa/massa de 15% da amostra de Al-MCM-41 P12 com 85% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. As isotermas de adsorção de nitrogênio desses suportes, B7 e B12 estão ilustradas, respectivamente, nas Figuras 21 e 22. Apesar da introdução da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ as isotermas de adsorção são do tipo IV, característica de materiais mesoporosos. Porém, a área superficial (S_{BET}), e o volume de poros ($\bar{V}_p$) sofre um acentuado decréscimo enquanto que o diâmetro médio dos poros ($\bar{O}_p$) sofre um acréscimo considerável no suporte B7. A amostra MCM-41 P11 e o suporte A11 apresentaram os dados característicos de uma amostra de MCM-41.

IV.2.2 Estudo das isotermas de adsorção de nitrogênio dos catalisadores preparados e comercial

As Figuras 22 a 26 mostram as isotermas de adsorção de N_2 das amostras de catalisadores A11AG1, B7AG2, B12AG3, C7AG1 e do catalisador comercial, que se apresentaram, respectivamente, como isotermas do tipo V, III, IV, V e III segundo a definição da IUPAC. Essas isotermas são característica de materiais mesoporos para os catalisadores A11AG1, B12AG3 e C7AG1 e macroporosos para o catalisador B7AG1 e catalisador comercial [1,2]. O fenômeno de histerese (H1) é observado quando o diâmetro médio dos poros excede a 4 nm (Tabela 12) o que ocorreu nos catalisadores A11AG1 e C7AG2.

Figura 20 - Isotherma de adsorção de N₂ do suporte B7.

Figura 21 - Isotherma de adsorção de N₂ do suporte B12.

Na Tabela 12 observa-se que a área superficial e o volume de poros apresentaram acentuado decréscimo com a impregnação da prata, o que sugere a eficiência da impregnação, bem como houve um acréscimo do diâmetro médio de poros indicando que a prata foi a geradora desse incremento.

A partir destes dados somente o catalisador B7AG2 é comparável ao catalisador comercial.

Tabela 12 - Dados obtidos das isotermas de adsorção de N₂ referentes aos catalisadores preparados e comercial.

Preparação e Suporte	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	V_p na Adsorção (cm ³ g ⁻¹)	V_p na dessorção (cm ³ g ⁻¹)	$\overline{\theta}_p$ na adsorção (nm)	$\overline{\theta}_p$ na dessorção (nm)
B7AG2	3,2	0,10	0,08	26	30
A11AG1	86	0,43	0,80	15	12
B12AG3	33	0,04	0,03	6,2	6,5
C7AG1	152	0,42	— 0,40	13	12
Comercial	1,4	0,01	0,01	33	20

Legenda:

S_{BET} = Área Superficial;

V_p = Volume de poros;

$\overline{\theta}_p$ = Diâmetro médio de poros

Figura 22 - Isoterma de adsorção de N_2 do catalisador A11AG1.

Figura 23- Isoterma de adsorção de N_2 do catalisador B7AG2.

Figura 24- Isoterma de adsorção de N_2 do catalisador B12AG3.

Figura 25- Isoterma de adsorção de N_2 do catalisador C7AG1.

Figura 26- Isoterma de adsorção de N_2 do catalisador comercial

IV.3. Determinação da acidez dos suportes e catalisadores preparados e comercial via termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG)

As propriedades ácidas dos suportes sintetizados foram determinadas por TG/DTG usando-se n-butilamina como molécula sonda[4].

Inicialmente foram realizadas os ensaios de termogravimetria com amostras de silicato e aluminosilicato mesoestruturado. Estes ensaios mostraram que no material que não contém Al (ou outro cátion trivalente, que gera sítios ácidos de Lewis) a n-butilamina dessorvia essencialmente no intervalo 373 a 523 K sugerindo que o material apresentava acidez de Brönsted, Figura 27. Ao material aluminosilicato que continha 10% massa de Al foi observado um decréscimo acentuado da dessorção da n-butilamina no intervalo de aproximadamente 343 a 523 K. Porém foi notado no intervalo de 523 a 783 K um acréscimo significativo da dessorção da base sugerindo a existência de centros ácidos de Lewis, Figura 28. Para as determinações de acidez nos suportes e catalisadores foi

utilizado a dessorção no intervalo de 343 a 783 K sendo a quantidade de n-butilamina dessorvida atribuída a acidez total (acidez de Brönsted e de Lewis) do suporte e do catalisador. Foi considerado um desvio de mais ou menos 10% no intervalo da temperatura da faixa considerada para os referidos cálculos.

As curvas TG/DTG, representando a dessorção da n-butilamina referente a acidez total do suporte comercial de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, dos suportes B7, C7, A11, B12, dos catalisadores A11AG1, B7AG2, B12AG3, C7AG1 e comercial são mostradas nas Figuras 29 a 38, respectivamente.

A partir destas curvas TG/DTG pode-se atribuir as perdas de massa observadas no intervalo de temperatura de:

- (a) 293 a 343 ou 373 K a dessorção da n-butilamina adsorvida fisicamente e não eliminada no tratamento com N_2 na temperatura de 363 K.
- (b) 373-783 K a liberação da n-butilamina adsorvida nos centros ácidos do suporte ou catalisador, referente aos centros ácidos totais.
- (c) 783-1100 K a dehidroxilação dos grupos silanois.

Os resultados obtidos destes ensaios estão listados na Tabela 13. Pode-se observar dos valores listados que as amostras de silicato e aluminosilicato mesoestruturados, referentes aos suportes C7 e A11, respectivamente, Figuras 31 e 32, apresentam acidez, a qual é mais significativa para o suporte A11 do que para o suporte C7. Comparativamente, os suportes B7 e B12, respectivamente, Figuras 30 e 33, não apresentam acidez, mesmo porque são formadas por 15% em massa de aluminosilicato mesoestruturado e 85% em massa de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Os catalisadores após a impregnação da Ag não apresentaram acidez significativa exceto o catalisador C7AG1, Figura 37. O decréscimo da acidez do catalisador A11AG1, Figura 34, sugere que a Ag foi depositada nos centros ácidos do suporte. Comparando os resultados em termos de acidez desses catalisadores preparados com aqueles do catalisador comercial, Figura 38, conclui-se que

todos os catalisadores podem ter atividade para a oxidação parcial do etileno, exceto o catalisador C7AG1, Figura 37, que apresentou acidez que poderá levar a formação de acetaldeído.

Figura 27 – Curvas TG/DTG obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2 ($50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) e β de $10^\circ \text{K min}^{-1}$ da amostra do silicato mesoestruturado após a adsorção de n-butilamina.

Figura 28 – Curvas TG/DTG obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2 (50 mL min^{-1}) e β de $10^\circ \text{K min}^{-1}$ da amostra de aluminossilicato mesoestruturado com 10% de alumínio após a adsorção de n-butilamina.

Figura 29 – Curvas TG/DTG obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2 ($50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) e razão de aquecimento de $10^\circ\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ da amostra de α -alumina após a adsorção de n-butilamina.

Figura 30 – Curvas TG/DTG obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2 ($50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) e razão de aquecimento de $10^\circ\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ da amostra de suporte B7 após a adsorção de n-butilamina

Figura 31 – Curvas TG/DTG obtidas sob atmosfera dinâmica de

Figura 32 – Curvas TG/DTG obtidas sob atmosfera dinâmica de N₂ (50 mL min⁻¹) e razão de aquecimento de 10°K min⁻¹ de uma amostra de suporte AlI após a adsorção de n-butilamina.

Figura 33 – Curvas TG/DTG obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2 (50 mL min^{-1}) e β de $10^\circ\text{K min}^{-1}$ de uma amostra do suporte B12 após a adsorção de n-butilamina.

Figura 34 – Curvas TG/DTG obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2 (50 mL min^{-1}) e β de 10 K min^{-1} da amostra do catalisador A11AG1 após a adsorção de n-butilamina.

Figura 35 – Curvas TG/DTG obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2 (50 mL min^{-1}) e β de $10^\circ \text{ K min}^{-1}$ da amostra do catalisador B7AG1 após a adsorção de n-butilamina..

Figura 36 – Curvas TG/DTG obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2 (50 mL min^{-1}) e β de $10^\circ \text{ K min}^{-1}$ de uma amostra do catalisador B12AG3 após a adsorção de n-butilamina.

Figura 37 – Curvas TG/DTG obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2 (50 mL min^{-1}) e β de $10^\circ\text{K min}^{-1}$ da amostra do catalisador C7AG1 após a adsorção de n-butilamina.

Figura 38 – Curvas TG/DTG obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2 (50 mL min^{-1}) e β de $10^\circ\text{K min}^{-1}$ de uma amostra do catalisador Comercial após a adsorção de n-butilamina.

Tabela 13- Resultados de acidez obtidos por TG/DTG das amostras de suportes e catalisadores

Suporte / Catalisador	Acidez Total (mmol n-butil g⁻¹)
A11	1,00
A11AG1	0,09
B7	0,06
B7AG2	0,05
B12	0,00
B12AG3	0,00
C7	0,31
C7AG1	0,20
Comercial	0,00

IV.4. Difração de raios X dos catalisadores preparados e comercial

Nas Figuras 39 a 43 estão representados os difratogramas de raios X das amostras do catalisador comercial e dos catalisadores preparados. Nas Tabelas 14 a 18 estão listados os valores de d (hkl) e I (hkl) e as identificações realizadas.

Comparando-se os difratogramas e levando-se em conta os valores das distâncias interplanares e as intensidades relativas das linhas (I/I_0) pode-se verificar que a Ag (111), Ag (200) e Ag (220) identificadas no catalisador comercial se apresentam também nos catalisadores sintetizados.

Tabela 14-Dados do difratograma de raios X da amostra de catalisador B7AG2

d (hkl)	I (hkl)	Identificação
3,47894	32	Si(101)
2,55318	50	α -Al ₂ O ₃ (104)
2,37838	27	α -Al ₂ O ₃ (110)
2,36127	100	Ag(111)
2,08686	54	α -Al ₂ O ₃ (113)
2,04367	33	Ag(200)
1,79942	25	
1,60028	43	α -Al ₂ O ₃ (116)
1,60008	21	
1,54531	8	α -Al ₂ O ₃ (211)
1,51028	4	α -Al ₂ O ₃ (122)
1,44460	20	Ag(220)
1,40370	18	α -Al ₂ O ₃ (124)
1,37322	24	α -Al ₂ O ₃ (030)

Figura 39-.Difratograma de raios X da amostra B7AG2.

Tabela 15-Dados do difratograma de raios X da amostra de catalisador A11AG1.

d (hkl)	I (hkl)	Identificação
3,04690	10	Si(101)
2,35037	98	Ag(111)
2,03900	26	Ag(200)
1,43891	18	Ag(220)

Figura 40-.Difratograma de raios X da amostra A11AG1.

Tabela 16-Dados do difratograma de raios X da amostra de catalisador C7AG1

d (hkl)	I (hkl)	Identificação
3,04769	1	Si(101)
2,35811	90	Ag(111)
2,04295	38	Ag(200)
1,44376	22	Ag(220)

Figura 41 - Difratograma de raios X da amostra C7AG2-.

Tabela 17-Dados do difratograma de raios X da amostra de catalisador B12AG3

d (hkl)	I (hkl)	Identificação
3,48	36	α -Al ₂ O ₃ (012)
2,55	47	α -Al ₂ O ₃ (104)
2,36	100	Ag (111)
2,09	52,7	α -Al ₂ O ₃ (113)
2,04	36,8	Ag(200)
1,74	21	α -Al ₂ O ₃ (024)
1,6	38,4	α -Al ₂ O ₃ (116)
1,55	3,7	
1,51	6,1	
1,45	19,94	Ag (220)

Figura 42-.Difratograma de raios X da amostra do catalisador B12AG3.

Tabela 18-Dados do difratograma de raios X da amostra do catalisador Comercial

d (hkl)	I (hkl)	Identificação
3,44262	37	Si(101)
2,52906	57	α -Al ₂ O ₃ (104)
2,33930	98	Ag (111)
2,07418	65	Si(320)
2,0279	38	Ag(200)
1,73295	28	α -Al ₂ O ₃ (024)
1,59499	63	α -Al ₂ O ₃ (116)
1,50548	7	α -Al ₂ O ₃ (018)
1,44024	25	Ag (220)
1,39969	23	α -Al ₂ O ₃ (124)
1,36918	42	α -Al ₂ O ₃ (030)

Figura 43-Difratograma de raios X da amostra do catalisador comercial

IV.4.1. Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) dos materiais mesoporosos, suportes e catalisadores preparados.

A Figura 44 abaixo mostra que os catalisadores sintetizados e comercial não apresentam estrutura de poros ordenada.

As Figuras 45 e 46 mostram que os silicatos mesoestruturados quando preparados com silicato de sódio como fonte de silício se mostram com pobre ordenação estrutural. Quando da preparação com TEOS é visível uma significativa melhora na ordenação estrutural principalmente com a adição de alumínio. A inclusão de Al faz aparecer bandas de interferência com distâncias interplanares da ordem de 40 Å e 20 Å, respectivamente, atribuídas às reflexões (100) e (200), respectivamente, de uma rede hexagonal [5]. Esse resultado mostra que o Al induz ordem na estrutura, particularmente na amostra AIMCM41-12C. As distâncias obtidas das medidas de SAXS são da ordem de magnitude daquelas reportadas na literatura [5]. O não aparecimento da reflexão (110) e a maior intensidade da reflexão (200) na amostra AIMCM41-12C indicam que as paredes dos poros são espessas [5].

Figura 44-.Difratogramas de raios X baixo ângulo das amostras de catalisadores.

Figura 45-Intensidade versus q ($\text{\AA}^{-1}$) dos precursores dos suportes.

Figura 46-Intensidade versus ângulo 2θ dos precursores dos suportes

As distâncias obtidas das medidas de XRD são da ordem de magnitude das distâncias reportadas na literatura [3]. Observou-se que a utilização de Na_2SiO_3 confere ao material uma menor qualidade estrutural comparada com a amostra obtida a partir da utilização de TEOS como fonte de sílica.

IV.5. Análise do suporte comercial, catalisador comercial, suporte (B12) e catalisador sintetizado(B12AG3). por porosimetria de Hg° [6]

Os resultados de porosimetria de Hg° das amostras de α -alumina, catalisador comercial, suporte B12 e catalisador B12AG3 foram plotados no gráfico Figura 47 a partir do qual o incremento de Hg° versus o diâmetro de poros que pode ser visualizado. A Tabela 19 lista a distribuição do diâmetro de poros dos catalisadores e suportes em função da classificação dos mesmos segundo a IUPAC.

Figura 47- Distribuição de diâmetro de poros versus incremento de mercúrio.

Tabela 19 – Distribuição de diâmetro de poros nos catalisadores e suportes via porosimetria de Hg°.

Suporte/Catalisador	% Macroporo (>50 nm)	% Mesoporos (2-50 nm)	% Microporos (< 2 nm)
α -Al ₂ O ₃	100	0	0
Comercial	95	5	0
B12	91	9	0
B12AG3	93	7	0

Observa-se que tanto o catalisador comercial como o catalisador B12AG3 possuem essencialmente mesoporosidade e macroporosidade sendo esta última predominante. É interessante notar, que comparando-se o suporte B12 com o catalisador B12AG3, verifica-se que com a introdução da prata ocorreu um acréscimo da macroporosidade e um decréscimo da mesoporosidade da mesma ordem de grandeza percentualmente, o que sugere que a prata se depositou nos mesoporos.

IV.6. Determinação da adsorção de oxigênio via TG

Foram executadas as medidas de adsorção de oxigênio nos catalisadores sintetizados e no comercial por TG. Inicialmente no catalisador comercial procedemos a adsorção por 60 minutos e também por 170 minutos, (Figura 48), para verificar se o tempo de adsorção poderia influenciar na determinação, porém o que foi constatado é que não há influência, os catalisadores A11AG1, C7AG1 não apresentaram adsorção de oxigênio, a provável explicação para este fato reside na hipótese da prata ter se ligado aos grupamentos silanóis do suporte visto que a acidez destes catalisadores decresceu acentuadamente como mostrado anteriormente.

Os catalisadores B7AG2 (Figura 49)e B12AG3, se mostraram ativos para a adsorção de oxigênio em níveis comparáveis ao catalisador comercial, Tabela 21, sugerindo portanto atividade dos mesmos.

Figura 48— Curvas TG/DTG obtidas sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}) e β $10^\circ\text{C.min}^{-1}$ até a temperatura de 503 K de uma amostra do catalisador comercial. (amostra min., $m = 14,766 \text{ mg}$ e 170 min., $m = 14,963 \text{ mg}$).

Figura 49— Curvas TG/DTG obtidas sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}) e β de $10^\circ\text{K min}^{-1}$ até a temperatura de 503 K de uma amostra do catalisador B7AG2.

Tabela 20- Determinação da adsorção de oxigênio nos catalisadores comercial e sintetizados via TG.

Catalisador	Adsorção de oxigênio (mg O ₂ g ⁻¹ catalisador)
A11AG1	0,0
B7AG2	6,5
B12AG3	3,9
C7AG1	0,0
Comercial	5,7 / 6,1

IV.7 Determinação da área específica do metal suportado e % de dispersão dos catalisadores comercial e B12AG3 por TG/DTG

Observamos que os dados da determinação da área específica do metal suportado estão mais elevados no catalisador sintetizado que para o catalisador comercial, e pode-se verificar que a % de dispersão do catalisador comercial e do catalisador B12AG3 estão muito próximos o que sugere que os catalisadores devem apresentar a mesma atividade. Nas tabelas 22 a 24 estão relacionados os dados obtidos para os catalisadores comercial e B12AG3.

Tabela 21- Determinação da adsorção de oxigênio nos catalisadores comercial e B12AG3 obtidas segundo o programa de aquecimento e de controle de vazões para a determinação de adsorção de O₂ por termogravimetria descrito na Tabela 10.

Catalisador	Massa inicial (mg)	mg O ₂ ads. (mg)	mg O ₂ g ⁻¹ catal.
Comercial	12,4	0,020	1,613
B12AG3	10,3	0,020	1,942

Tabela 22- Determinação de área específica do metal (S_m) dos catalisadores comercial e B12AG3

catalisador	n _m ^a (x 10 ⁻⁵)	n	n _s	S _m
Comercial	1,4952	1	1,31x 10 ⁺¹⁹	0,69
B12AG3	1,8000	1	1,31x 10 ⁺¹⁹	0,83

Tabela 23- Dados médios das determinações de Ad_{O₂}, S_m e da % DM dos catalisadores comercial e B12AG3 por termogravimetria.

Catalisador	S _m m ² Ag ^o g ⁻¹ catal.	%DM
B12AG3	0,83	1,49
Comercial	0,69	1,61

IV.8 Determinação do teor de prata nos catalisadores

Foi realizada a abertura da amostra dos catalisadores por ataque com uma solução 20% m/m. de ácido nítrico a quente seguida da determinação do teor de Ag^o por argentometria (método Volhard). Os resultados estão listados na Tabela 25.

Tabela 24- Determinação do teor de Ag^o por argentometria.

Catalisador	Teor de Ag (%m)
A11AG1	8,52
B7AG2	10,66
B12AG3	9,99
C7AG1	13,84
Comercial	13,02

Os resultados mostraram que nas amostras o teor de Ag variou entre 10 a 13% de prata, exceto a amostra A11AG1 que o teor foi abaixo do esperado, mas sem ser significativo a ponto de invalidar os resultados anteriores.

IV.9. Referências Bibliográficas.

- 1-KISHIMOTO, N. Silver catalyst for production of ethylene oxide and method from manufacturing thereof. US. Pat. 4769358, 6 set.1988.
- 2-MATOS, J.R.; MERCURI, L.P.; JARONIEC, M.; KRUK, M.; SAKAMOTO, Y.; TERASAKI, O. Synthesis and characterization of europium- doped ordered mesoporous silicas. **J. Mater. Chem.**, Letchworth, v.11, n.10, p.2580-2586, 2001.

- 3-KRUK, M.; JARONIEK, M.; SAYARI, A. Relations between pore structure parameters and their implications for characterization of MCM-41 using gas adsorption and X-ray diffraction. **Chem. Mater.**, Columbus, v.11, n.2, p.492-500, 1999.
- 4-FIGUEIREDO, J.L.; RIBEIRO, F.R. **Catálise heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989. p.7, 252.
- 5-ARAUJO, A.S.; FERNANDES JR., V.J.; VERISSIMO, S.A. Acid properties of Si-MCM-41 molecular sieve **J. Therm. Anal. Calorim.**, Dordrecht, v.59, n.3, p.649-655, 2000.
- 6- THE AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS **ASTM D 4284-92**: standard test method for determining pore volume distribution of catalysts by mercury intrusion porosimetry. Philadelphia, 1992.

CAPÍTULO V

Considerações Finais

Apresenta-se aqui um resumo de todo o trabalho realizado na síntese e na caracterização dos catalisadores, bem como demonstra-se que a comparação da caracterização dos catalisadores preparados com o catalisador comercial permite sugerir que foi obtido um material potencialmente viável. As técnicas termoanalíticas, em especial, e as técnicas de caracterização de catalisadores utilizadas foram uma importante ferramenta para a seleção dos catalisadores. Nesta seção faz-se um relato desde a síntese dos suportes até a obtenção final dos catalisadores, as caracterizações e observações realizadas.

V.1 Considerações Finais

Este trabalho de síntese e caracterização de catalisadores de prata em aluminosilicatos gerou em função da complexidade do tema, das dificuldades encontradas e questões solucionadas, um ganho substancial em termos de aprendizagem. As correlações entre os dados obtidos por diferentes técnicas de caracterização propiciaram um melhor entendimento do provável comportamento do catalisador.

O primeiro ponto a ser considerado é a geração do suporte para a impregnação da Ag. A intenção para o desenvolvimento de um material que apresentava ausência de microporos conduziu a utilização dos materiais mesoporosos da família M41S, especificamente o MCM-41 e Al-MCM-41 como suportes. Esses materiais têm despertado o grande interesse dos pesquisadores e também passaram a ser tema de estudos no Laboratório de Análise Térmica Professor Ivo Giolito do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ-USP). O desenvolvimento e adequação dos parâmetros para a obtenção da fase hexagonal, característica destes materiais, foi conduzida e realizada com sucesso no âmbito deste trabalho, inclusive com a eliminação do tratamento hidrotérmico a pressão autóloga. A síntese foi executada a temperatura ambiente, embora sendo necessária a utilização de matérias primas mais nobres. Os materiais foram isolados com boa qualidade e com grau de complexidade menor. A obtenção dos materiais meso estruturados foi confirmada a partir dos resultados de SAXS e dos registros das isotermas de adsorção de nitrogênio. Foram utilizadas três variações de suportes, de modo que a composição entre o material mesoestruturado e a α -alumina (que é normalmente utilizada como suporte para estes catalisadores) foi a que apresentou melhores resultados.

Após a definição e preparação dos suportes foi desenvolvido, com base na literatura, o procedimento de impregnação do suporte seguido do tratamento térmico do

catalisador para eliminação do solvente e redução do complexo de prata à Ag^0 . Esta etapa foi cuidadosamente monitorada, pois a elevação da temperatura poderia levar ao crescimento dos cristais de prata, que a partir de determinado tamanho não são eficientes para a reação de oxidação parcial do etileno e também poderia ocorrer o decréscimo da face cristalina da prata hkl (111) que é descrita como mais a seletiva.

Após a impregnação e tratamento térmico dos catalisadores preparados procedeu-se a caracterização dos mesmos para que se pudesse prever a atividade. Como este trabalho não contemplava o desenvolvimento de testes catalíticos, a solução encontrada foi a comparação dos dados de caracterização com aqueles obtidos para um catalisador comercial onde se conhecia previamente sua atividade.

Foram desenvolvidos testes de caracterização que possibilitaram inferir, de forma mais rápida, os pontos que se mostravam importantes para a previsão da atividade dos catalisadores. Nesta fase, a análise térmica se mostrou particularmente eficaz, e ela poderá ser utilizada (caso se confirme com testes catalíticos posteriores), para classificar potenciais catalisadores empregados na reação de oxidação parcial do etileno e descartar os catalisadores que não apresentam adsorção do reagente. A metodologia para a determinação de sítios ácidos, a partir das curvas TG/DTG, se mostrou eficaz, e é um indicativo para se distinguir os centros ácidos de Brönsted e de Lewis. O desenvolvimento destes testes foram necessários para a caracterização dos catalisadores e, conseqüentemente, poderá colaborar e ser uma fonte geradora de novos trabalhos no campo da caracterização dos catalisadores.

Os resultados obtidos da caracterização dos catalisadores preparados; em sílicas mesoporosas (MCM-41); em aluminosilicatos mesoporosos (Al-MCM-41); e em mistura mecânica de uma composição percentual de 15/85 m/m de α -alumina e aluminosilicato (materiais identificados como B7AG2 e B12AG3) em comparação com os dados obtidos

para o catalisador comercial mostraram que somente os últimos sugerem atividade comparada ao catalisador comercial pois:

- Apesar de todas as isotermas de adsorção de nitrogênio, para os catalisadores preparados, indicarem ausência de microporos, somente os catalisadores B7AG2 e B12AG3 se mostraram essencialmente macroporosos. Através do decréscimo da área superficial, do volume de poros e do acréscimo do diâmetro médio de poros pode-se observar que a impregnação da prata foi efetiva em todos os catalisadores.
- A mesoporosidade e a macroporosidade foi confirmada por porosimetria de Hg° para o catalisador B12AG3, inclusive em níveis comparáveis ao catalisador comercial.
- As medidas de difração de raios X mostrou que os catalisadores sintetizados apresentam dentre outras a predominância da orientação cristalográfica da espécie de Ag hkl (111), o que sugere catalisadores mais seletivos. Essa orientação cristalográfica de Ag hkl (111) também é predominante no catalisador comercial.
- A utilização do espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) para auxiliar na caracterização dos catalisadores preparados demonstram ausência de estruturas ordenadas após a impregnação da prata.
- A determinação de acidez dos suportes e dos catalisadores preparados indicaram que houve decréscimo desse parâmetro após a impregnação da prata sendo praticamente nula nos catalisadores B7AG2 e B12AG3. No entanto, para os catalisadores C7AG1 houve decréscimo da acidez da ordem de 35% (a acidez final pode ser atribuída aos centros ácidos de Lewis primordialmente), já no catalisador A11AG1 o decréscimo foi mais acentuado sugerindo que a prata foi depositada nos centros ácidos do suporte, que são essencialmente centros ácidos de Brönsted.

- Foram evidenciadas adsorção de O_2 para os catalisadores B7AG2 e B12AG3 ao mesmo nível do catalisador comercial e ausência de adsorção para os outros catalisadores.
- A área específica do metal no catalisador suportado é da mesma ordem de grandeza do catalisador comercial.
- A % de Dispersão do catalisador B12AG3 se mostrou da mesma ordem de grandeza do catalisador comercial.

Pelos dados apresentados é possível sugerir que os catalisadores obtidos por mistura mecânica de aluminosilicatos mesoestruturados (Al-MCM-41) e α -alumina, na composição sugerida, provavelmente possuem atividade similar aquela do catalisador comercial. É importante salientar que tendo em vista a menor complexidade de síntese, o catalisador B12AG3 é mais viável comercialmente que o catalisador B7AG2.

Como perspectivas de trabalhos futuros sugere-se :

- Determinação da atividade catalítica dos catalisadores preparados com α -alumina e Al-MCM-41 (com tratamento hidrotérmico e pressão autóloga e a temperatura ambiente) em reator piloto de laboratório de modo que se possa avaliar, em termos reais, a reatividade, a atividade e seletividade.
- Variação do teor de prata de modo a diminuir o custo do catalisador.
- Utilização de promotores e co-promotores de seletividade.
- Otimização e refinamento das metodologias desenvolvidas por TG/DTG para a; determinação das características ácidas; determinação da adsorção de oxigênio; determinação de área específica do metal em catalisadores suportados e % dispersão.