



Leandro Pierroni Martins
Célio Loureiro Cavalcante Jr.

CATALISADORES HETEROGÊNEOS POROSOS

definições, propriedades,
caracterizações, sínteses
e aplicações

Appris
Editora

CATALISADORES
HETEROGÊNEOS POROSOS
DEFINIÇÕES, PROPRIEDADES, CARACTERIZAÇÕES,
SÍNTESES E APLICAÇÕES

Editora Appris Ltda.

1ª Edição - Copyright© 2024 dos autores

Direitos de Edição Reservados à Editora Appris Ltda.

Nenhuma parte desta obra poderá ser utilizada indevidamente, sem estar de acordo com a Lei nº 9.610/98. Se incorreções forem encontradas, serão de exclusiva responsabilidade de seus organizadores. Foi realizado o Depósito Legal na Fundação Biblioteca Nacional, de acordo com as Leis nos 10.994, de 14/12/2004, e 12.192, de 14/01/2010.

Catálogo na Fonte

Elaborado por: Dayanne Leal Souza

Biblioteca CRB 9/2162

M386c
2024

Martins, Leandro Pierroni

Catalisadores heterogêneos porosos: definições, propriedades, caracterizações, sínteses e aplicações / Leandro Pierroni Martins e Célio Loureiro Cavalcante Jr.

- 1. ed. - Curitiba: Appris, 2024.

167 p. : il. ; 23 cm. - (Geral).

Inclui referências.

ISBN 978-65-250-6778-0

1. Zeólitas. 2. Sólidos microporosos. 3. Difusão. 4. Reatores. I. Martins, Leandro Pierroni. II. Cavalcante Jr., Célio Loureiro. III. Título. IV. Série.

CDD - 621.483

Livro de acordo com a normalização técnica da ABNT

Appris
editora

Editora e Livraria Appris Ltda.
Av. Manoel Ribas, 2265 - Mercês
Curitiba/PR - CEP: 80810-002
Tel. (41) 3156 - 4731
www.editoraappris.com.br

Printed in Brazil
Impresso no Brasil

Leandro Pierroni Martins
Célio Loureiro Cavalcante Jr.

CATALISADORES
HETEROGÊNEOS POROSOS
DEFINIÇÕES, PROPRIEDADES, CARACTERIZAÇÕES,
SÍNTESES E APLICAÇÕES

Appris
editora

Curitiba, PR

2024

FICHA TÉCNICA

EDITORIAL	Augusto Coelho Sara C. de Andrade Coelho	
COMITÊ EDITORIAL	Ana El Achkar (Univero/RJ) Andréa Barbosa Gouveia (UFPR) Antonio Evangelista de Souza Netto (PUC-SP) Belinda Cunha (UFPB) Délton Winter de Carvalho (FMP) Edson da Silva (UFVJM) Eliete Correia dos Santos (UEPB) Erineu Foerste (Ufes) Fabiano Santos (UERJ-IESP) Francinete Fernandes de Sousa (UEPB) Francisco Carlos Duarte (PUCPR) Francisco de Assis (Fiam-Faam-SP-Brasil) Gláucia Figueiredo (UNIPAMPA/ UDELAR) Jacques de Lima Ferreira (UNOESC) Jean Carlos Gonçalves (UFPR) José Wálter Nunes (UnB) Junia de Vilhena (PUC-RIO)	Lucas Mesquita (UNILA) Márcia Gonçalves (Unitau) Maria Aparecida Barbosa (USP) Maria Margarida de Andrade (Umack) Marilda A. Behrens (PUCPR) Marília Andrade Torales Campos (UFPR) Marli Caetano Patrícia L. Torres (PUCPR) Paula Costa Mosca Macedo (UNIFESP) Ramon Blanco (UNILA) Roberta Ecleide Kelly (NEPE) Roque Ismael da Costa Güllich (UFFS) Sergio Gomes (UFRJ) Tiago Gagliano Pinto Alberto (PUCPR) Toni Reis (UP) Valdomiro de Oliveira (UFPR)
SUPERVISORA EDITORIAL	Renata C. Lopes	
PRODUÇÃO EDITORIAL	Bruna Holmen	
REVISÃO	Pâmela Isabel Oliveira	
DIAGRAMAÇÃO	Luciano Popadiuk	
CAPA	Carlos Pereira	
REVISÃO DE PROVA	Sabrina Costa	

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a todos os estudantes que integram e integraram o Grupo de Pesquisa em Catálise (GPCat) da Universidade Estadual Paulista (UNESP) e o Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção (GPSA) da Universidade Federal do Ceará (UFC) por permitirem, ao longo de muitos anos, discussões importantes, ganho de conhecimento e consolidação de nossa experiência, que compartilhamos em alguns capítulos deste texto.

O presente trabalho foi editado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (Capes) – Código de Financiamento 001 (n.º do Auxílio: 0355/2021 e N.º do Processo: 23038.005511/2021-29).

LISTA DE SÍMBOLOS

a_H	parâmetro do arranjo mesoporoso hexagonal
A	área geométrica externa
A_p	área do poro determinada por porosimetria de mercúrio
b	parâmetro de equilíbrio da equação de Langmuir
c	parâmetro da equação de BET
C	força compressiva
C_A, C_A^*	concentração de A no fluido, concentração de A no fluido que estaria em equilíbrio com q_A
C_{A0}	concentração inicial de A no fluido
C_{Af}	concentração de A no fluido
C_{AS}	concentração de A na superfície do catalisador (em ambiente de reação)
C_R, C_P	concentração do reagente R e do produto P
C_{R0}	concentração inicial do reagente R
d_{100}	distância interplanar (100)
D	diâmetro do poro
D_G	diâmetro do grão
D_R	diâmetro do reator
D_A	difusividade de transporte de A
D_{AB}	difusividade de A no meio B
$D_{AB,ef}$	difusividade efetiva de A no meio B em sistemas porosos
D_{A0}	difusividade de transporte de A corrigida
D_{Aco}	difusividade pré-exponencial
$D_{k,AB}$	difusividade de Knudsen
D_Z	coeficiente de dispersão axial
E	energia de ativação
E_a	energia de ativação da reação térmica
E_{cat}	energia de ativação da reação catalítica

$E_{cat,ap}$	energia de ativação aparente da reação catalítica
f	coeficiente de fricção
f_c	fator de constrição
F_1, F_2	forças envolvidas na porosimetria de mercúrio
F_p	vazão do gás no método ZLC
G	energia livre de Gibbs
h	coeficiente convectivo de troca térmica
H	entalpia
ΔH_r	calor de reação
$\Delta H_{ads,1}$	calor de adsorção na primeira camada
$\Delta H_{ads,2}$	calor de adsorção na segunda camada
$\Delta H_{ads,i}$	calor de adsorção na camada i
$\Delta H_{latente}$	calor latente
J_A	fluxo difusivo de A
k, k'	constantes cinéticas das reações térmica e catalítica, respectivamente
k_0, k_0'	constantes pré-exponenciais das reações térmica e catalítica, respectivamente
k_a, k'_a	constantes cinéticas de adsorção
k_d, k'_d	constantes cinéticas de dessorção
k_f	coeficiente de transferência de massa no filme fluido ao redor do grão de catalisador
k_{sb}	resistência associada às barreiras de superfície
K_p	constante de equilíbrio
L	carga de ruptura ou parâmetro do método ZLC
L_i	comprimento do poro cilíndrico
m	parâmetro do módulo de Thiele
m_t, m_∞	massa adsorvida no tempo t, massa adsorvida no equilíbrio
M_i	massa molecular do componente i
n	ordem de reação
N_{AX}	quantidade de sítios ativos com A adsorvido
N_V	quantidade de sítios ativos vazios

N_X	quantidade de sítios ativos
N_A^i	número de sítios na camada i
P	pressão
p^0	pressão de saturação
p/p^0	pressão relativa
P_A, p_A	pressão parcial de A
P_G	pressão na fase gás
P_L	pressão na fase líquida
P_T	parâmetro empírico da equação de Ternan
q	vetor espalhamento, nas medidas de SAXS
q_A	concentração do componente A na fase adsorvida no interior do sólido
q_0	concentração do componente na fase adsorvida no interior do sólido no tempo zero
$q(t)$	concentração do componente na fase adsorvida no interior do sólido no tempo t
q_∞	concentração do componente na fase adsorvida no interior do sólido no equilíbrio
Q	calor liberado ou consumido na reação
Q_f	fluxo (vazão mássica por área da seção transversal ao escoamento)
r	raio da gota esférica ou coordenada radial
$-r_A$	taxa de reação de A
$-r_R$	taxa de reação do reagente R
$-r_{A,ad}$	taxa de adsorção de A no sítio $X_{(s)}$
$-r_{AX,des}$	taxa de dessorção de A presente no sítio $AX_{(adsorvido)}$
r_c	raio do cristal
r_K	raio de Kelvin
r_p	raio médio do poro
R	constante universal dos gases
R^2	coeficiente de regressão do ajuste estatístico
$-R_A$	taxa global de reação
R_C	raio do cristal microporoso

R_G	raio do grão, $D_G/2$
S	entropia
S_{BET}	área específica BET
t	espessura da camada de adsorbato ou tempo
t_p	espessura de parede
T	temperatura absoluta
T_f	temperatura de fusão
T_F	temperatura do fluido no reator
T_H	temperatura de Hüttig
T_S	temperatura na superfície do catalisador
T_T	temperatura de Tammann
u_A	velocidade do componente A no meio poroso
v_i	velocidade intersticial do gás
v_s	velocidade superficial do gás
V	volume
V_A	volume aparente
V_C	volume da amostra no método ZLC
V_{CNTP}	volume do gás nas condições normais de temperatura e pressão
V_E	volume envelope
V_{EG}	volume de vazios entre grãos
V_G	volume molar do gás
V_L	volume molar do líquida
V^M	volume da monocamada completa
V_P	volume de gás adsorvido nos poros
V_{PF}	volume de poros fechados
V_{PA}	volume de poros abertos
V_S	volume real do sólido
V_T	volume total
V_{TR}	volume total do reator
V_V	volume de vazios

$\Delta V/\Delta D$	derivada numérica da variação do volume (mercúrio ou nitrogênio) pelo diâmetro do poro
ΣV_i	soma dos volumes de difusão
y, y^i	parâmetros usados na formulação da equação de BET
x	coordenada linear de direção
X	conversão da reação
$X_{(S)}$	componente sítio ativo no modelo de Langmuir
W	trabalho
z	comprimento do leito catalítico

LETRAS GREGAS

α	parâmetro usado na formulação da equação de BET representando a relação k'_a / k'_d
β	relação entre as áreas perpendiculares ao fluxo difusivo (Fig. 3.4)
δ	espessura do filme estagnado ao redor do grão de catalisador
δ_m	variância da curva de concentração no método cromatográfico
ε	porosidade
ε_c	porosidade do grão do catalisador
ε_r	porosidade do leito catalítico
φ	módulo de Thiele
φ_n	módulo de Thiele para uma reação de ordem n
γ	tensão de superfície
μ	viscosidade do fluido
μ_A, μ_A°	potencial químico e potencial químico padrão de A
μ^G	potencial químico na fase gás
μ^L	potencial químico na fase líquida
μ_m	tempo de retenção médio no método cromatográfico
Ω_{AB}	integração de colisão para a difusão
ρ	densidade do fluido

ρ_E	densidade envelope do grão
ρ_L	densidade em fase líquida
ρ_R	densidade real do sólido
σ	diâmetro cinético da molécula
σ_A	área ocupada por uma molécula, na equação de cálculo de S_{BET}
σ_{AB}	diâmetro de colisão médio de A e B
τ, τ_p	tortuosidade, tortuosidade do poro
θ	ângulo de contato do mercúrio (ou nitrogênio) com o sólido
θ_A	fração de sítios com adsorção de A
θ_v	fração de sítios vazios

LISTA DE NÚMEROS ADIMENSIONAIS

Pr	Prandtl
Re	Reynolds
Sc	Schmidt
Sh	Sherwood

RELAÇÃO DE ALGUNS DOS PESQUISADORES MENCIONADOS NESTE TEXTO

Adolf Eugen Fick, ★1829-†1901
Armand Levy, ★1794-†1841
Cyril Norman Hinshelwood, ★1897-†1967
Daniel Douglas Eley, ★1914-†2015
Douglas M. Ruthven, ★1938-†2021
Edward Teller, ★1908-†2003
Edward W. Washburn, ★1881-†1934
Elliott P. Barrett
Eric Keightley Rideal, ★1890-†1974
Ernst Schmidt, ★1892-†1975
Ernest W. Thiele, ★1895-†1993
George Dawson Halsey Jr., ★1925-†2016
George Jura, ★1911-†1997
Henri Sainte-Claire Deville, ★1818-†1881
Irving Langmuir, ★1881-†1957
James William McBain, ★1882-†1953
Jimmie L. Huitt
Leslie G. Joyner
Maling Barrer, ★1910-†1996
Martin H. C. Knudsen, ★1871-†1949
O. Weigel, ★1881-†1944
Osborne Reynolds, ★1842-†1912
Paul Burg Weisz, ★1919-†2012
Paul Hugh Emmett, ★1900-†1985
Paul P. Halenda
Robert M. Milton, ★1920-†2000
Sabri Ergun, ★1918-†2006

Stephen Brunauer, ★1903-†1986

Svante August Arrhenius, ★1859-†1927

Thomas Kilgore Sherwood, ★1903-†1976

Wilhelm Nusselt, ★1882-†1957

William Draper Harkins, ★1873-†1951

William Thomson – Lord Kelvin, ★1824-†1907

SUMÁRIO

1	
A CATÁLISE HETEROGÊNEA E A POROSIDADE	17
1.1 Aspectos cinéticos e termodinâmicos da catálise	17
1.2 A porosidade de catalisadores	22
2	
A POROSIDADE DO LEITO CATALÍTICO, DO CATALISADOR E A CLASSIFICAÇÃO DO TAMANHO DOS POROS	29
2.1 Sobre a nomenclatura de materiais porosos	35
3	
PROPRIEDADES DO LEITO CATALÍTICO ASSOCIADAS À POROSIDADE	37
4	
CARACTERIZAÇÃO DA POROSIDADE E DAS PROPRIEDADES TEXTURAIIS DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS	53
4.1 Porosimetria de intrusão de mercúrio – volume e distribuição de poros	54
4.2 Fisissorção de gases	59
4.3 Fisissorção de gases – a equação de BET e a área específica	61
4.3.1 <i>Procedimento de ajuste da equação de BET: método dos mínimos quadrados com o Excel</i>	70
4.4 Fisissorção de gases – o método t-plot (o volume de microporos e a área externa)	72
4.5 Fisissorção de gases – distribuição de poros.....	75
5	
DIFUSÃO EM CATALISADORES POROSOS	81
5.1 Força motriz da difusão em materiais porosos	82
5.2 Mecanismos envolvidos na resistência à transferência de massa em sistemas de catalisadores porosos	85
5.2.1 <i>Resistência à transferência de massa no filme fluido ao redor do grão de catalisador</i>	85
5.2.2 <i>Difusão nos macro e mesoporos dos catalisadores</i>	87

5.2.3 Difusão nos microporos dos catalisadores.....	89
5.3 Métodos experimentais para medidas de difusão.....	91
5.3.1 Método gravimétrico.....	93
5.3.2 Método cromatográfico.....	96
5.3.3 Método da coluna de comprimento zero (ZLC).....	99

6

DESENHO E CONCEPÇÃO DA POROSIDADE PRIMÁRIA DE MATERIAIS PARA APLICAÇÃO CATALÍTICA	103
6.1 Síntese de catalisadores microporosos.....	109
6.1.1 Síntese de zeólitas assistida por direcionadores orgânicos.....	110
6.1.2 Síntese de zeólitas assistida por sementes.....	112
6.1.3 Sobre o procedimento de síntese de zeólitas.....	114
6.2 Síntese de catalisadores mesoporosos.....	121
6.3 Síntese de catalisadores macroporosos.....	127
6.4 Zeólitas hierárquicas: uso de processos de desmetalização, de direcionadores secundários e de precursores lamelares.....	129

7

CATÁLISE COM MATERIAIS COM CONTROLE DA POROSIDADE PRIMÁRIA.....	135
7.1 A seletividade de forma em catalisadores microporosos.....	135
7.2 Efeito de confinamento em catalisadores microporosos.....	138
7.3 Difusão e conversão de reagentes em catalisadores micro, meso e macroporosos.....	141
7.4 Efeito da área específica e porosidade do suporte na dispersão e mudança de textura de fases ativas em catalisadores porosos.....	144
7.5 Catalisadores mesoporosos contendo simultaneamente sítios ácido e básico.....	149
7.6 Efeito da porosidade de materiais mesoporos na criação de superfícies côncavas.....	151
REFERÊNCIAS.....	153

A CATÁLISE HETEROGÊNEA E A POROSIDADE

A conversão de reagentes em produtos por meio de reações químicas é a força motriz da indústria química. Um extenso conjunto de produtos é obtido por síntese química. Amônia, ácido sulfúrico, etileno, propileno, metanol, etileno glicol são apenas alguns exemplos de produtos químicos produzidos em bilhões de quilograma anualmente. A produção desses compostos tem em comum o uso de catalisadores heterogêneos.

Vários processos químicos são processos catalíticos, e estima-se que mais de 80% dos produtos da indústria química envolvem um catalisador em alguma etapa da sua fabricação. De acordo com dados da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE), uma boa parte do Produto Interno Bruto dos países desenvolvidos depende de alguma forma das tecnologias catalíticas. As reações químicas com interesse industrial têm que ser rápidas e seletivas, o que se consegue frequentemente utilizando catalisadores. Muitas das propriedades dos catalisadores heterogêneos podem ser modificadas atentando-se à organização de suas estruturas porosas primárias, ou seja, aquela que está relacionada à natureza dos materiais, como observado, por exemplo, nas zeólitas (sólidos microporosos), nas famílias MCM-41, SBA-15 etc. (sólidos mesoporos) e nos sólidos macroporosos. No entanto, antes de discutir sobre as propriedades porosas dos catalisadores, vamos tratar dos conceitos iniciais da catálise e da cinética química, pois o sucesso de uma instalação química depende também do entendimento desse fenômeno para uma intervenção eficiente no projeto e na operação do reator químico.

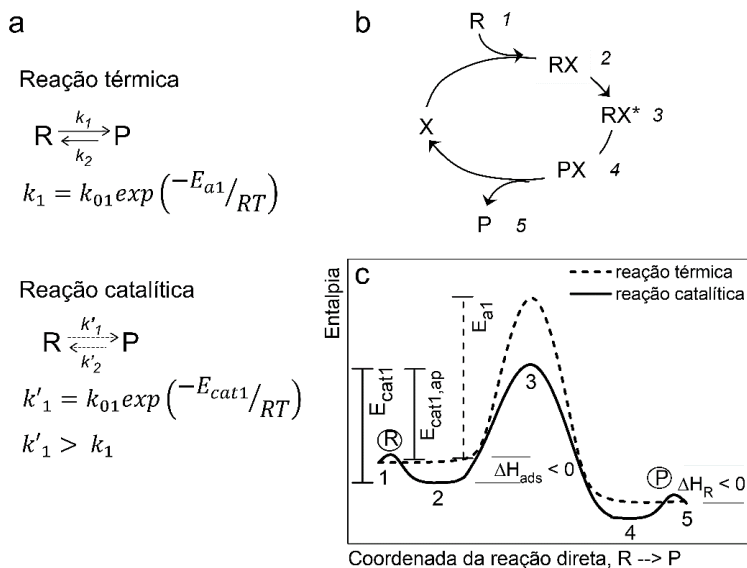
1.1 Aspectos cinéticos e termodinâmicos da catálise

Consideremos uma reação química elementar de primeira ordem reversível, em que um reagente R é convertido em um produto P, de acordo com o mostrado na Figura 1.1a.¹ A expressão cinética dessa reação, $-r_r = k_1(T)C_R - k_2(T)C_P$, indica que a taxa $-r_r$ da reação química pode ser aumentada alterando-se três parâmetros: (1) aumentando a concentração

inicial do reagente R (C_R); (2) aumentando a temperatura T da reação, que segue a equação de Arrhenius $k_i(T) = k_0 \exp(-E_a / RT)$; e (3) diminuindo a energia de ativação E_a . A principal razão de adição do catalisador ao sistema reacional é aumentar a velocidade da reação pela diminuição da energia de ativação na Figura 1.1c de E_{a1} para E_{cat1} (a constante cinética pré-exponencial, k_{01} , mantém-se inalterada).

O catalisador é um material estranho à estequiometria da reação, ou seja, uma quantidade relativamente pequena é suficiente para atingir a taxa desejada para o processo. Na presença de um catalisador X, uma nova rota reacional aparece (Figura 1.1b). Se o processo é mais rápido na presença de X, então X é um catalisador, que é liberado ao final do ciclo e pode retornar ao início e se interagir com uma nova molécula de R. No caso específico em que mais do que um reagente estiver presente, ou seja $R_1 + R_2 \rightarrow P$, pelo menos um deles deve adsorver quimicamente na superfície do catalisador. Para dois reagentes, se ambos adsorverem e reagirem na superfície, temos o mecanismo conhecido como Langmuir-Hinshelwood. Quando apenas um dos dois se adsorve, com o segundo reagindo em seguida com o complexo ativado do primeiro, temos o mecanismo de Eley-Rideal.²

Fig. 1.1 – (a) Reação reversível de R formando P, em que $E_{cat1} < E_{a1}$ e $k'_1 > k_1$; (b) ciclo catalítico: R se adsorve em um sítio ativo do catalisador X convertendo-se em P; (c) diagrama de entalpia: coordenada de reação para uma reação térmica e catalítica (mostrada a reação direta R à P)



A reação catalítica é dessa forma um conjunto de etapas elementares. O catalisador intervém no mecanismo, sendo recuperado ao final do ciclo reacional. Em decorrência da definição, pode-se supor que o ciclo catalítico seja interminável, mas na prática isso não é verificado, pois, em maior ou menor frequência, o catalisador pode desativar. Nesse caso, há a necessidade de sua regeneração ou substituição.

A adição do catalisador no sistema reacional proporciona um novo percurso reacional energeticamente mais favorável pela diminuição da energia de ativação, conforme mostra o diagrama de entalpia-coordenada de reação. Na Figura 1.1c, é mostrado o percurso de uma reação química térmica (linha tracejada) em que a entalpia do reagente R está acima da entalpia do produto P, ou seja, nesse exemplo trata-se de uma reação exotérmica ($\Delta H_r < 0$). Comparando-se com uma reação catalítica (linha contínua), observamos que o estado inicial e o estado final são os mesmos, ou seja, a variação da energia livre de reação (ΔG) é igual nos dois processos. Então, tem-se que a posição de equilíbrio não é alterada pelo catalisador.

As constantes cinéticas das reações térmicas, direta e inversa, são dadas por $k_1 = k_{01} \exp(-E_{a1} / RT)$ e $k_2 = k_{02} \exp(-E_{a2} / RT)$, respectivamente, seguindo a Lei de Arrhenius, que permite calcular a variação da constante de velocidade de uma reação química com a temperatura através da energia de ativação, E_a . Conhecida a energia de ativação da reação direta E_{a1} e ΔH_r , pode-se calcular E_{a2} , pois $E_{a2} = E_{a1} - \Delta H_r$. Com relação à curva catalítica, há um poço de entalpia entre os pontos 1 e 2, que representa a adsorção de R em X, antes de passar pelo complexo ativado RX^* no ponto 3. A adsorção de R na superfície do catalisador necessita de alguma energia de ativação, de natureza semelhante a uma reação química, antes de atingir o poço de entalpia em 2 (ou em 4, quando tratar-se do processo inverso para a dessorção do produto P). A adsorção é um processo invariavelmente exotérmico, ou seja, apresenta o poço de entalpia. A explicação é que a energia livre de Gibbs deve diminuir para qualquer evento espontâneo, de acordo com a relação $\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T \cdot \Delta S_{ads}$. O processo de adsorção, pela sua natureza, implica diminuição da entropia ($\Delta S_{ads} < 0$ e $-T \times \Delta S_{ads} > 0$), pois o número de graus de liberdade de uma molécula adsorvida é menor do que na fase fluida. Para que $\Delta G_{ads} < 0$, ΔH_{ads} deve ser negativo.

A “energia de ativação” da reação catalítica direta, isto é, E_{cat1} , é calculada como a diferença de energia entre os pontos 3 e 2. Na condução dos experimentos de catálise, são utilizadas as informações de taxa de consumo de reagentes e formação de produtos para a construção do gráfico de Arrhenius,

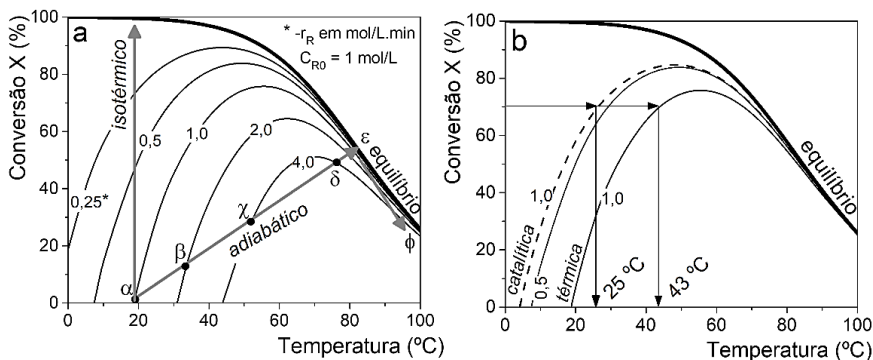
$\ln(-r_R)$ versus $1/T$. Se for calculada como a diferença entre 3 e 1, chamamos de “energia de ativação aparente”, $E_{\text{cat1,ap}}$. A relação entre essas duas denominações de energia de ativação é atribuída à energia de adsorção (ΔH_{ads}), devendo ser cuidadosamente analisada para um projeto adequado do sistema catalítico.

A distinção entre “energia de ativação” (E_{cat1}) e “energia de ativação aparente” ($E_{\text{cat1,ap}}$) não se dá apenas devido à etapa de adsorção. Essa distinção também ocorre em casos nos quais a sequência de etapas elementares da reação catalítica é mais complexa, como na síntese da NH_3 .

A construção de diagramas temperatura-conversão-velocidade pode auxiliar na compreensão das questões cinéticas e termodinâmicas de uma reação química, seja catalítica ou térmica. O diagrama da Figura 1.2 foi construído considerando valores hipotéticos de energia de ativação (E_{cat1} e E_{at}), ΔH_r , ΔG e k_{0r} para uma reação reversível de R formando P. Para a reação térmica, a expressão cinética é $-r_R = k_1 C_R - k_2 C_P$, que foi utilizada para determinar as curvas de conversão, X , a valores constantes de $-r_R$ (0,25, 0,5, 1,0, 2,0 e 4,0 mol/L.min). A expressão foi escrita em função da conversão de R como $-r_R = k_1 C_{R0}(1-X) - k_2 C_{R0}X$ ou $-r_R = C_{R0}[k_1(1-X) - k_2X]$, e considerando C_{R0} igual a 1 mol/L. A curva de equilíbrio, obtida quando $-r_R = 0$, ou seja, $k_1(1-X) = k_2X$, indicada no diagrama, mostra que, nesse exemplo, a reação é exotérmica, pois ao aumentar a temperatura a conversão no equilíbrio diminui.

Um balanço de energia para a reação adiabática de R formando P resulta em uma expressão de X em função de T , que pode ser aproximada por uma reta,³ conforme mostrado entre os pontos de a até e na Figura 1.2a. No ponto a, a temperatura é de 20 °C e a conversão é zero, assinalando o começo do processo reacional com a presença apenas do reagente R. Nesse ponto a velocidade da reação que se inicia está em 1,0 mol/L.min. Com o avanço da reação para o ponto β , a temperatura do meio reacional aumenta naturalmente, pois trata-se de uma reação exotérmica adiabática, em que o calor gerado não é removido do meio reacional. A velocidade da reação aumenta para 2,0 mol/L.min. Esse comportamento está de acordo com a Lei de Arrhenius, a de que a taxa da reação química aumenta com o aumento da temperatura. Esse comportamento segue com o avanço da reação até que se aproxime do equilíbrio, quando a taxa da reação cai drasticamente para zero, indicando que as reações direta e inversa têm a mesma taxa. No ponto e, por volta de 80 °C, não há mais geração de calor; no entanto, se a temperatura for aumentada para cerca de 100 °C (ponto ϕ), por fornecimento de calor externo, ocorrerá a diminuição da conversão, seguindo o comportamento previsto pela curva de equilíbrio.

Fig. 1.2 – Diagrama temperatura-conversão-velocidade (construído considerando-se uma energia de ativação térmica de 10 (linha contínua) e catalítica de 9,5 kcal/mol (linha tracejada), ΔH_r de -18 kcal/mol, ΔG de -3 kcal/mol e k_{o1} de $3 \times 10^7 \text{ min}^{-1}$); **(a)** influência da temperatura na taxa da reação química e na conversão e **(b)** comparação de reações catalítica e térmica



A taxa da reação química não é influenciada apenas pela temperatura de reação. Ela depende também da concentração dos reagentes e produtos, conforme a expressão inicial $-r_R = k_1 C_R - k_2 C_P$. Por exemplo, se traçarmos uma reta na vertical a partir do ponto a, ou seja, uma reação que ocorre isotermicamente, podemos verificar esse comportamento. Nesse caso, para manter a temperatura constante precisaremos retirar calor do meio reacional. A partir do ponto a, a reação avança, ocorrendo o aumento da conversão e diminuição das taxas de reação química. Conforme mostrado na Figura 1.2a, a redução na concentração do reagente C_R provoca a diminuição da taxa da reação química. Isso é válido para reações de ordem positiva, ou seja, para a grande maioria das reações químicas.

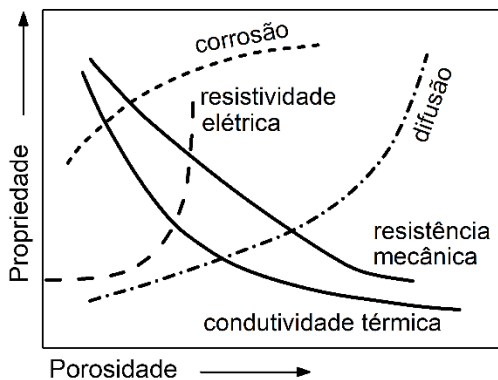
Com relação ao catalisador, outra propriedade importante é que ele permite realizar as reações em temperaturas mais baixas. Ao comparar a curva de conversão de uma reação térmica com outra catalítica, podemos confirmar, em uma mesma temperatura (25 °C) e considerando taxas de reações iguais (1 mol/L.min), a curva de conversão do catalisador está mais próxima do equilíbrio (Figura 1.2b). Para uma determinada conversão X de 70% (indicada com uma seta), a mesma produção é atingida em temperaturas menores quando em presença do catalisador (25 °C ao invés de 43 °C). Isso porque o aumento da constante cinética k , em decorrência da diminuição da energia de ativação, é compensado pela diminuição da temperatura. Apesar

desse importante papel do catalisador na reação química, não há como impedir a reação térmica, que ocorre fora da superfície ativa do catalisador. Se compararmos as taxas das reações catalítica e térmica a 25 °C e na conversão de 70%, nota-se que as taxas são 1,0 e aproximadamente 0,4 mol/L.min (curva não desenhada, pois se sobrepõe a de 1,0), respectivamente, ou seja, ambas ocorrem, mas a catalítica tem mais do que o dobro do valor. Essa diferença será tanto maior quanto menor for a energia de ativação da reação catalítica. Por causa desse comportamento, é sempre adequado conduzir experimentos de reação sem a presença do catalisador para verificar a influência da reação térmica. Se o resultado não for diferente, o material utilizado como “catalisador” é inerte e não tem atividade.

1.2 A porosidade de catalisadores

Muitas propriedades dos materiais porosos podem ser relacionadas através de suas porosidades, como visto na Figura 1.3. Porém a forma e orientação dos poros também influenciam nas diferentes propriedades e aplicações.⁴ Muitos materiais sintéticos, tais como concreto e cerâmicas, e naturais, tais como solos e zeólitas, e tecidos biológicos, tais como madeira e cortiça, são meios porosos.

Fig. 1.3 – Influência da porosidade de sólidos em suas propriedades físicas, químicas e elétricas



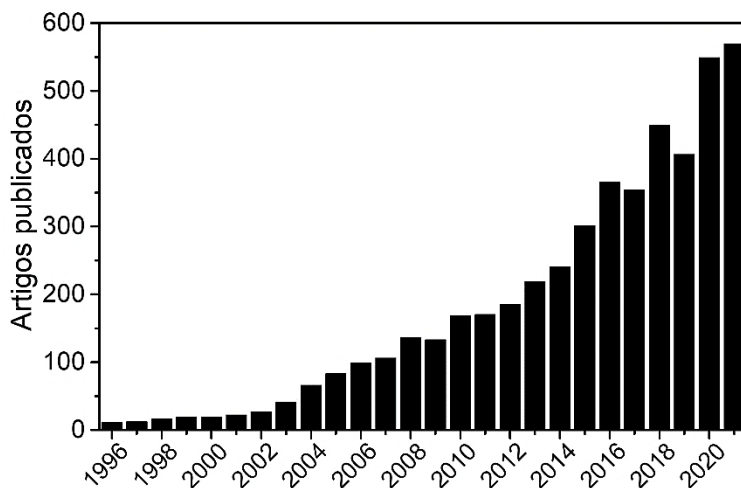
As propriedades dos meios porosos são usadas em muitas áreas, da ciência básica à Engenharia. Por exemplo, é conhecido na Engenharia Civil que a existência de poros no concreto favorece a sua secagem, mas a difusão

de água e de diferentes gases, que ocorre em regiões de muito frio e de intensa poluição atmosférica, associados ao gelo e degelo, rapidamente o danifica. Na Engenharia Ambiental, a porosidade é importante no projeto de filtros industriais, que devem proporcionar não somente eficiência de retenção de sólidos e permeabilidade ao meio fluido, mas também uma resistência mecânica adequada para não se romper durante a operação. Esses parâmetros são influenciados de formas distintas pela estrutura porosa do meio filtrante. Os poros grandes beneficiam a permeabilidade, mas diminuem a eficácia de coleta das partículas poluentes. Os poros pequenos, por outro lado, aumentam a eficiência de retenção, mas aumentam a resistência ao escoamento e conseqüente perda de pressão no filtro.⁵

Os poros, quando expostos ao ambiente, normalmente apresentam baixa condutividade térmica, pois estão preenchidos com gás que não é um bom condutor de calor, como ilustrado na dependência entre a condutividade térmica e a porosidade na Figura 1.3. Por outro lado, os sólidos porosos, associados a altas áreas específicas, estão sujeitos à corrosão generalizada com perda constante de espessura; conseqüentemente, torna-se difícil a adoção de formas de proteção a integridade do material, especialmente os metálicos. Quando houver alguma questão relacionada à resistência mecânica, a porosidade precisa ser controlada, porque poros fechados podem causar tensões internas no material que levam ao surgimento de trincas ou alterações dimensionais do material.⁶

Todos esses exemplos mostram que a modificação da porosidade de sólidos é necessária quando se deseja melhorar a sua funcionalidade. Na catálise heterogênea, o controle da porosidade dos catalisadores tem um papel fundamental na sua aplicação, e a busca por essa ação tem sido objeto de inúmeros estudos, como pode-se verificar na Figura 1.4 para estudos publicados em um período de 25 anos.

Fig. 1.4 – Evolução de publicações, de acordo com busca na base de dados da *Web of Science* com as palavras-chave “*catalysis*” e “*porosity*”



Apesar da importância da porosidade na catálise, há situações em que se desejam catalisadores pouco porosos, nos quais a superfície disponível para a reação química é formada essencialmente pela superfície geométrica externa do material. Esses catalisadores são empregados em duas situações: em reações muito exotérmicas e/ou quando ocorrem reações em série ($A \rightarrow B \rightarrow C$) em que o produto desejado B é um intermediário. Por exemplo, altas temperaturas na superfície do catalisador acarretam taxas de reação elevadas, tornando desnecessário o emprego de catalisadores porosos. Nesse caso a porosidade de nada serviria, pois praticamente a reação ocorre na superfície externa, não havendo difusão dos reagentes ao interior dos poros.⁷ De fato, se a reação ocorresse no cerne do grão de um catalisador com a liberação de grande quantidade de energia, haveria um amplo gradiente de temperatura com a formação de pontos quentes e consequente sinterização ou mudança da fase ativa do catalisador, com acentuada diminuição de sua eficiência. Como geralmente os catalisadores são constituídos por suportes que apresentam baixa condutividade térmica, ou seja, alta inércia térmica na dissipação do calor de reação, esse efeito torna-se mais grave. Em se tratando de reações químicas em série, os catalisadores não porosos também são empregados, pois a reação pode prosseguir com a formação de outros produtos como consequência da conversão de um intermediário que esteve mais tempo em contato com a superfície do catalisador por processos seguidos de quimissorção e dessorção.²

Por outro lado, em reações químicas lentas, quanto maior a superfície exposta do catalisador, maior será o contato do reagente com a superfície ativa, e, portanto, maior será a conversão dos reagentes. A solução para esse fim é o uso de catalisadores porosos, que apresentam uma superfície interna até milhares de vezes superior à superfície externa. O interessante no desenvolvimento de catalisadores porosos é que a criação e desenho dos poros não somente interfere na difusão facilitada de reagentes, produtos e de calor, como também surgem algumas propriedades singulares de atividade da superfície.¹¹ Dessa forma, a eficiência do material poderia ser ampliada modificando-se sua propriedade química, ou seja, a composição e organização dos átomos da superfície que está exposta aos reagentes e produtos.

Para catalisadores, sempre que falamos em porosidade, pensamos basicamente em difusão mássica de reagentes e produtos. No entanto a porosidade pode trazer vários benefícios:

- (1) difusão de reagentes e produtos: transporte facilitado de reagentes e produtos nos poros do catalisador aumentando a disponibilidade de compostos químicos e, conseqüentemente, a velocidade com que a reação química ocorre;
- (2) seletividade de forma: esta é uma propriedade clássica de sólidos microporosos, que, por apresentarem uma complexa rede de poros e canais, podem influenciar na seletividade a reagentes, a produtos e no estado de transição de moléculas reativas;
- (3) efeito de confinamento: está associada à proximidade do tamanho das moléculas reativas ao tamanho dos poros e cavidades do catalisador, causando alterações na molécula por sua interação com a superfície do sólido por ligações de hidrogênio, interações van der Waals, dipolo-dipolo etc., e acelerando, conseqüentemente, o efeito catalítico;
- (4) dispersão da fase ativa: os catalisadores porosos apresentam uma alta superfície para a dispersão de fases ativas, o que é particularmente importante no caso de metais de alto custo, como ouro ou ródio;
- (5) resistência à sinterização: os suportes porosos melhoram a estabilidade do catalisador, evitando a sinterização da fase ativa metálica com a temperatura. A dispersão do metal no suporte na forma de partículas de dimensões muito pequenas garante uma área metálica específica elevada. No entanto essa condição é termodinamicamente instável, pois a aglomeração das partículas leva à diminuição da energia livre

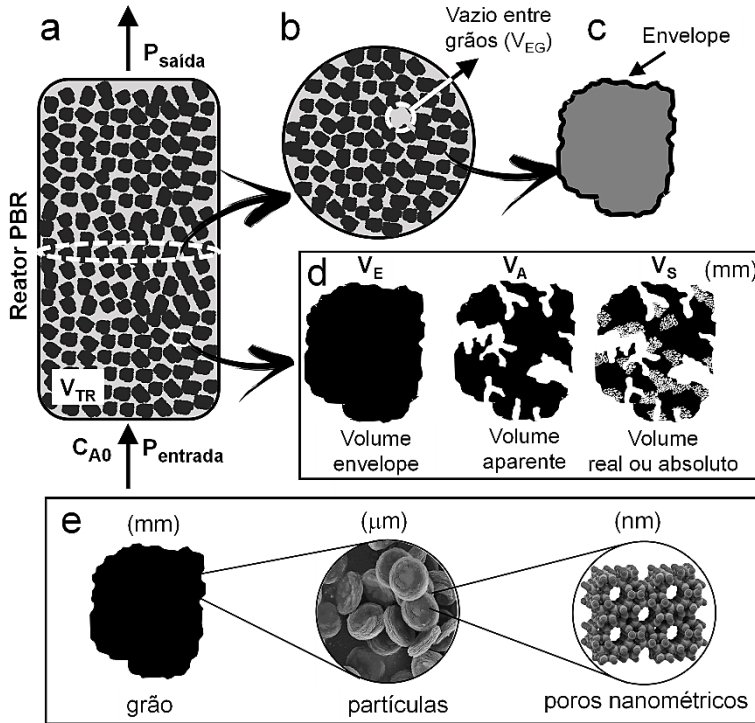
de superfície. O processo que é controlado pelo transporte do metal normalmente é lento. Inicia-se em temperaturas conhecidas como temperatura de Hüttig ($T_H \approx 1/3 T_f$) e de Tammann ($T_T \approx 1/2 T_f$),¹² em que T_f é a temperatura de fusão, ou seja, o processo ocorre em temperaturas bastante inferiores à sua fusão;

- (6) resistência ao coque: os poros secundários podem funcionar como bolsões para acúmulo do coque que é formado inevitavelmente no curso da reação, diminuindo a desativação;
- (7) dependência das propriedades químicas do catalisador com a forma: ao sintetizar um catalisador poroso, pode ocorrer a alteração de algumas propriedades químicas da superfície em comparação com o mesmo catalisador na forma densa — por exemplo, com a formação de mais hidroxilas ou mudança na densidade de sítios ativos, melhorando a sua atividade.¹³

A POROSIDADE DO LEITO CATALÍTICO, DO CATALISADOR E A CLASSIFICAÇÃO DO TAMANHO DOS POROS

A porosidade, usualmente representada pela letra grega épsilon (ϵ), descreve a fração de espaço vazio no catalisador, que contém em seu interior, por exemplo, ar ou água, ou para o catalisador no interior de um reator químico em funcionamento, os reagentes, os produtos e os inertes. A porosidade pode referir-se à porosidade do ϵ_c catalisador (na forma de monólito ou granulado) ou à porosidade ϵ_r do leito do reator. Na situação particular em que um catalisador, originalmente na forma de pó, é granulado e colocado em um leito, o sólido passa a conter além da porosidade gerada pelos poros e cavidades do material, o vazio entre os grânulos. Dessa forma, a porosidade depende das fronteiras definidas para o sistema, pois pode referir-se apenas a um grão de um catalisador ou a todo o leito (Figura 2.1).

Fig. 2.1 – (a) Reator contínuo de leito empacotado (PBR, do inglês *packed bed reactor*) de volume total V_{TR} , (b) grãos porosos em uma seção circular do reator PBR indicando o volume de vazios do reator, (c) um grão isolado (de geometria irregular), contendo poros (abertos e/ou fechados), (d) características porosas do grão isolado: volume envelope (V_E), volume aparente (V_A) e volume real do sólido (V_S) e (e) o grão é composto de partículas micrométricas individuais (μm), com poros primários nanométricos (nm), aglomeradas em grãos milimétricos (mm)



A porosidade é definida pela razão V_V/V_T , em que V_V é o volume de vazios e V_T o volume total, que pode ser o volume geométrico do grão do catalisador (V_E , para obter ϵ_c) ou o volume total do leito catalítico (V_{TR} , para obter ϵ_r). A porosidade é um número adimensional, uma fração compreendida entre 0 e 1, e que pode também ser representada, em termos percentuais, pela multiplicação da fração por 100. Alternativamente, a porosidade ϵ_c também pode ser calculada a partir da densidade envelope (ρ_E) dividida pela densidade real (ρ_R) do material que compõe o grão de catalisador da seguinte forma $\epsilon_c = 1 - \rho_E/\rho_R$.

O volume de vazios depende do tamanho e forma dos grânulos e como estão empacotados. Existem quatro acepções principais de volume que se aplicam ao reator empacotado e ao grânulo de catalisador, conforme ilustra a Figura 2.1. Existe o volume total do reator (V_{TR}), o volume envelope (V_E), o volume aparente (V_A) e o volume real do sólido (V_S). O “volume total do reator” representa o volume geométrico do sistema que contém os grânulos, ou seja, o leito catalítico. O “volume envelope” corresponde ao volume deslocado por um grão ao ser mergulhado completamente em um líquido, considerando que o líquido não penetra espontaneamente nos poros (é comum utilizar mercúrio, pois o seu ângulo de contato é elevado, acima de 90° para a maioria dos materiais, não “molhando” o grânulo, mas apenas o envolvendo). O “volume aparente” representa o volume efetivamente acessado pelas moléculas reagentes e produtos. Usualmente utiliza-se a técnica de porosimetria de intrusão de mercúrio até elevadas pressões para se determinar V_E e V_A (conforme descrito no item 4.1). O “volume real” é determinado por picnometria. Nesse caso, o hélio (com raio atômico de apenas 28 pm) é o fluido mais adequado para preencher os poros do material. Definido o material que constitui o catalisador, V_S é sempre constante (por exemplo, para a alumina o V_S é 0,25 cm³/g e para a sílica é 0,45 cm³/g). Considerando essas definições, o volume total do reator pode ser calculado da seguinte forma:

$$V_{TR} = V_S + V_{PA} + V_{PF} + V_{EG}$$

em que,

$$\begin{aligned} V_{PF} &= V_A - V_S \\ V_{PA} &= V_E - V_S - V_{PF} \end{aligned}$$

onde V_{PF} é o volume de poros fechados, V_{PA} é o volume de poros abertos e V_{EG} o volume de vazios entre grãos.

O reator químico heterogêneo é uma estrutura hierárquica, com diversos níveis de porosidade. A Figura 2.1 mostra um reator PBR (*packed bed reactor*), que é um reator operado continuamente, ou seja, com alimentação de reagentes a uma determinada vazão e retirada constante de produtos e reagentes não convertidos. Em termos de preparação de catalisadores e empacotamento de leitos catalíticos, podemos sempre interferir em todos os volumes, com exceção de V_S .

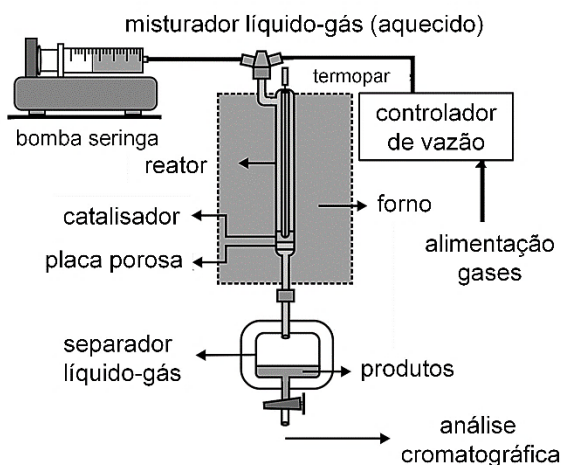
O poro de um material pode ser desorganizado e não ter uma forma definida, ou organizado de algumas formas.¹⁴ Para materiais cristalinos ou organizados, o poro pode ser um canal, que é um poro de dimensão única estendido infinitamente em pelo menos uma direção. Em certas estruturas, esses canais se cruzam formando sistemas de canais bi- ou tridimensionais. A dimensionalidade do sistema tem importância na desativação do catalisador, pois a obstrução em um sistema de canais unidimensionais impede completamente o acesso aos sítios ativos mais internos, enquanto caminhos de difusão alternativos estão disponíveis em sistemas de canais bi- e tridimensionais. O poro de material cristalino pode também conter janelas de dimensões menores que as cavidades nele existentes que podem limitar estericamente a entrada e saída de moléculas. Para materiais não cristalinos, podemos nos referir a bolsões, que são poros que também contêm janelas, mas geralmente têm dimensões maiores e sem a forma específica definida pela estrutura cristalina.

Na catálise heterogênea, a taxa de transporte em massa de reagente(s) (gás ou líquido) à superfície ativa do catalisador sólido pode influenciar significativamente a taxa de reação, seletividade e até mesmo o mecanismo. Dessa forma, é muito importante analisar a cinética da reação intrínseca adquirindo dados cinéticos em condições isentas de limitações de transporte de massa e calor. Uma das formas de minimizar esses efeitos são utilizando catalisadores em pó (ao invés da forma granulada apresentada na Figura 2.1) e uma pequena quantidade de catalisador. Chamamos esse reator de “reator diferencial”.

Teremos um “reator diferencial” puro contínuo quando a taxa de reação for constante em todos os pontos do leito do reator. Visto que as taxas dependem da concentração, essa suposição é geralmente razoável somente para pequenas conversões ou para reatores de pequena profundidade, assim como para pequenos gradientes de temperatura. Esse reator consiste em um tubo contendo uma quantidade muito pequena de catalisador na forma de uma lâmina fina ou disco (Figura 2.2). O reator diferencial é de fácil construção, de baixo custo e é largamente utilizado nas pesquisas fundamentais da catálise heterogênea. Durante a operação desse reator, tanto com reagentes líquidos ou gasosos, precauções devem ser tomadas para evitar o surgimento de caminhos preferenciais e canalizações, garantindo assim um escoamento uniforme através do leito catalítico. Para reações altamente exotérmicas ou endotérmicas, o catalisador pode ser misturado com quartzo ou carbetto de silício em pó, que são materiais quimicamente

inertes e ajudam a minimizar a formação de pontos quentes e gradientes de temperatura. Geralmente o carbeto de silício é preferido, pois apresenta uma condutividade térmica de 55 em comparação com o quartzo de 5 W/m.K.

Fig. 2.2 – Reator diferencial, um reator de bancada em que é utilizado uma lâmina ou um disco de catalisador (geralmente entre 50-200 mg). Na representação, o reator é alimentado com reagentes gás ou líquido, que é vaporizado ao passar por um misturador líquido-gás aquecido

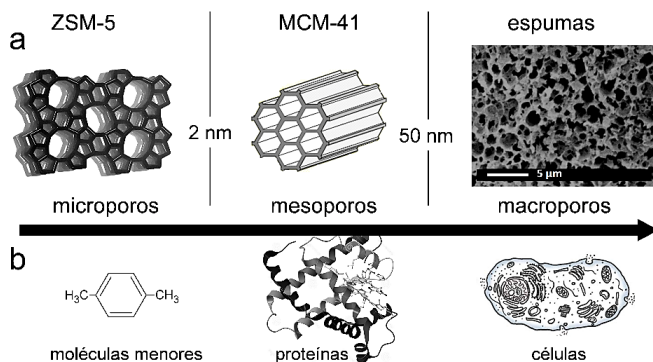


Apesar desses cuidados no preparo do reator para minimizar os efeitos difusionais de massa e calor, o catalisador ainda poderá apresentar uma porosidade primária, que depende de sua estrutura e do processo de síntese (por exemplo, zeólitas que têm uma estrutura cristalina definida, e os sólidos mesoporosos, tal como a MCM-41, que tem um arranjo hexagonal de poros). Por serem poros pequenos, em comparação com a dimensão das moléculas, a porosidade primária leva a propriedades catalíticas importantes dos materiais e é uma característica largamente pesquisada nos meios acadêmicos e na indústria. Seguindo as recomendações da IUPAC, a porosidade primária dos sólidos porosos é classificada de acordo com as dimensões de seus poros em micro, meso e macroporosos, para poros menores do que 2 nm, na faixa de 2 a 50 nm, e maiores do que 50 nm, respectivamente (Figura 2.3). O termo “dimensão” refere-se ao tamanho limitante de acessibilidade das moléculas que se difundem ao seu interior, ou seja, refere-se à sua menor dimensão. Essa classificação foi revisada em 1985 e é utilizada

desde então.¹⁵ Um dos problemas dessa classificação é que o termo “microporo” (< 2 nm) não tem qualquer relação com o sistema internacional de unidades micrometros, μm . O mesmo ocorre com mesoporo e macroporo. Várias propostas surgiram com o intuito de corrigir essa discrepância, mas são muito pouco usuais. Por exemplo, T. J. Mays sugere o uso dos termos “nanoporo”, “microporo” e “miliporo” para designar poros menores do que 100 nm, entre 100 nm e 100 μm e maiores do que 100 μm , respectivamente.¹⁶ Apesar disso, o uso da nomenclatura IUPAC está fortemente presente no dia a dia dos cientistas, e essa desconexão entre o tamanho e a nomenclatura é ajustada apresentando-se juntamente com a nomenclatura a real dimensão dos poros determinada pelas diferentes técnicas de caracterização.

A Figura 2.3 mostra o exemplo de alguns aluminossilicatos e comparativamente a dimensão de algumas moléculas que podem acessar seus poros. Os materiais micro e mesoporosos podem ser denominados também de peneiras moleculares, a depender do tamanho das moléculas que acessam os seus poros. O termo foi criado em 1932 por J. W. McBain para definir os sólidos porosos que atuam como peneiras em uma escala molecular.¹⁷ Pouco tempo antes, em 1925, O. Weigel e. Steinhoff observam pela primeira vez o efeito das peneiras moleculares com a chabazita, um mineral microporoso, que rapidamente adsorvia água, álcool metílico, álcool etílico e ácido fórmico, mas não adsorvia acetona nem éter etílico ou benzeno.¹⁸

Fig. 2.3 – (a) Classificação IUPAC de poros primários de catalisadores na escala nanométrica: zeólita ZSM-5 (*Zeolite Socony Mobil*), sílica mesoporosa MCM-41 (*Mobil Composition of Matter number 41*) e alumina macroporosa (espuma cerâmica); e (b) dimensões das moléculas que podem acessar os seus poros



2.1 Sobre a nomenclatura de materiais porosos

A nomenclatura de sólidos porosos não segue uma regra muito definida. Em geral, o descobridor da estrutura é quem a batiza, utilizando o nome da empresa, do local, da Universidade ou do laboratório onde ocorreu a descoberta. Os sólidos com a mesma composição podem receber diversos nomes, a depender de sua estrutura porosa. Por exemplo, as zeólitas, catalisadores microporosos largamente utilizados na indústria química, são em sua grande maioria aluminossilicatos contendo cátions alcalino ou alcalino-terrosos como cátions de compensação. As moléculas de água ocupam posições extraestruturais, solvatando os cátions ou preenchendo os poros e cavidades. Apesar de muitas dessas estruturas apresentarem a mesma composição, recebem nomes distintos a depender de sua organização cristalina. Os exemplos são a Faujasita (em homenagem a Barthélemy Faujas), LTA (Linde Type A), ZSM-5 (*Zeolite Socony Mobil*, e Socony, refere-se a *Standard Oil Company of New York*), VPI-5 (*Virginia Polytechnic Institute*), ITQ-2 (*Instituto de Tecnologia Química*) e CAL-1 (Campinas-Alessandria). O mesmo se aplica aos sólidos mesoporosos como a SBA-15 (*Santa Barbara Amorphous*) e MCM-41 (*Mobil Composition of Matter*) e aos macroporosos, 3DOM (*three-dimensional ordered macroporous materials*).

Com o intuito de uniformizar a nomenclatura, a *International Zeolite Association* criou um código de três letras maiúsculas, atribuídas por uma comissão de estruturas. Existem cerca de 250 estruturas zeolíticas e o mesmo número de códigos para descrevê-las. Dessa forma, as zeólitas mencionadas anteriormente recebem as seguintes nomenclaturas: FAU (Faujasita), LTA, MFI (ZSM-5), MWW (ITQ-2) e CHA (CAL-1). Infelizmente não há regras de nomenclatura para os sólidos meso e macroporosos. Os números que aparecem logo após o nome também foram atribuídos pelo descobridor da estrutura e pode ser simplesmente uma anotação ou o número de procedimentos experimentais até que se obtivesse sucesso na síntese.

Para as zeólitas e materiais da mesma família, as descrições completas dos tipos de estrutura são fornecidas no *Atlas of Zeolite Framework Types*.¹⁹ O código de três letras por si só transmite uma riqueza de informações sobre a estrutura do material e o sistema de poros, portanto deve ser anexado à fórmula química cristalina após um traço. A composição da fórmula química cristalina segue a célula unitária da zeólita, por exemplo $|\text{Na}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{27}|[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}]$ - LTA e $|\text{Na}_{55}|[\text{Al}_{55}\text{Si}_{137}\text{O}_{384}]$ - FAU. Os valores entre $||$ indicam a proporção molar do cátion de compensação e a quantidade de

água de hidratação, os valores entre [] indicam a composição da estrutura seguindo o tamanho da célula unitária. Dessa forma, a estrutura LTA tem 24 tetraedros por célula unitária (átomos de Al + Si) e a estrutura FAU 192. Se houver substituição isomórfica de algum dos dois elementos, Si ou Al, a indicação da quantidade substituída na rede cristalina ocorrerá entre os []. Se houver elemento extra rede, o que pode ocorrer com zeólitas desalumizadas por tratamentos com vapor de água em alta temperatura (ou em amostras dessilicalizadas), a quantidade de material externo à estrutura deverá ser indicada entre os | |. A quantidade de água de hidratação precisa ser determinada por método termogravimétrico. Para isso, convencionase manter a amostra em dessecador em contato com o vapor de uma solução saturada de cloreto de cálcio por, geralmente, 24 h, em temperatura ambiente, seguido de tratamento térmico para verificar a massa perdida, que corresponde à água de hidratação. Quando essa medida não é feita, o valor não é apresentado.

PROPRIEDADES DO LEITO CATALÍTICO ASSOCIADAS À POROSIDADE

A porosidade tem consequências não apenas na catálise desempenhada por catalisadores sólidos heterogêneos, mas também no projeto do reator químico como um todo. Por exemplo, muitas reações em escala industrial são catalisadas passando-se o reagente através de um leito recheado com grãos de catalisador, conforme ilustrado na Figura 2.1a^{20,3} Em geral, não é com os grãos isolados que se tem que tratar, mas com o leito constituído pelo conjunto deles. O leito pode ser fixo ou fluidizado. Utiliza-se fluidização quando a desativação é rápida para facilitar a regeneração frequente do catalisador. Para o leito fixo, uma das características mais importantes do leito é a fração de vazios ou porosidade do leito do reator (ϵ), pois influencia a resistência ao escoamento, a condutividade térmica, a área reativa, e, na realidade, condiciona as propriedades inerentes ao leito como um todo.

A presença simultânea de grãos finos e grossos leva a leitos de porosidade mais baixa que a dos leitos com grãos uniformes, pois os grãos finos escorregam entre os grandes e preenchem as frestas.^{21,22} Nessa situação, a perda de carga aumenta significativamente e o desempenho do reator é prejudicado. Uma das formas de evitar que isso ocorra é preocupar-se com a resistência dos grãos em relação à estabilidade mecânica (compressão) e à erosão ao atrito. O tamanho dos grãos e o tamanho do reator estão inter-relacionados na influência que exercem sobre a porosidade do leito do reator e escoamento dos reagentes e produtos. O diâmetro do reator também importa, pois a parede do reator interrompe a distribuição dos contatos entre os grãos e provoca maior fração de vazios. Esse efeito pode ser reduzido com o projeto de leitos porosos constituídos por anéis concêntricos, um deles junto à parede, com maior porosidade, e outro, central, com menor porosidade. No cálculo da queda de pressão através do leito, parte da vazão é atribuída a um dos anéis e parte ao outro, de modo que a queda de pressão através das duas seções fique equilibrada. Um tratamento que é mais simples considera a porosidade como uma função da razão

entre os diâmetros dos grãos (D_G) e do reator (D_R), D_G/D_R . Para um leito de um reator PBR, a porosidade ε_r , considerando o empacotamento de grãos esféricos, pode ser descrita de acordo com a equação 3.1.

$$\varepsilon_r = a + b \left(\frac{D_G}{D_R} \right)^c \quad (eq. 3.1)$$

em que a, b e c são constantes a serem determinadas experimentalmente.²³

Furnas propôs a relação da equação 3.2.²⁴

$$\varepsilon_r = 0,375 + 0,34 \frac{D_G}{D_R} \quad (eq. 3.2)$$

Ao fazer com que uma corrente fluida escoe por um leito poroso de catalisadores em grãos com diâmetro médio D_G , a consequência é a queda de pressão. Ou seja, a entrada do reator deve operar com uma pressão de fluido ($P_{entrada}$ na Figura 2.1a) maior que a pressão de saída. A diferença de pressão é a força motriz que faz com que o fluido escoe por entre os grãos. Para calcular essa queda de pressão, utiliza-se a equação de Ergun, equação 3.3.²⁵ Na equação, o termo $150(1 - \varepsilon_r)\mu/D_G$ é dominante para escoamento em regime laminar, e o termo $1,75Q_f$ para escoamento turbulento.

$$\frac{dP}{dz} = - \frac{Q_f}{\rho D_G} \left(\frac{1 - \varepsilon_r}{\varepsilon_r^3} \right) \left[\frac{150(1 - \varepsilon_r)\mu}{D_G} + 1,75Q_f \right] \quad (eq. 3.3)$$

em que, P = pressão, N/m²

ε_r = porosidade do leito

D_G = diâmetro médio do grânulo, m

μ = viscosidade do fluido, Pa.s

ρ = densidade do fluido, kg/m³

Q_f = fluxo (vazão mássica por área da seção perpendicular ao escoamento), kg/m².h

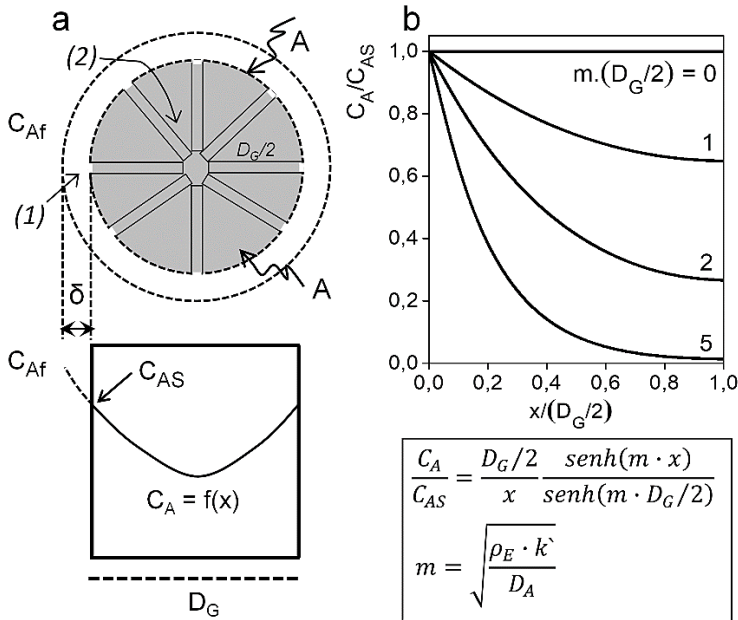
Se considerarmos um caso hipotético em que a densidade do fluido varia pouco com a pressão, ou seja ρ constante, a integração da equação de Ergun leva a equação 3.4, em que $P(z)$ corresponde a pressão ao longo do leito catalítico com comprimento z .

$$P(z) = P_{entrada} - \frac{Q_f}{\rho D_G} \left(\frac{1 - \varepsilon_r}{\varepsilon_r^3} \right) \left[\frac{150(1 - \varepsilon_r)\mu}{D_G} + 1,75Q_f \right] \cdot z \quad (eq. 3.4)$$

Com o aumento do diâmetro do grão, diminuimos a queda de pressão e, portanto, diminuimos o custo de processamento do reator. Contudo essa diminuição no custo nem sempre ocorrerá, e é preciso encontrar o tamanho de grão ideal — e a geometria, que nem sempre é esférica — para cada processo. Para grãos maiores, leva mais tempo para um dado número de moléculas de um reagente A e do produto se difundir tanto para o interior quanto para fora do catalisador quando estão reagindo (difusão interna). Consequentemente a velocidade global da reação diminui com o aumento do tamanho do grão. A Figura 3.1 ilustra que no interior do grão a concentração do reagente A (C_A) é menor do que a sua concentração na superfície (C_{AS}) e menor do que a sua concentração na corrente fluida (C_{Af}). Para o caso hipotético de que na superfície do catalisador ocorre uma reação irreversível de ordem n , a expressão cinética é $-r_A = k' \cdot C_A^n$, em que k' é a constante cinética e n a ordem da reação. Dessa forma, para quaisquer valores de $n > 0$, a taxa global da reação química sempre será menor quando houver uma diminuição de C_A . O termo $-r_A$ tem a unidade de mol/(volume.tempo) para reações em meios contínuos. No entanto, quando se utilizam catalisadores é comum representar na unidade de mol/(massa.tempo), ou seja, normaliza-se pela massa de catalisador ao invés de volume de reator (porque o volume depende da porosidade do catalisador e da forma de empacotamento dos grãos). Dessa forma, para uma reação de primeira ordem ($n = 1$), a constante cinética k , no sistema internacional, tem a unidade de $\text{m}^3/\text{kg}_{\text{catalisador}} \cdot \text{s}$.

A Figura 3.1a mostra que a concentração de A varia ao longo do filme estagnado de espessura δ que circunda os grãos de catalisador (difusão externa) e ao longo dos poros do catalisador (difusão interna). É possível prever o perfil da concentração interna. Entretanto precisamos inicialmente idealizar que o grão é uma esfera, os poros do grão são cilíndricos, sem intersecções, e com comprimento máximo $D_G/2$. Considera-se ainda que a difusão interna ocorre somente na direção x do cilindro, conforme indicado na Figura 3.1a. Dois mecanismos ocorrem simultaneamente ao longo do cilindro assim idealizado: o reagente flui no interior do poro por difusão, ao mesmo tempo que reage com os sítios ativos do catalisador ao longo de suas paredes. Considerando o modelo de difusão pela primeira Lei de Fick ($J_A = -D_A \cdot dC_A/dx$) e uma reação elementar irreversível de primeira ordem (ou seja $-r_A = k' \cdot C_A$), obtém-se a relação matemática para a concentração de A ao longo do comprimento x de poros de comprimento $D_G/2$ (apresentada na Figura 3.1b).

Fig. 3.1 – (a) Perfil de concentração de um reagente A ao longo de um grão esférico de diâmetro D_G : (1) difusão externa (δ refere-se a espessura da camada de fluido estagnado ao redor do grão) e (2) difusão interna; (b) Perfil de concentração do reagente A, que difunde-se e reage de acordo com uma reação elementar de primeira ordem, ao longo de um poro cilíndrico de comprimento $D_G/2$; estimado a partir de diferentes valores do módulo de Thiele ($m \cdot D_G/2$).



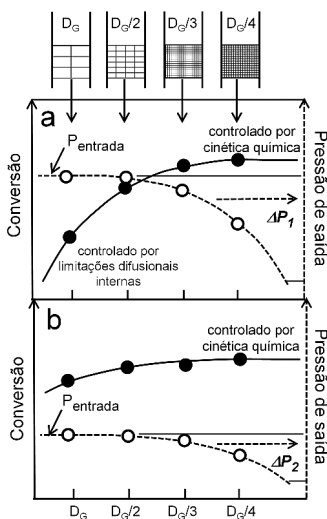
A equação $C_A/C_{AS} = f(x)$ fornece a variação da concentração de A em função da posição x no poro do catalisador e em função do módulo de Thiele, $\phi = m \cdot (D_G/2)$, um parâmetro adimensional.²⁶ A concentração normalizada C_A/C_{AS} , para distintos valores do módulo de Thiele, está apresentada na Figura 3.1b. Para baixos valores de ϕ , ou seja $\ll 1$, a concentração do reagente não diminui significativamente, o que pode indicar reação lenta (baixo valor de k') ou uma difusão rápida (alto valor do coeficiente de difusão, D_A). Para valores grandes de ϕ , ou seja $\gg 1$, a concentração do reagente cai rapidamente a zero no interior do grão, logo a difusão influencia fortemente a taxa de reação. Para as situações de altos valores do módulo de Thiele (k' grande e D_A pequeno), não há sentido preservar a existência de poros muito longos no catalisador, ou seja, trata-se da situação em que o uso de catalisadores não porosos é preferível.

Para uma reação de ordem n , o módulo de Thiele é representado pela equação 3.5:

$$\varphi_n = D_G / 2 \cdot \sqrt{\frac{(n+1) \cdot \rho_E \cdot k' \cdot C_A^{n-1}}{D_A}} \quad (\text{eq. 3.5})$$

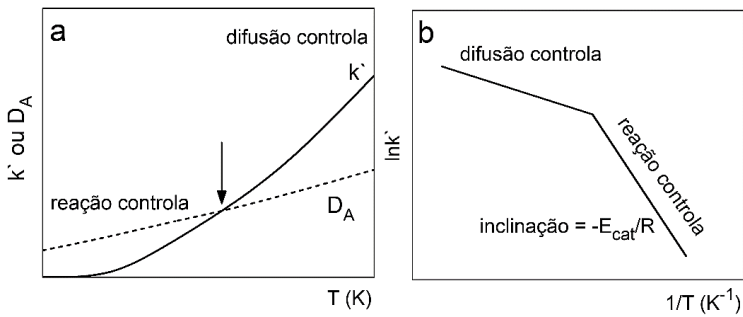
A Figura 3.2 mostra que a conversão dos reagentes e a queda de pressão em um reator de leito fixo são propriedades antagônicas. Na Figura 3.2a, para catalisador pouco poroso, com diâmetro D_G , a perda de carga ΔP_1 é desprezível e a pressão de saída se aproxima da pressão de entrada, mas a difusão interna limita o acesso do reagente aos sítios ativos presentes no interior do grão do catalisador, fazendo com que a conversão global seja pequena. Com a diminuição de D_G (por exemplo, $D_G/4$), apesar de a difusão interna ser pequena e ocorrer o aumento da conversão global, a perda de carga ΔP_1 é grande. Para a situação em que os grãos são mais porosos (Figura 3.2b), por conta da existência de uma porosidade intragranular secundária, a perda de carga pode ser reduzida ($\Delta P_2 \ll \Delta P_1$), e a conversão, aumentada. O aumento de porosidade pode ser obtido durante a granulação dos catalisadores, secagem, rápida eliminação de compostos voláteis durante o tratamento térmico, manipulação de monólitos etc., que originam vazios nos grãos, propositadamente ou não.

Fig. 3.2 – Relação entre conversão do reagente A, queda de pressão e diâmetro D_G dos grãos de catalisador para (a) grão de catalisador não poroso e (b) grão de catalisador poroso



Em reatores com catalisadores granulados, a reação global é muito frequentemente limitada pela difusão. O outro extremo é a reação global limitada pela reação, quando a difusão é rápida o suficiente para que a taxa de reação intrínseca seja observada. Certamente, regimes intermediários também são possíveis. A diferença entre esses dois regimes pode ser verificada na dependência da temperatura em que ocorre a reação com a taxa medida, uma vez que as energias de ativação são geralmente maiores para etapas de reação química do que para difusão. Um exemplo da transição de uma reação global limitada pela reação para uma reação global limitada pela difusão é apresentado na Figura 3.3a, que mostra que a constante cinética k' cresce mais rapidamente que a difusão D_A em função da temperatura. Se a equação de Arrhenius é apresentada em sua forma linearizada em toda a faixa de temperatura ($\ln k' = \ln k'_0 - E_{cat}/RT$, Figura 3.3b), verifica-se que, a baixas temperaturas, a inclinação corresponde à energia de ativação E_{cat} da reação na superfície. À medida que a temperatura aumenta, é observado um outro comportamento, com brusca redução da inclinação ($-E_{cat}/R$), sinalizando que a taxa da reação global passa a ser fortemente limitada pela difusão.

Fig. 3.3 - (a) Constante cinética (linha contínua) e de difusão efetiva (linha tracejada) em função da temperatura e **(b)** gráfico de Arrhenius para uma reação sem e com resistência externa à transferência de massa.

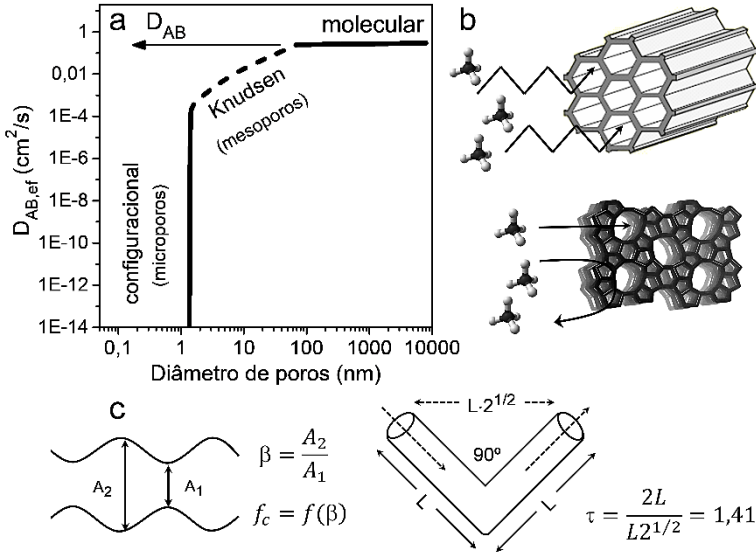


Quando um sistema reacional é limitado pela difusão externa, as limitações de transporte podem ser reduzidas aumentando a vazão do fluido para aumentar a turbulência do escoamento, garantindo que o tempo de contato entre os reagentes e o catalisador permaneça constante. Se a turbulência de escoamento do fluido ao redor do grão é aumentada e a conversão não se altera, significa que a resistência ao transporte de massa

externo é insignificante. A avaliação do transporte interno é mais difícil, pois muitos catalisadores heterogêneos apresentam porosidade primária inerente à sua estrutura em uma ampla gama de escalas (micro, meso e/ou macroporos), e a difusividade de moléculas confinadas nesses poros é muito mais complexa. No entanto a engenharia de poros dos catalisadores nessas escalas pode trazer benefícios na catálise ao melhorar o desempenho global dos processos catalíticos, e, dessa forma, a restrição difusional interna pode ser desejada.

Para a estimativa do perfil de concentração nos poros de um catalisador, precisamos determinar a difusão efetiva de uma molécula A no meio B ($D_{AB,ef}$), que está relacionada com a difusão molecular D_{AB} , ou seja, difusão de A em B sem a influência de choques com as paredes internas ou poros, que retardem a transferência de massa no interior dos poros. Dessa forma, $D_{AB,ef}$ é sempre menor que D_{AB} (Figura 3.4).²⁷ O coeficiente de difusão é o fator de proporcionalidade na lei de Fick, geralmente dependente do tamanho da molécula e de outras propriedades das moléculas (densidade, viscosidade, interações químicas etc.), bem como da temperatura e da pressão. Os coeficientes de difusão de uma substância em outra são comumente determinados experimentalmente e apresentados em tabelas de referência. Uma das equações mais comuns usadas na previsão de difusividade de gases A-B devido a seus fundamentos teóricos é a equação de Hirschfelder-Bird-Spotz (equação 3.6).^{28, 29} Com base em diversos valores experimentais das difusividades de vários gases binários, Fuller determinou os coeficientes dessa equação obtendo a equação 3.7.³⁰ Nessas equações, P é a pressão em atm; M_i é a massa molecular do componente i em g/mol; T é a temperatura em K; σ_{AB} é o diâmetro de colisão médio de A e B em Å; Ω_{AB} é a integração de colisão para a difusão (adimensional); ΣV_i é a soma dos volumes de difusão (consultar a tabela no trabalho de Fuller); e D_{AB} é fornecido em cm^2/s . Por exemplo, o coeficiente D_{AB} do hélio difundindo-se no nitrogênio é de $0,75 \text{ cm}^2/\text{s}$.

Fig. 3.4 – (a) Regimes difusionais internos em catalisadores porosos, (b) representação da difusão Knudsen em catalisadores mesoporosos e configuracional em catalisadores microporosos, (c) definição do fator de constrição (f_c , em que A_i é a área da seção transversal perpendicular à direção do escoamento) e da tortuosidade (τ , que no exemplo de poros com angulo reto - triângulo retângulo - tem o valor de 1,41)



$$D_{AB} = \frac{0,00266T^{3/2}}{P \cdot M_{AB}^{0,5} \cdot \sigma_{AB}^2 \cdot \Omega_D} \quad (eq. 3.6)$$

$$D_{AB} = \frac{10^{-3}T^{1,75} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}}{P \left[(\Sigma V_A)^{1/3} + (\Sigma V_B)^{1/3} \right]^2} \quad (eq. 3.7)$$

Existem três regimes difusionais que são classificados de acordo com o tamanho dos poros do catalisador em que se difundem e de acordo com a faixa de valores de $D_{AB,ef}$. Para poros muito grandes, onde o percurso livre médio das moléculas (distância média percorrida entre duas colisões sucessivas de uma molécula) é muito pequeno quando comparado com o diâmetro dos poros, a difusão é apenas de natureza molecular. Nesse regime, o valor de $D_{AB,ef}$ é usualmente maior do que 1×10^{-1} cm²/s.³¹ Já no regime de Knudsen, normalmente aplicável a materiais com poros entre 10 e 100 nm,

ocorre quando o percurso livre médio das moléculas é da mesma ordem de grandeza do diâmetro dos poros. Na difusão Knudsen, a colisão das moléculas com a parede do sólido é mais importante do que as colisões intramoleculares decorrentes do movimento Browniano, pois, ao colidir e interagir por um curto período de tempo com a parede do poro, a molécula pode mudar a direção natural da difusão em movimento aleatório.³² O coeficiente de difusão Knudsen pode variar entre 1×10^{-5} e 1×10^{-1} cm²/s. Finalmente, o regime configuracional aplica-se para moléculas de reagentes e produtos que tenham diâmetro cinético da mesma ordem de grandeza que o diâmetro dos poros do sólido. Isso ocorre nos sólidos microporosos com $D_{AB,ef}$ normalmente compreendido entre 1×10^{-14} e 1×10^{-5} cm²/s.

Podemos determinar $D_{AB,ef}$ por meio da equação 3.8, em que ε_c é a porosidade do catalisador, f_c é o fator de restrição (função de β , relação entre as áreas perpendiculares ao fluxo difusivo), e τ é a tortuosidade (Figura 3.4). Todos esses parâmetros são adimensionais. A tortuosidade é calculada como a distância efetivamente percorrida pela molécula dividida pela menor distância entre o ponto inicial e final. Para $\beta = 10$, f_c vale 0,5. Para o caso em que o fator f_c é próximo de 1, podemos escrever simplificadamente como $D_{AB,ef} = D_{ABc} / \tau$. É difícil determinar a tortuosidade experimentalmente, e, em geral, a tortuosidade é calculada usando a porosidade e o coeficiente de difusão medido experimentalmente. Várias correlações empíricas, que sugerem uma relação entre tortuosidade e porosidade (como as de Maxwell, Weisberg, Comiti-Renaud e de Boudreau), podem ser encontradas na publicação de Delgado.³³ Infelizmente, essas correlações foram desenvolvidas a partir da porosidade intergranular de leitos empacotados (e não intragranular).

O modelo da equação 3.8 é aplicável a sólidos em que as colisões intermoleculares prevalecem em comparação com os choques com as paredes, ou seja, é mais adequada a sólidos macroporosos (regime de difusão molecular). A equação tem limitações para a difusão em poros de catalisadores micro e mesoporosos, nos quais $D_{AB,ef}$ depende principalmente dos tamanhos relativos das moléculas e dos poros. Para os materiais com poros menores, em que as colisões das moléculas com as paredes são mais frequentes, pode-se estimar a difusão de Knudsen pela equação 3.9, em que r_p é o raio médio do poro (em cm), T é a temperatura (em K), e M_A é a massa molecular de A (em g/mol). $D_{AB,ef}$ é dado em cm²/s. Alternativamente, uma expressão desenvolvida por Ternan permite prever o $D_{AB,ef}$ de líquidos em catalisadores de poros pequenos (equação 3.10).³⁴ Na equação, λ corresponde à razão entre

o diâmetro cinético da molécula em relação ao diâmetro do poro, e P_T é um parâmetro empírico que depende da viscosidade. As equações são boas previsões da grandeza de $D_{AB,ef}$, mas aplicam-se apenas a sistemas macro e mesoporosos. Para sistemas microporos, não existem equações para determinar $D_{AB,ef}$ no regime configuracional, sendo necessário na maioria das vezes realizar medidas experimentais.

$$D_{AB,ef} = D_{AB} \frac{\varepsilon_c \cdot f_c}{\tau} \quad (\text{macroporos - gases}) \quad (\text{eq. 3.8})$$

$$D_{AB,ef} = 9700 r_p \sqrt{\frac{T}{M_A}} \quad (\text{mesoporos - gases}) \quad (\text{eq. 3.9})$$

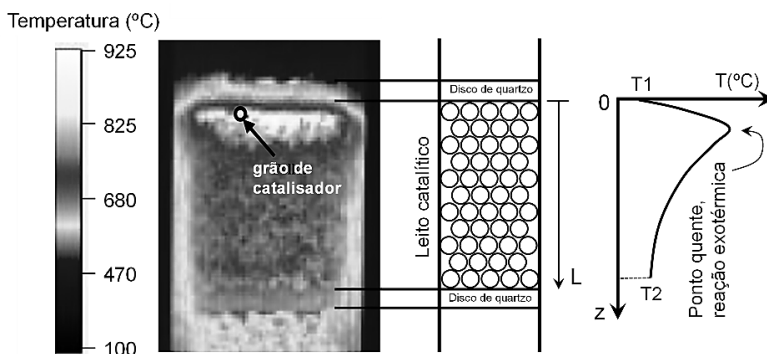
$$D_{AB,ef} = D_{AB} \frac{(1 - \lambda)^2}{1 + P_T \cdot \lambda} \quad (\text{líquidos}) \quad (\text{eq. 3.10})$$

No regime configuracional, em materiais com sistema de poros unidimensionais, as moléculas se difundem em fila (*single file diffusion*), adsorvendo-dessorvendo de sítio em sítio. Para uma molécula movendo-se ao longo dessa linha, se a adsorção for forte, a difusão cai drasticamente, pois não há espaço disponível no poro para a passagem de outras moléculas. Esse comportamento, chamado de *road block* (bloqueio de vias), é responsável pela baixa atividade de muitos catalisadores, principalmente daqueles utilizados na conversão de compostos aromáticos oxigenados.³⁵ Uma das formas de melhorar o desempenho do catalisador nessa situação é criar uma porosidade secundária, muito frequentemente obtida durante os processos de síntese.

Outra característica importante a ser considerada em reatores contendo catalisador empacotado é o aspecto térmico da reação, ou seja, reações altamente exo- ou endotérmicas. As reações exotérmicas que ocorrem nesses reatores produzem um perfil de temperatura semelhante ao apresentado na imagem térmica da Figura 3.5, que mostra o perfil de temperatura no reator durante a reação de reforma do metano.³⁶ Na entrada do reator, em que a concentração dos reagentes e, portanto, a taxa de reação é máxima, a temperatura atinge o seu valor máximo. A consequência é a formação de pontos quentes, que podem levar à sinterização da fase ativa ou colapso da estrutura do material e, conseqüentemente, desativação do catalisador, além da diminuição de seletividade aos produtos como decorrência do favorecimento de reações químicas múltiplas. Outros problemas podem surgir. Por exemplo, alguns catalisadores são constituídos de uma solução sólida com os elementos distribuídos homogeneamente, tal como $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$,

e certas temperaturas de reação favorecem a segregação de fases, desativando-os. Já o catalisador usado na oxidação do metanol a formaldeído, o molibdato de ferro, pode sofrer volatilização do óxido de molibdênio, pois a reação é fortemente exotérmica.

Fig. 3.5 – Imagem térmica de um leito catalítico em que ocorre uma reação altamente exotérmica



Em geral as limitações de transporte de calor são menos significativas em reações na fase líquida, porque os líquidos tendem a ter alta condutividade térmica e capacidade calorífica em relação aos gases. Quando ocorre a difusão dos reagentes para o interior dos grãos e o calor é liberado em seu interior, o problema é agravado, pois em sua maioria os grãos são constituídos de material cerâmico com baixa condutividade térmica. Certamente o uso de catalisadores porosos minimiza esse efeito. É comum encontrar grãos de catalisadores na forma de cilindros perfurados, para facilitar a condução de calor e diminuir a formação de pontos quentes.

Os fenômenos de transferência de massa e calor podem ser analisados de maneira semelhante com analogia entre as duas equações constituintes, a Lei de Fick da difusão e a Lei de Fourier da condução. O problema é que, quando tratamos de temperatura, não conseguimos dissociar esse efeito da taxa de reação, pois a constante cinética da reação depende da temperatura, de acordo com a equação de Arrhenius $k' = k_0' \times \exp(-E_{cat}/RT)$.

Para a análise de transferência de calor, considere um sistema simplificado em que uma reação em fase gás irreversível $A \rightarrow B$ ocorre na superfície de um catalisador denso que não contenha poros, ou seja, ocorre

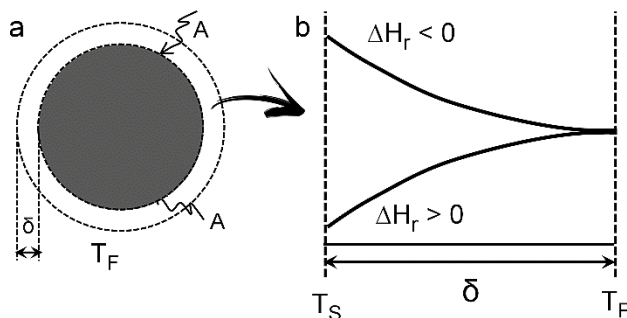
somente em sua área geométrica externa. Considere também que o calor de reação ΔH_r (J/mol de A) é diferente de zero, e haverá, portanto, consumo ou liberação de calor durante a reação. Se a reação ocorrer com taxa global $-R_A$ (mol de A/g_{catalisador}.s), o calor Q (J/g_{catalisador}.s) liberado ou consumido na reação é dado pela equação 3.11. Essa quantidade de calor levará a uma temperatura T_s na superfície diferente de T_f , temperatura do fluido (Figura 3.6). Quando as temperaturas do sólido e do fluido estão em regime, temos que $(-R_A) \cdot (-\Delta H_r) = A \cdot h \cdot (T_s - T_f)$. Nessa equação, A é a área geométrica externa e h o coeficiente convectivo de troca térmica. Como $-R_A$, A e h são sempre positivos, a relação entre T_s e T_f depende do valor de ΔH_r . A temperatura na superfície do sólido T_s está dada pela equação 3.12:

$$Q = (-R_A) \cdot (-\Delta H_r) \quad (eq. 3.11)$$

$$T_s = T_f - \frac{\Delta H_r \cdot (-R_A)}{A \cdot h} \quad (eq. 3.12)$$

Pela equação vemos que $T_s \approx T_f$ somente se $\Delta H_r \cdot (-R_A) \approx 0$, ou seja, a entalpia da reação é baixa ou a taxa da reação é bastante lenta, ou se $h \cdot A \gg 0$, o que ocorre em sistemas com alto transporte térmico (por exemplo, em altas vazões) e sólidos não porosos de alta área específica (finamente divididos). Caso essas condições não sejam satisfeitas, o sólido não será isotérmico com o fluido, resultando em um perfil de temperatura na película de fluido existente sobre o sólido conforme consta na Figura 3.6. Para um reator contendo grãos de catalisador empacotado, o coeficiente convectivo de troca térmica h geralmente é expresso pelo número de Nusselt (Nu) em função dos números de Reynolds (Re) e Prandtl (Pr), ou seja, $Nu = hD_G / \lambda_f = aRe^b Pr^c$. Para um reator com leito poroso, a porosidade favorece a turbulência do escoamento, aumentando o número de Reynolds. Dessa forma, um leito poroso favorecerá maior troca térmica em comparação com um leito de grãos densos, e a temperatura da superfície poderá ser aproximadamente a própria temperatura do fluido.

Fig. 3.6 – (a) Grão de catalisador com a indicação da temperatura do fluido que o circunda (T_F) e (b) perfil de temperatura ao longo da camada de fluido estagnado (δ) que existe ao redor do grão e a indicação das temperaturas na superfície a depender da entalpia da reação

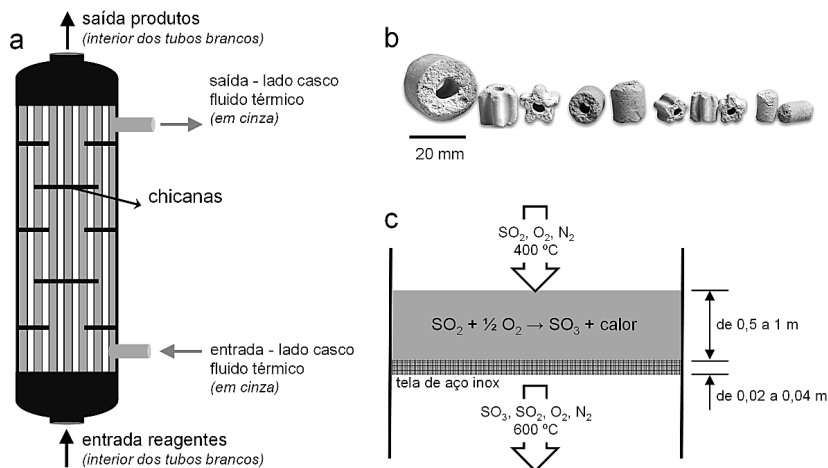


Existem algumas configurações de reatores industriais que minimizam os efeitos térmicos e preservam a vida útil do catalisador. Um exemplo é o reator de leito empacotado para a oxidação do eteno ao óxido de eteno utilizando prata suportada em alumina como catalisador. O reator tem um pouco mais de dois metros de diâmetro, e os catalisadores são dispostos ao longo de 2.700 tubos de cerca de 4 cm de diâmetro cada.³⁷ Os tubos são imersos em um fluido térmico que permite a rápida troca de calor, com uma configuração muito parecida a um trocador de calor casco-e-tubos contendo chicanas para aumentar a turbulência do escoamento e, conseqüentemente, a troca térmica. Com o uso de tubos de pequeno diâmetro, o gradiente de temperatura radial também é minimizado. Dependendo do calor da reação, os tubos contendo o catalisador são aquecidos ou resfriados por meio da circulação de um fluido quente ou frio, respectivamente, no lado externo, ou seja, dentro do lado do invólucro do reator. Para reações endotérmicas, o fluido quente pode ser um gás ou um líquido, enquanto nos processos exotérmicos a fase do refrigerante preferencialmente é líquida. O motivo é que os líquidos tem melhor capacidade de troca térmica caso ocorram situações de aquecimento descontrolado do reator.

A troca térmica no reator ocorre tanto do lado casco quanto do lado tubo, em que estão os grãos de catalisador. Devido à característica do reator, no lado tubo não há mistura mecânica, e o aumento da turbulência para auxiliar a troca térmica ocorre pelo uso de diâmetros de tubo menores ou modificação do tamanho e formas dos grãos. Com relação aos tubos, a redução do diâmetro, e, conseqüentemente, da área da seção transversal,

aumenta a velocidade linear dos reagentes e produtos que estão escoando, promovendo turbulência ao longo do tubo. Mas há um limite para essa redução, pois pode impactar em aumento da perda de carga. Com relação aos grãos, a alternativa é buscar geometrias e empacotamentos que aumentem a transferência de calor, tal como produzir grãos com furos internos ou geometrias não esféricas que aumentam a turbulência do escoamento (Figura 3.7b).

Fig. 3.7 – (a) Reator PBR composto de vários tubos em configuração casco-e-tubos e chicanas para aumentar a eficiência da troca de calor no lado casco³⁸; o tubo, apresentado em branco, está recheado de grãos de catalisador, (b) grãos de catalisador utilizados nas configurações dos reatores a ou c, e (c) reator do tipo cesto (utilizado por exemplo na oxidação do SO_2 a SO_3), com pequena altura de leito de catalisador (entre 0,5 e 1 m)



Outra configuração bastante comum é o uso de seções adiabáticas com resfriamento entre as seções com troca de calor entre um estágio e outro. Um exemplo é a oxidação de SO_2 a SO_3 , uma das etapas de produção de ácido sulfúrico (Figura 3.7c). Nessa situação os leitos são menores e o diâmetro do reator maior, cerca de 10 m. Os leitos de catalisador são montados um acima do outro em compartimentos separados; a altura do leito do catalisador pode variar apenas de 0,5 a 1 m. Essa configuração também permite a troca térmica mais eficiente, evitando o superaquecimento do catalisador, pois o leito tem uma altura bastante menor.

Finalmente, é importante considerar também a estabilidade mecânica do grão de catalisador à compressão. Por conta da altura do leito empacotado, o catalisador é submetido a forças verticais, laterais e à pressão do fluido contido no reator. Os grãos que se encontram no fundo dos reatores estão submetidos a pressões elevadas em consequência da queda de pressão e do próprio peso do catalisador, exigindo-se, portanto, que tenha boa resistência mecânica. A fragmentação dos grãos pode ocasionar má distribuição do fluido no leito e, portanto, má utilização do catalisador e aumentos significativos da queda de pressão, além de que uma eventual diminuição do seu tamanho pode causar a perda de catalisador com a corrente que sai do reator. Existem correlações empíricas que estabelecem a resistência à compressão do grão e suas propriedades físico-químicas. Para o caso de grãos esféricos ou cilíndricos, pode-se aplicar a correlação de Huitt, $L = C \cdot D_G^2$, em que L é a carga de ruptura (*Load* em inglês), D_G é o diâmetro do grão, e C é a força compressiva, uma constante que depende da natureza do material. A constante C será menor para um grão de catalisador poroso em comparação com um grão denso.³⁹ No entanto a baixa resistência compressiva dos grãos porosos pode ser superada com o uso de aditivos durante a conformação do catalisador.⁴⁰ Adicionalmente, em alguns casos a granulação pode reduzir a porosidade, pois a submissão da amostra a forças variando de 50 a 80 kN pode fazer alguns poros entrarem em colapso.

Os testes de ruptura dos grãos podem ser realizados para os cilindros tanto na direção axial (L na faixa de 10 a 100 kg/cm²) quanto na direção radial (L na faixa de 1 a 10 kg/cm²). Para esse teste, entre 50 e 200 amostras de grãos individuais são utilizados até que ocorra a quebra da amostra (ASTM D4179-11(2017) e ASTM D6175-03 (2019), normas da *American Society for Testing and Materials*). Durante o esmagamento, a amostra é comprimida a uma velocidade lenta e constante, geralmente na faixa de 0,1-0,5 mm/min, até que a quebra é detectada por uma queda repentina na carga aplicada.

Um procedimento mais adequado ainda é a medida da estabilidade mecânica de um leito de grãos, ao invés de grãos individuais, pois aproxima-se das condições do reator em operação. O equipamento que é recomendado para a medida consiste de um cilindro com 5 cm de diâmetro com 5 cm de profundidade, preenchido com cerca de 100 mL de grãos de catalisador. Uma pressão constante é aplicada por um minuto, geralmente na faixa de 3 a 30 atm. Depois, o conteúdo do cilindro é removido e peneirado para a classificação da porcentagem de pó fino que é produzido. O procedimento

é repetido para novos grãos e a cada nova medida a pressão é incrementada até o limite de 30 atm. O grão de catalisador que produzir a menor quantidade de pó fino para diferentes pressões é o mais aceitável.⁴¹

Após essa breve análise sobre as consequências da porosidade no desempenho de um reator químico, pode-se concluir que o emprego de um leito empacotado de catalisadores porosos (seja variando o tamanho do grão ou a porosidade do grão) apresenta as seguintes propriedades em comparação com os catalisadores densos:

- (1) menor queda de pressão; pois a pressão é fortemente proporcional ao inverso da porosidade;
- (2) aumento da área de reação em relação à superfície geométrica dos grãos, o que resulta em maior velocidade de transferência de massa e menores valores do módulo de Thiele;
- (3) aumento da turbulência do escoamento e conseqüente aumento na transferência de calor para reações com grandes valores de ΔH_r ;
- (4) aumento da porosidade provoca uma diminuição na resistência a compressão.

CARACTERIZAÇÃO DA POROSIDADE E DAS PROPRIEDADES TEXTURAIS DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS

Grande parte dos catalisadores heterogêneos são sólidos porosos. A textura dos poros surge dos métodos de preparação desses sólidos. Como existem diversos métodos e etapas durante a sua preparação, um catalisador típico contém um ou mais grupos de poros, cujo tamanho e volume variam significativamente. Os poros podem ser cilíndricos (como em alguns óxidos como alumina e sílicas mesoporosas), fendas (em argilas) e vazios entre partículas conectadas (como em muitos sólidos obtidos de síntese sol-gel). Os poros podem surgir a partir da:

1. precipitação de uma solução supersaturada que origina partículas de diferentes tamanhos que se aglomeram de forma desordenada;
2. transformações químicas no precipitado, se for deixado para envelhecer por longos períodos, que podem levar a mudanças de fases cristalinas e crescimento do tamanho dos precipitados;
3. eliminação de grande quantidade de vapores e gases durante o tratamento térmico. Na síntese dos materiais, compostos voláteis ou que se decomponham facilmente podem ser adicionados intencionalmente produzindo cavidades, trincas e fendas ao serem eliminados do sólido (vapores e gases têm densidade aproximadamente mil vezes menor do que os líquidos que os originam);
4. cristalização hidrotérmica de zeólitas, em que a organização das unidades típicas (unidades sodalita e pentasil, anéis duplos de 6 membros etc.) gera poros e cavidades;
5. dissolução ou remoção seletiva de alguns componentes, como a dessilicalização de zeólitas em meios alcalinos;
6. operações de secagem, na presença de água ou outro solvente com menor pressão de vapor – o material obtido na síntese pode conter

grande parte de seu peso em líquidos, o que pode levar a retração de poros a depender das condições de secagem;

7. moagem para desagregação dos aglomerados;
8. granulação de catalisadores para uso em reatores industriais (por compressão, extrusão, secagem por pulverização – *air dryer*) originam vazios entre as partículas, de diferentes tamanhos, dos constituintes que compõem o catalisador. Por exemplo, um grão de catalisador para o processo de craqueamento fluido pode conter caulim (0,5 μm), alumina (50-200 nm), zeólitas (2-3 μm) e ligantes de sol de sílica (5 nm).

A forma irregular dos poros e sua conectividade fazem com que uma molécula tenha que percorrer uma distância maior que o tamanho do grão, aumentando o seu tempo de contato com o catalisador. A catálise é um fenômeno de superfície, em que o reagente passa por uma etapa de adsorção durante o processo. Quanto maior a área disponível para tal, melhor será o seu desempenho global. Ou seja, para reações lentas, a combinação entre alto tempo de contato e alta área específica é uma situação desejada. Os catalisadores porosos têm uma superfície interna resultante dos canais e cavidades muito superior à superfície gerada pela geometria externa da partícula ou do grão. Os catalisadores podem ter área específica entre 1 e 1500 m^2/g (por exemplo, a sílica mesoporosa MCM-41 da Figura 2.2a tem uma área geralmente superior a 1000 m^2/g).

Para o desenvolvimento ou melhoria das propriedades de um catalisador, precisa-se conhecer as suas características texturais. E, nesse contexto, três técnicas se destacam na caracterização de catalisadores porosos: a porosimetria de mercúrio, a fisissorção de nitrogênio e a picnometria de hélio.

4.1 Porosimetria de intrusão de mercúrio – volume e distribuição de poros

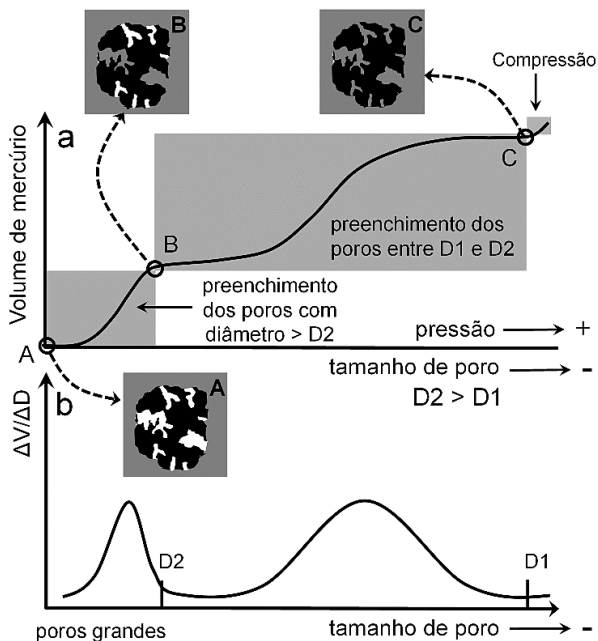
O método de adsorção de gás é usado na avaliação dos micro e mesoporosos de materiais porosos, mas não pode ser usado para medir poros de tamanho maior. O motivo é que, durante a medida, quando a pressão p/p^0 vai se aproximando de 1, ocorre o consumo abrupto do adsorvente, por causa da condensação capilar, impossibilitando a verificação de poros maiores. Por outro lado, a porosimetria de intrusão de mercúrio (PIM), que utiliza um fluido não molhante, pode medir poros de tamanhos entre 0,006 e 360 μm e pode compensar a deficiência do método de adsorção.

A PIM está baseada na Lei de Young-Laplace, que governa a permeação de líquidos em poros. Uma vez que o ângulo de contato θ do mercúrio com o sólido é cerca de 135-140° (portanto o mercúrio não molha o sólido), é necessário aplicar um excesso de pressão para forçar o líquido a penetrar nos poros. O ângulo de contato surge quando dois materiais com forças de coesão diferentes são colocados em contato. No caso do mercúrio, a tensão de superfície γ é de 0,489 J/m². Como não é possível medir se γ varia durante a medida, um valor de 140° é frequentemente utilizado, independentemente do sólido em teste. O valor de γ do mercúrio puro deve ser assumido constante, mesmo que seja sensível à contaminação por desprendimento de pequenas partículas do sólido. Trata-se de incertezas com erros de difícil avaliação, mas é a técnica que é utilizada para avaliar os macroporos de sólidos.

Pela aplicação de pressão hidráulica, o mercúrio é forçado a entrar na amostra. O volume de mercúrio que adentra nos poros é relacionado com a pressão aplicada, e, conforme a pressão aumenta, o mercúrio adentra progressivamente nos poros cada vez menores. A curva de porosimetria de mercúrio apresentada na Figura 4.1a mostra a intrusão do mercúrio nos poros de um material com duas famílias de poros. A diferença de volume de mercúrio permeado nos poros do sólido entre os pontos B e A é utilizada para determinar o volume de vazios correspondente à família de poros de dimensão maior que D2. A diferença entre C e B é usada para determinar o volume de poros com dimensão entre D1 e D2. A diferença entre os pontos C e A é utilizada para determinar o volume aparente. No ponto A, não há aplicação de pressão e o mercúrio apenas envolve os aglomerados, sem permeiar os poros dos grãos. Nessa situação determina-se o volume envelope. Por conta da alta pressão a que é submetido o sólido, a partir do ponto C, a pressão exercida pelo mercúrio causa a compressão do sólido e é desconsiderada na análise de volumes. Nessa situação, utiliza-se a fisissorção de gases.

À curva de intrusão incremental de mercúrio podemos aplicar derivada numérica aos pontos experimentais ($\Delta V/\Delta D$, Figura 4.1b – veja a nota 1) ou derivar a curva ajustada (dV/dD) para visualizar a distribuição de poros. A curva resultante chama-se de curva de distribuição de poros. Em situações em que a intrusão é pequena, é comum apresentar o eixo-y como $\Delta V/\Delta \log D$, pois facilita a visualização.⁴² É comum também apresentar o eixo-x em escala logarítmica, e a depender do que se deseja enfatizar, pode-se preferir uma representação ou outra. Desde que seja possível explicar claramente a distribuição de poros, a apresentação pode ser ajustada.

Fig. 4.1 – (a) Curva de porosimetria de intrusão de mercúrio. A região sombreada indica a intrusão de mercúrio em um grão de catalisador, com a posição A correspondente à situação do volume envelope e C do volume aparente e (b) curva de distribuição de poros⁴³



Nota 1

A **derivada algébrica** é definida como $f'(x) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x}$.

Para cálculos de DV/DD ou $DV/D \log D$ a partir de pontos experimentais discretos, devemos considerar a **derivada numérica**.

(A). Nos pontos extremos da curva a ser derivada

$$f'(x)_0 \approx \frac{-3f_0 + 4f_1 - f_2}{2\Delta x}$$

$$f'(x)_n \approx \frac{f_{n-2} - 4f_{n-1} + 3f_n}{2\Delta x}$$

(B). No intervalo de pontos i (entre 1 e $n-1$)

- Derivada adiante

$$f'(x)_i \approx \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x}$$

- Derivada para trás

$$f'(x)_i \approx \frac{f(x) - f(x + \Delta x)}{\Delta x}$$

- Derivada central

$$f'(x)_i \approx \frac{f(x + \Delta x) - f(x - \Delta x)}{2\Delta x}$$

A relação entre a pressão aplicada e o diâmetro de poros é prevista pela equação de Washburn, que é uma equação obtida pelo balanço de forças. A tensão de superfície do líquido faz com que exista uma força de oposição de entrada do líquido no poro. A força F_p , que tenta impedir a entrada do líquido em um canal cilíndrico pequeno, de raio r_p , é dada pela equação 4.1. O termo $2 \cdot \pi \cdot r_p$ refere-se à região circular de contato entre o poro e o líquido, e o termo $\gamma \cdot \cos\theta$ refere-se à tensão de superfície na direção do escoamento.

$$F_1 = -2 \cdot \pi \cdot r_p \cdot \gamma \cdot \cos\theta \tag{eq. 4.1}$$

Se uma pressão P é imposta sobre o mercúrio, uma força F_2 tende a fazer o mercúrio entrar nos poros cilíndricos (equação 4.2). O termo $\pi \cdot r_p^2$ refere-se à área da seção transversal do poro, perpendicular à direção do escoamento do líquido.

$$F_2 = \pi \cdot r_p^2 \cdot P \tag{eq. 4.2}$$

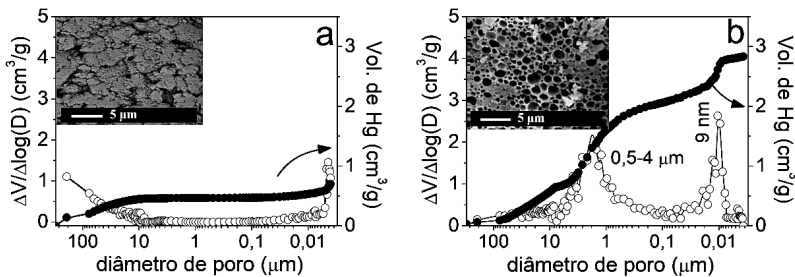
Igualando essas duas forças, obtemos a equação de Washburn (equação 4.3), que pode ter os termos γ ($0,489 \text{ J/m}^2$), θ do mercúrio líquido ($\theta = 140^\circ$, que em radianos corresponde a $2,44$) e $\cos\theta$ ($\cos 2,44 = -0,77$) substituídos, resultando na equação 4.4. Com a substituição da pressão nessa equação (em N/m^2), obtemos o raio do poro em metros.

$$r_p = -\frac{2 \cdot \gamma \cdot \cos\theta}{P} \quad (\text{eq. 4.3})$$

$$r_p = \frac{0,75}{P} \quad (\text{eq. 4.4})$$

A Figura 4.2 mostra a distribuição de tamanho de poros de uma alumina não porosa (a) e de uma alumina macroporosa (b), que apresenta mesoporos na região de $0,11 \mu\text{m}$. A respectiva micrografia mostra a geometria dos poros e que o tamanho dos poros corresponde ao observado pela técnica. A medida de poros da ordem de $0,11 \mu\text{m}$ corresponde a uma pressão de intrusão de aproximadamente 670 atm .

Fig. 4.2 – Distribuição de poros por PIM e respectiva micrografia: (a) alumina de referência sem poros, com pequena porosidade entre partículas com diâmetros acima de $50 \mu\text{m}$ e (b) alumina macro-mesoporosa

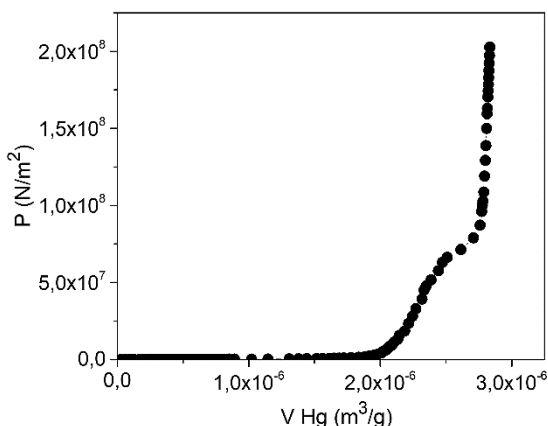


A porosimetria de intrusão de mercúrio pode ser utilizada também para determinar a área específica de sólidos porosos, mas o seu uso é aconselhado apenas quando o sólido contém macroporos totalmente acessíveis ao mercúrio. Podemos chegar à equação que permite calcular a área considerando o preenchimento de poros cilíndricos perfeitos de raio r_p , $dV = \pi r_p^2 dx$, em que dx corresponde ao avanço infinitesimal do mercúrio ao longo do poro. A área do poro em contato com o mercúrio corresponde a $dA_p = 2\pi r_p dx$. Ao dividir o volume pela área, obtemos $dV / dA_p = r_p / 2$. O raio pode ser obtido da equação 4.3, e após a substituição obtemos $P dV = -\gamma \cdot \cos\theta \cdot dA_p$. Sabemos que a pressão P não é constante, ou seja, depende do volume de intrusão do

mercúrio. A integração dessa equação resulta na equação 4.5, que permite calcular a área específica do sólido. A Figura 4.3 mostra a curva de P versus V da amostra de alumina macro-mesoporosa da Figura 4.2b, que após a integração fornece 48,9 (N/m.g_{catalisador}). A área da amostra foi estimada em 122 m²/g. A porosimetria de mercúrio, por ser uma técnica de intrusão, não acessa todos os poros e pode fornecer um resultado não coerente. Como veremos no próximo tópico, a área BET, estimada por fisissorção de nitrogênio para esta amostra, fornece uma área de 476 m²/g.

$$A_p = \frac{1}{-\gamma \cdot \cos\theta} \int_0^{V_{max}} P \cdot dV \tag{eq. 4.5}$$

Fig. 4.3 – Curva de P versus V da amostra de alumina macro-mesoporosa da Figura 4.2b. A integração da curva $P \cdot dV$ fornece a área de 48,9 (N/m.g_{catalisador})



4.2 Fisissorção de gases

As medidas de fisissorção de gases foram feitas sistematicamente por S. Brunauer, P. H. Emmett e E. Teller utilizando nitrogênio a -196 °C. Desde então, a adsorção de nitrogênio em baixa temperatura passou a ser geralmente aceito como um procedimento-padrão para a determinação da área específica e da distribuição de tamanho de poros de uma ampla gama de materiais porosos. O avanço mais importante no estudo da adsorção de gases em baixa temperatura foi a publicação da teoria de BET em 1938, de Brunauer, Emmett e Teller.⁴⁴ Apesar de o modelo de BET ter recebido uma quantidade considerável de críticas, ainda continua a ser aplicado em sua

forma original. Contudo os valores de área específica obtidos do modelo devem ser considerados verdadeiros quando as condições e hipóteses forem cumpridas. Várias isotermas de adsorção foram medidas e agrupadas em cinco tipos característicos (Figura 4.4), com a descoberta posterior de uma sexta isoterma.⁴⁵ Nessa figura a quantidade adsorvida (eixo das ordenadas) pode ser expressa em diferentes unidades: mol, gramas ou centímetros cúbicos (nas condições normais de temperatura e pressão). Geralmente a quantidade adsorvida é expressa em cm^3/g nas CNTP. As isotermas de adsorção são apresentadas em função da pressão relativa (p/p^0), em que p^0 é a pressão de saturação da substância adsorvida. Os principais comportamentos das isotermas são:

Tipo I - A adsorção aumenta rapidamente com a pressão do adsorbato até uma saturação, tal como ocorre com a quimissorção. Esse comportamento é observado em sólidos que possuem somente microporos.

Tipo II - A adsorção aparentemente tende a uma saturação em pressões intermediária, porém a adsorção cresce rapidamente à medida que a pressão se aproxima da pressão de vapor do adsorbato a temperatura da isoterma (p^0).

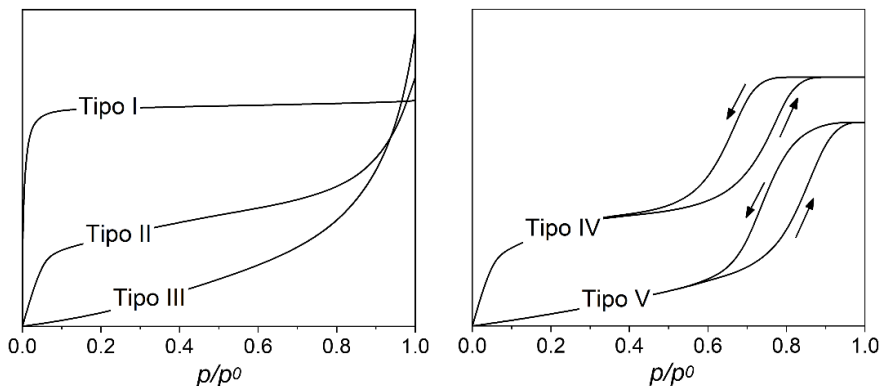
Tipo III - A adsorção sempre cresce com a pressão do adsorbato, sem a formação de um “joelho”. É uma curva típica para sólidos não porosos com fraca interação do adsorbato com o sólido em comparação a interação adsorbato-adsorbato entre sítios vizinhos do adsorvente.

Tipo IV - A isoterma apresenta dois patamares, o primeiro devido a formação de monocamada de adsorbato e o segundo devido ao preenchimento de adsorbato condensado em mesoporos.

Tipo V - A isoterma só apresenta um patamar, sem o “joelho” a baixas pressões. Característica para sólidos porosos com fraca interação do gás com o sólido em comparação a interação adsorbato-adsorbato entre sítios vizinhos do adsorvente.

As isotermas do tipo IV e V correspondem respectivamente às isotermas II e III quando o sólido apresenta mesoporos, nos quais ocorre a adsorção capilar. A histerese nas isotermas do tipo IV e V está associada à condensação capilar em estruturas mesoporosas contendo diferentes diâmetros de poros.

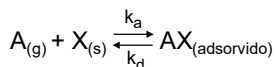
Fig. 4.4 – As cinco principais isotermas de adsorção



4.3 Fisissorção de gases – a equação de BET e a área específica

Para explicar o comportamento de adsorção (física) apresentado pelas isotermas de fisissorção, Brunauer, Emmett e Teller desenvolveram um modelo matemático que se baseia no modelo previamente proposto por Langmuir.⁴⁶ Para continuarmos com o desenvolvimento da equação de BET, vamos antes verificar as hipóteses do modelo de Langmuir, que foi a primeira teoria quantitativa de adsorção (química) de moléculas sobre sólidos apresentada em 1918.

O modelo de Langmuir considera que a adsorção química gás-sólido com as seguintes condições: (1) existe na superfície dos sólidos uma quantidade N_X de sítios ativos $X_{(s)}$ (mol de sítios por grama de sólido); (2) cada sítio ativo $X_{(s)}$ pode adsorver apenas uma molécula A, ou seja, até o limite de formação de uma monocamada completa (limite de $N_{AX} = N_X$); (3) cada sítio tem a mesma afinidade por A, independentemente de sua posição na superfície; e (4) a afinidade do sítio por A independe da fração de ocupação, $\theta_A = N_{AX}/N_X$, em que θ_A é um número entre 0 e 1 (também chamado de grau de cobertura da superfície). A fração de sítios vazios pode ser representada como $\theta_V = 1 - \theta_A$.



Langmuir relacionou a taxa de adsorção com a pressão parcial de A na fase gás (p_A em Pascal) e com o número de sítios ativos vazios (N_V , mol de sítios ativos vazios por grama de sólido), multiplicado por uma constante

cinética k_a , conforme mostra a equação 4.6. E relacionou a velocidade de dessorção de A proporcional ao número de sítios ocupados N_{AX} , multiplicado por uma constante cinética k_d , conforme mostra a equação 4.7. As duas equações seguem a forma de apresentação de uma expressão cinética para uma reação elementar. A primeira é similar a uma reação de segunda ordem elementar, ou seja, envolve a participação de dois reagentes (A e sítios vazios de $X_{(s)}$), e a segunda, de uma reação de primeira ordem elementar. Uma representação esquemática da formulação apresentada por Langmuir está na Figura 4.5a.

$$-r_{A,ad} = k_a \cdot p_A \cdot N_V \quad (eq. 4.6)$$

$$-r_{AX,des} = k_d \cdot N_{AX} \quad (eq. 4.7)$$

em que,

k_a = constante de adsorção de A [por exemplo, mol A/(mol X.s.Pa)]

k_d = constante de dessorção de A [por exemplo, mol de A/(mol AX.s)]

O número de sítios totais pode ser apresentado como $N_X = N_V + N_{AX}$ e, conseqüentemente, $N_{AX} = N_X - N_V$. No equilíbrio, as duas reações têm a mesma taxa e podem ser igualadas (e rearranjadas).

$$k_a \cdot p_A \cdot N_V = k_d \cdot N_{AX} \rightarrow k_a \cdot p_A \cdot N_V = k_d \cdot (N_X - N_V) \rightarrow k_a \cdot p_A \cdot \frac{N_V}{N_X} = k_d \cdot \left(\frac{N_X}{N_X} - \frac{N_V}{N_X} \right)$$

$$k_a \cdot p_A \cdot \theta_V = k_d \cdot (1 - \theta_V) \rightarrow k_a \cdot p_A \cdot (1 - \theta_A) = k_d \cdot \theta_A \rightarrow \theta_A = \frac{k_a \cdot p_A}{k_d + k_a \cdot p_A}$$

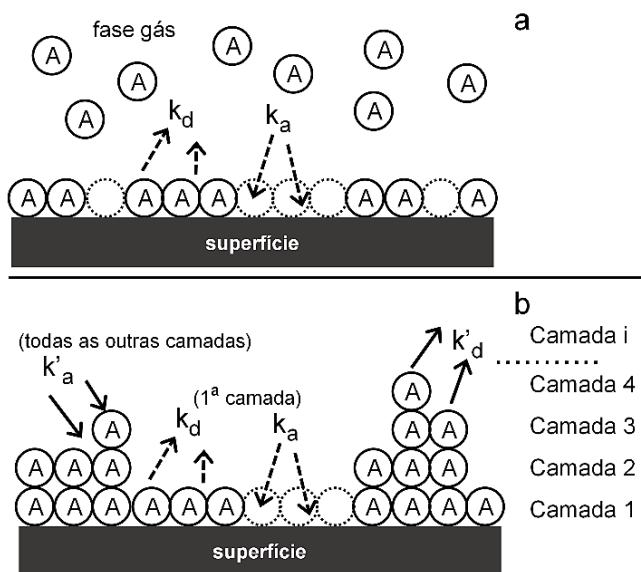
Resultando na equação de Langmuir, que descreve o grau de cobertura da superfície por A, para diferentes pressões parciais de A (equação 4.8). Nessa equação, $b = k_a/k_d$.

$$\theta_A = \frac{b \cdot p_A}{1 + b \cdot p_A} \quad (eq. 4.8)$$

Para a equação de BET, que trata de processo de adsorção física, representada pela Figura 4.5b, as condições de contorno do modelo são: (1) cada composto químico A adsorvido na primeira camada pode servir como sítio para adsorção para uma segunda molécula, e assim por diante (este é o conceito de fisissorção). Logo, dependendo da pressão, poderá haver a formação de múltiplas camadas, ao contrário do que ocorre para a adsorção química; (2) a energia liberada na formação da primeira camada é

típica para um sistema gás-sólido, ou seja, $\Delta H_{ads,1}$; (3) as energias liberadas na formação da segunda e demais camadas são iguais entre si, e iguais ao calor de condensação do gás (ou calor latente - $\Delta H_{latente}$), $\Delta H_{ads,1} \neq \Delta H_{ads,2} = \Delta H_{ads,i} = \Delta H_{latente}$. Dessa forma, as constantes cinéticas das reações de adsorção e dessorção da primeira camada são designadas como k_a e k_d , e as constantes cinéticas das demais camadas, como k'_a e k'_d .

Fig. 4.5 – (a) Representação esquemática da formulação apresentada por Langmuir. **(b)** Esquema de fisissorção de moléculas de um composto A sobre a superfície de um sólido, seguindo o modelo proposto por BET. Apresentação de moléculas adsorvidas até a 4ª camada. Na fisissorção, a camada i tende ao infinito ($i \rightarrow \infty$).



Na representação da Figura 4.5b, é mostrada a superfície de um sólido com 13 sítios ($N_X = 13$) para adsorção de um composto A. De forma similar ao que foi feito na dedução da equação de Langmuir, temos as condições de equilíbrio para a existência da primeira camada (equação 4.9), em que N_V^0 representa o número de sítios vazios na superfície (na Figura 4.5b são três sítios) e N_A^1 o número de sítios de 1 camada (na Figura 4.5b são 4 sítios). Assim, N_A^i representa o número de sítios na camada i .

$$k_a \cdot p_A \cdot N_V^0 = k_d \cdot N_A^1 \quad (eq. 4.9)$$

As condições de equilíbrio para a existência da segunda camada são apresentadas a seguir, considerando que a primeira camada serve como sítio de adsorção. Comparando com a Figura 4.5, temos 4 sítios de 1 camada e 3 sítios de duas camadas ($N_A^2 = 3$).

$$k_a' \cdot p_A \cdot N_A^1 = k_d' \cdot N_A^2 \quad (\text{eq. 4.10})$$

Condições de equilíbrio para a existência da camada $i-1$:

$$k_a' \cdot p_A \cdot N_A^{i-2} = k_d' \cdot N_A^{i-1} \quad (\text{eq. 4.11})$$

Condições de equilíbrio para a existência da camada i :

$$k_a' \cdot p_A \cdot N_A^{i-1} = k_d' \cdot N_A^i \quad (\text{eq. 4.12})$$

Dessa forma, temos uma expressão de N_A^i em função de N_V^0 :

$$\begin{aligned} N_A^i &= \frac{k_a'}{k_d'} \cdot p_A \cdot N_A^{i-1} = \frac{k_a'}{k_d'} \cdot p_A \cdot \frac{k_a'}{k_d'} \cdot p_A \cdot N_A^{i-2} = \left(\frac{k_a'}{k_d'}\right)^{i-1} \cdot \frac{k_a'}{k_d'} \cdot p_A^i \cdot N_V^0 \\ N_A^i &= \left(\frac{k_a'}{k_d'}\right)^{i-1} \cdot \frac{k_a'}{k_d'} \cdot p_A^i \cdot N_V^0 \end{aligned} \quad (\text{eq. 4.13})$$

Se definirmos as razões entre as constantes:

$$\frac{k_a'}{k_d'} = \alpha \rightarrow \frac{k_a'}{k_d'} = c \cdot \alpha, \text{ temos que:}$$

$$N_A^i = (\alpha)^{i-1} \cdot c \cdot \alpha \cdot p_A^i \cdot N_V^0$$

$$N_A^i = c \cdot (\alpha \cdot p_A)^i \cdot N_V^0, \text{ (para valores de } i \geq 1) \quad (\text{eq. 4.14})$$

Para continuar com a dedução do modelo, precisamos definir duas expressões importantes: (1) a que fornece o número total de moléculas A adsorvidas na superfície da amostra, esquematizada na Figura 4.5b (N_A'); e (2) a que fornece o número total de sítios na superfície ou o número total de moléculas A se a primeira camada de adsorção for completa (ou seja, o número de moléculas de A na monocamada completa, N_A^M).

Expressão matemática que descreve o número de moléculas de A adsorvidas (N_A' , que, de acordo com a Figura 4.5, possui 20 moléculas).

$$N_A' = N_A^1 + 2N_A^2 + 3N_A^3 + \dots + iN_A^i \rightarrow N_A' = \sum_{i=1}^{\infty} iN_A^i$$

$$\text{Como } N_A^i = c \cdot \alpha^i \cdot p_A^i \cdot N_V^0$$

$$N'_{A} = \sum_{i=1}^{\infty} i \cdot c \cdot (\alpha \cdot p_A)^i \cdot N_V^0$$

$$N'_{A} = c \cdot N_V^0 \sum_{i=1}^{\infty} i \cdot (\alpha \cdot p_A)^i \quad (eq. 4.15)$$

Expressão matemática que fornece o número total de sítios na superfície ou o número total de moléculas de A se a primeira camada de adsorção for completa (N_A^M , que na Figura 4.5 corresponde a 13 moléculas de A, ou seja, 10 + 3 sítios vazios aptos a receber moléculas de A).

$$N_A^M = N_V^0 + N_A^1 + N_A^2 + N_A^3 + \dots + N_A^i \rightarrow N_A^M = N_V^0 + \sum_{i=1}^{\infty} N_A^i$$

$$N_A^M = N_V^0 + \sum_{i=1}^{\infty} c \cdot \alpha^i \cdot p_A^i \cdot N_V^0$$

$$N_A^M = N_V^0 + c \cdot N_V^0 \sum_{i=1}^{\infty} \alpha^i \cdot p_A^i \quad (eq. 4.16)$$

Ao dividir a equação 4.15 pela 4.16, obtemos a equação 4.17, que é adimensional e representa a razão entre o número de moléculas de A total e o número de moléculas de A adsorvidas na primeira camada, formando uma monocamada completa. Dessa forma, podemos representar a razão como número de moléculas (ou mols) ou como razão de volumes.

$$\frac{N_A}{N_A^M} = \frac{V_A}{V_A^M} = \frac{c \cdot N_V^0 \sum_{i=1}^{\infty} i \cdot (\alpha \cdot p_A)^i}{N_V^0 + c \cdot N_V^0 \sum_{i=1}^{\infty} \alpha^i \cdot p_A^i} \quad (eq. 4.17)$$

Se definirmos $y = \alpha \cdot p_A$ e se escrevermos a expressão 4.17 de forma genérica para a adsorção de qualquer composto químico, teremos:

$$\frac{V}{V^M} = \frac{c \cdot N_V^0 \sum_{i=1}^{\infty} i \cdot y^i}{N_V^0 + c \cdot N_V^0 \sum_{i=1}^{\infty} y^i} \quad (eq. 4.18)$$

Das correlações matemáticas, sabe-se que $\sum_{i=1}^{\infty} i \cdot y^i = \frac{y}{(1-y)^2}$ e $\sum_{i=1}^{\infty} y^i = \frac{y}{(1-y)}$, que substituídas na equação 4.18 resultam na equação 4.19.

$$\frac{V}{V^M} = \frac{c \cdot N_V^0 \cdot \frac{y}{(1-y)^2}}{N_V^0 + c \cdot N_V^0 \cdot \frac{y}{(1-y)}} = \frac{c \cdot N_V^0 \cdot y}{(N_V^0 + c \cdot N_V^0 \cdot y) \cdot (1-y)} \quad (eq. 4.19)$$

Voltemos à definição de $y = \alpha \cdot P$ para reescrever a equação 4.19.

$$\frac{V}{V^M} = \frac{N_V^0 \cdot c \cdot y}{N_V^0(1 + c \cdot y) \cdot (1 - y)} = \frac{c \cdot \alpha \cdot p}{(1 + c \cdot \alpha \cdot p) \cdot (1 - \alpha \cdot p)} \quad (eq. 4.20)$$

Na condição de $i \rightarrow \infty$, todos os sítios estão cobertos de maneira praticamente uniforme, conforme mostra a Figura 4.6. Nessa condição particular de equilíbrio, $N_A^{i-1} \approx N_A^i$, e a equação 4.12, $k_a' \cdot p_A \cdot N_A^{i-1} = k_d' \cdot N_A^i$ nos mostram que $k_a' \cdot p = k_d'$. A pressão p parcial de A pode ser considerada como a pressão de vapor de um filme líquido na superfície da amostra, que chamaremos de p^0 . Uma vez que as medidas de fisissorção são realizadas na temperatura de ebulição do gás, p_0 representa a pressão atmosférica. Portanto, $k_a' \cdot p^0 = k_d'$, em que $\frac{k_a'}{k_d'} = \frac{1}{p^0} = \alpha$, resultando na equação 4.21.

$$V = V^M \frac{c \cdot \frac{p}{p^0}}{\left(1 - \frac{p}{p^0}\right) \cdot \left[1 + (c-1) \cdot \frac{p}{p^0}\right]} \quad (\text{eq. 4.21})$$

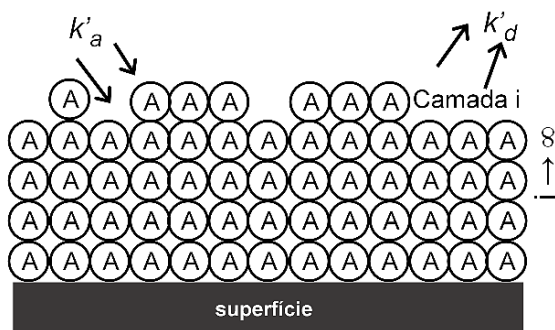
Na equação de BET, a constante c é uma relação exponencial da diferença das energias de adsorção da primeira camada e de liquefação do adsorbato, de acordo com a equação 4.22:

$$c = \exp \frac{\Delta H_{ads,1} - \Delta H_{latente}}{R \cdot T} \quad (\text{eq. 4.22})$$

Para uma temperatura de condensação, por exemplo, do nitrogênio a -196 °C, podemos calcular o calor de adsorção da primeira camada $\Delta H_{ads,1}$, conhecendo que o $\Delta H_{latente}$ de liquefação vale $-5,59$ kJ/mol.⁴⁷ Valores do parâmetro c da ordem de 0,01 mostram que a interação adsorvente-adsorbato é fraca, da ordem de 1 é considerada média, e da ordem de 10 é considerada forte.

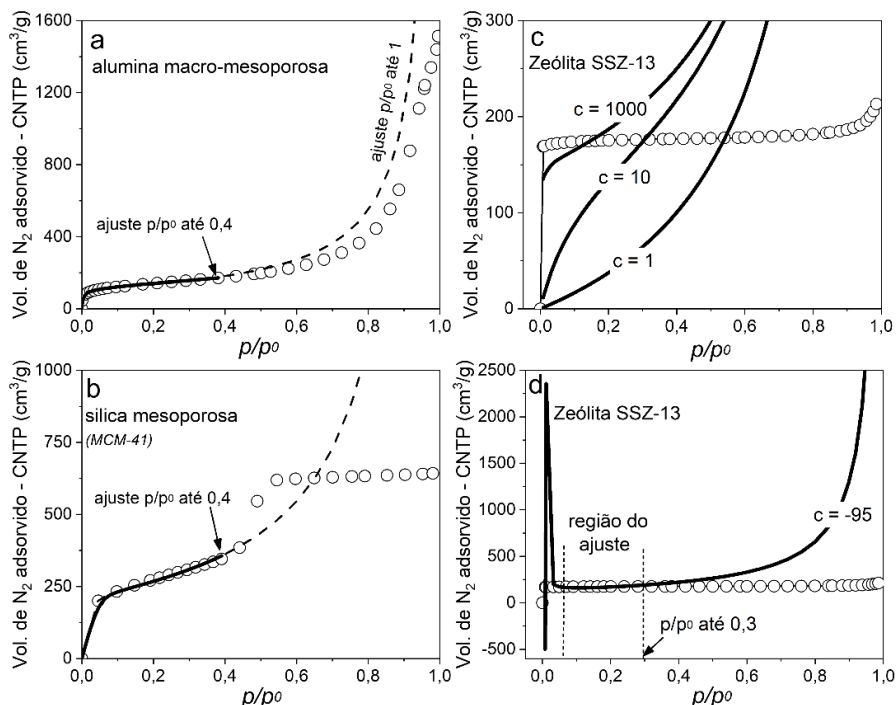
O parâmetro V^M tem uma importância especial, pois representa o volume de adsorbato adsorvido por grama de sólido formando uma monocamada completa na superfície do sólido. Se expressarmos V^M nas CNTP (273,15 K e 101.325 Pa), podemos calcular o número de moléculas N_A^M do adsorbato que forma uma monocamada em 1 g de sólido. Se a área ocupada por uma molécula for s_A (por exemplo, o N_2 ocupa uma área de $0,162$ nm² e o Ar ocupa uma área de $0,138$ nm²), a área total ocupada por N_A^M moléculas será $S_{BET} = N_A^M \cdot s_A$, que representa a área específica do sólido.⁴⁸

Fig. 4.6 – Na condição de $i \rightarrow \infty$, todos os sítios estão cobertos de maneira praticamente uniforme



Consideremos o exemplo da alumina macro-mesoporosa da Figura 4.2b, cuja isoterma de fisissorção de nitrogênio é apresentada na Figura 4.7a. A Tabela 4.1 mostra os valores medidos de V_{CNTP} versus p/p^0 e os valores de c e V^M ajustados pelo método dos mínimos quadrados (veja a nota 2). Para pressões relativas até aproximadamente 0,4, a equação de BET descreve satisfatoriamente as isotermas, com $R^2 > 0,98$. O mesmo comportamento se aplica à isoterma de uma amostra de MCM-41 (Figura 4.7b). Para valores maiores que 0,4, o número de camadas adsorvidas aumenta e os efeitos de condensação capilar nos poros e cavidades começam a influenciar na forma das isotermas. Dessa forma, a equação de BET é ajustada para valores de p/p^0 até no máximo 0,4 e, em muitos casos, até 0,3.

Fig. 4.7 – Ajuste da equação de BET a (a) alumina macro-mesoporosa (coeficiente de determinação $R^2 = 0,98$), (b) sílica mesoporosa (MCM-41, $R^2 = 0,99$), (c) isotermas segundo a equação de BET, com diferentes valores do parâmetro c , em comparação com a isoterma de um sólido microporoso, a zeólita SSZ-13, mostrando que o modelo NÃO SE AJUSTA à isoterma e (d) FALSO “ajuste” com o parâmetro c negativo



Com relação aos sólidos microporosos, a equação de BET não pode ser aplicada para cálculo de área. Para os sólidos com poros grandes $D \gtrsim 10\sigma$ (D e σ são, respectivamente, os tamanhos do poro e o diâmetro cinético das moléculas confinadas), o preenchimento dos poros envolve primeiro a formação de um filme adsorvido seguido de uma condensação capilar. Por outro lado, para os sólidos com poros pequenos $D \sim \sigma$, o preenchimento de poros não envolve uma interface gás / líquido confinado bem definida e ocorre através de um aumento contínuo e progressivo da densidade do fluido confinado.⁴⁹ Alguns estudos mostram que o potencial químico de preenchimento para esses poros $D \sim \sigma$ é a soma de uma energia de adsorção e uma energia capilar que é altamente significativa, além de que não há espaço nos poros para a formação de várias camadas (essa foi a hipótese que permitiu a obtenção da equação de BET). Para diferentes valores de c as curvas de adsorção adquirem

as configurações apresentadas na Figura 4.7c, as quais em nenhum momento se assemelham à curva medida para um sólido microporoso (no exemplo, a zeólita SSZ-13). A Figura 4.7d mostra um “ajuste” FALSO em uma pequena região e que claramente não pode ser utilizado para representar a isoterma. Note que o parâmetro c é negativo, o que contraria a definição da equação 4.22. Infelizmente vários estudos calculam a área BET para sólidos microporosos, o que está errado, sem se atentar às limitações do método. Alternativamente, para um sólido microporoso pode-se determinar o volume de microporos e a sua área externa, ambos pelo método t-plot.

As curvas da Figura 4.7a e 4.7b foram ajustadas utilizando-se o método dos mínimos quadrados, mas um procedimento bastante comum é o ajuste a partir da equação de BET linearizada.

$$\frac{p/p^0}{V \cdot \left(1 - p/p^0\right)} = \frac{1}{c \cdot V^M} + \frac{(c-1)}{c \cdot V^M} \cdot \frac{p/p^0}{p^0} \tag{eq. 4.23}$$

Tabela 4.1 – Dados de fisissorção de nitrogênio e ajuste pelo método dos mínimos quadrados, utilizado para o cálculo da área BET de uma amostra da alumina macro-mesoporosa da Figura 4.6a (476 m²/g). A área sombreada foi utilizada no cálculo do volume da monocamada completa (V^M = 109,3 cm³/g) e da constante c (461,0)

Valores medidos		Valores calculados	
p/p ⁰	V _{CNTP} (cm ³ /g)	V ajuste	quadrado das diferenças
		V _{BET} (cm ³ /g)	(V _{BET} - V _{CNTP}) ²
0,000	0,00	0,00	0,00
0,001	47,18	33,51	186,80
0,009	80,89	89,92	81,59
0,017	89,78	98,61	78,05
0,024	96,03	103,01	48,74
0,034	101,87	106,61	22,46
0,046	106,81	109,66	8,10
0,058	111,14	112,12	0,94
0,071	114,80	114,41	0,16
0,095	121,27	118,35	8,52
0,120	126,46	122,30	17,30
0,170	136,10	130,27	33,93
0,210	142,77	137,25	30,50
0,251	149,78	144,90	23,82
0,290	155,88	153,20	7,15
0,331	163,10	162,59	0,26
0,381	171,66	175,89	17,93
			Σ(V _{BET} - V _{CNTP}) ²
			566,23

4.3.1 Procedimento de ajuste da equação de BET: método dos mínimos quadrados com o Excel

O ajuste da equação de BET geralmente é feito por meio de sua equação linearizada, que é um procedimento matemático mais simples. No entanto com os recursos computacionais disponíveis podemos fazê-lo pelo método dos mínimos quadrados utilizando a equação original. A vantagem é que podemos compará-lo com a isoterma e verificar adequadamente a sua validade, conforme foi feito na Figura 4.7a. Para isso podemos utilizar o software Excel e a ferramenta *solver* que está disponível no seu pacote computacional.⁵⁰ Inicialmente construa a planilha da Figura 4.8, em que as áreas cinzas correspondem a valores medidos da isoterma ou a valores de constantes.

Nos campos de **a** até **h**, insira as equações:

$$\mathbf{a}: =\text{MÉDIA}(C5:C21)$$

$$\mathbf{b}: =((\$J\$5*B5)/((1-B5)*(1+(\$J\$5-1)*B5)))*\$J\$6 \quad (\text{esta é a equação de BET})$$

$$\mathbf{c}: =(C5-D5)^2$$

$$\mathbf{d}: =\text{SOMA}(E5:E21) \quad (\text{o objetivo é minimizar este valor})$$

$$\mathbf{e}: =(D5-\$C\$23)^2$$

$$\mathbf{f}: =\text{SOMA}(F5:F21) \quad (\mathbf{a}, \mathbf{e}, \mathbf{f} \text{ serão utilizadas no cálculo de } R^2)$$

$$\mathbf{g}: \text{ adicione um valor inicial de } C = 1 \text{ e } V^M = 1$$

$$\mathbf{h}: n = (J10*J6)/(J8*J9)$$

$$N_A^M = J13*(6,02*10^{23}) \quad (\text{multiplicação pelo número de Avogadro})$$

$$S_{\text{BET}} = J14*J11*(10^{(-18)})$$

$$R^2 = 1-E23/F23$$

Agora precisamos ajustar os valores de c e V^M de modo que a diferença dos quadrados seja mínima. O *solver* utiliza um algoritmo denominado Gradiente Reduzido Generalizado. Infelizmente o aplicativo não está disponível na instalação padrão do Excel, e, para o primeiro uso, devemos habilitá-lo. O procedimento segue o seguinte passo a passo: 1. Menu **Arquivo**; 2. **Opções**; 3. **Suplementos**; 4. Gerenciar (Suplementos do Excel); 5. Clicar em Ir; 6. Habilitar a caixa Solver. O aplicativo deverá estar disponível no menu principal **Dados**.

Fig. 4.8 – Sugestão de planilha Excel para ajuste da equação de BET pelo método dos mínimos quadrados

Valores medidos		Valores calculados		
p/p^0	V_{CNTP} (cm ³ /g)	V ajuste	quadrado das diferenças	quadrado das diferenças - média
		V_{BET} (cm ³ /g)	$(V_{BET} - V_{CNTP})^2$	$(V_{BET} - V_{CNTP,m})^2$
0,000	0,00	b	c	e
0,001	47,18			
0,009	80,89			
0,017	89,78			
0,024	96,03			
0,034	101,87			
0,046	106,81			
0,058	111,14			
0,071	114,80			
0,095	121,27			
0,120	126,46			
0,170	136,10			
0,210	142,77			
0,251	149,78			
0,290	155,88			
0,331	163,10			
0,381	171,66			
(média)			$\Sigma(V_{BET} - V_{CNTP})^2$	$\Sigma(V_{BET} - V_{CNTP,m})^2$
$V_{CNTP,m} =$	a		d	f

* Valores a serem ajustados		
1	c =	g adimensional
1	V^M =	cm ³ N ₂ /g (CNTP)

Valores constantes		
2	R =	8,31 cm ³ .MPa/mol.K
2	T =	273,15 K
2	P =	0,101 MPa
2	ε =	0,162 nm ²

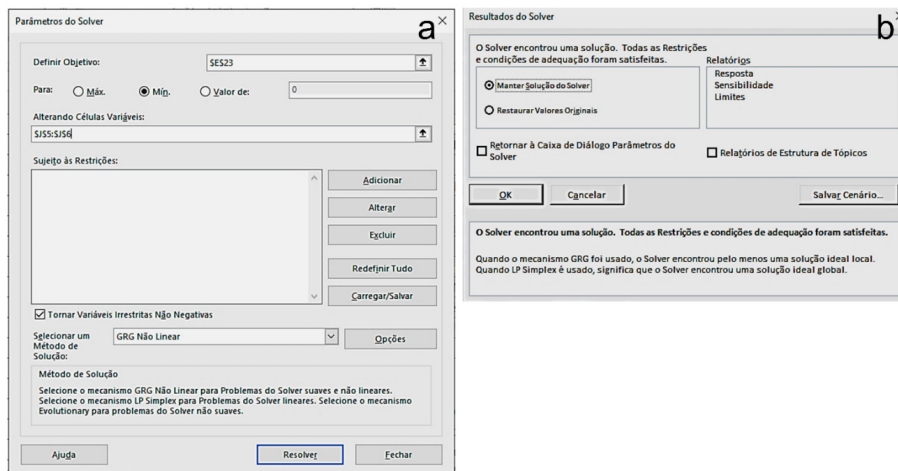
Área BET com base em V ^M		
	n =	h mol N ₂ /g
	N₂^M =	moléculas de N ₂
	S_{BET} =	m ² /g
3	R² =	

Notação:

- 1 --> valores estimados pelo método dos mínimos quadrados
- 2 --> Lei dos gases ideais na CNTP
- 3 --> coeficiente de determinação

$$R^2 = 1 - [\Sigma(V_{BET} - V_{CNTP})^2 / \Sigma(V_{BET} - V_{CNTP,m})^2]$$

Quando o solver é ativado, surge a caixa da Figura 4.9a. No campo “definir objetivo”, pode-se digitar o nome da célula que contém a função a ser otimizada (o quadrado das diferenças deve ser mínimo). No campo “alternado células variáveis”, estão os parâmetros a serem ajustados. Podemos manter todos os parâmetros de cálculos inalterados e utilizar os valores padrão do software. Se for necessário alterá-los, clicar em **Opções**. Ao clicar no botão **Resolver**, surgirá a caixa da Figura 4.9b. Clique em **Ok** para obter o ajuste final.

Fig. 4.9 – Caixas que aparecem nos ajustes utilizando a ferramenta *solver* do Excel

4.4 Fisissorção de gases – o método t-plot (o volume de microporos e a área externa)

Entre as técnicas disponíveis, o t-plot é um método comumente usado para determinar os volumes de micro e mesoporosos em materiais porosos, incluindo as zeólitas. O método baseia-se no uso de isotermas de adsorção-padrão, ou seja, curva t (t vem do inglês, *thickness*) que relaciona a espessura de um filme em uma superfície plana em função da pressão p .⁵¹ A medida deve ser feita com o mesmo adsorbato e temperatura (geralmente N_2 a -196 °C), e o material de referência deve possuir uma superfície sem micro ou mesoporosidade para que efeitos de curvatura, como condensação capilar, sejam negligenciados.

Inicialmente vamos considerar uma isoterma de adsorção, a função $N_A(p)$ com unidade mol/g, de um dado gás se adsorvendo em uma superfície plana com área específica S_{BET} (em m^2/g). Assumindo que o composto adsorvido tem uma densidade média igual à sua densidade em fase líquida (ρ_L de $2,9 \cdot 10^4$ mol/ m^3), a função $N_A(p)$ pode ser convertida na espessura t média, $t = N_A(p)/S_{BET} \cdot \rho_L$. Para uma superfície plana, tanto t quanto $N_A(p)$ tem a origem dos eixos x-y em 0-0, ou seja, a espessura será zero quando não houver adsorção. Vamos agora considerar a adsorção em um sólido que não temos informações sobre sua porosidade, mas com uma superfície que tem a mesma composição química da superfície plana que deu origem

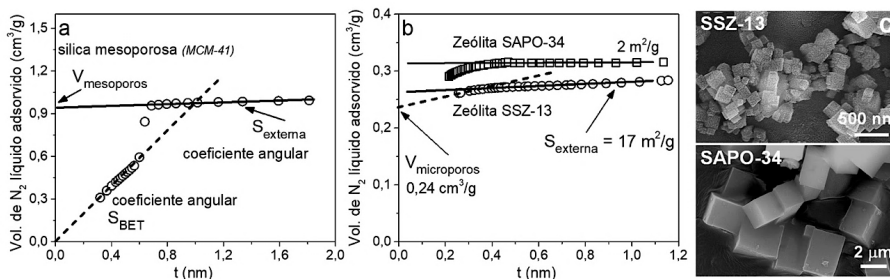
à curva t . Se o gráfico $N_A(p)$ versus t desse sólido for uma reta, esse sólido tem o mesmo comportamento de adsorção, ou seja, será considerado como uma superfície plana. A área específica será obtida a partir da inclinação dessa reta, ou seja, $S_{BET} \cdot r_L$. Por outro lado, qualquer desvio da linearidade indica o preenchimento de poros correspondente aos tamanhos dos poros fornecidos pela pressão no mesmo ponto em que a curva t foi calculada.

A Figura 4.10a mostra a adsorção de nitrogênio (curva $V_{A\text{-líquido}}(p)$ versus t) a -196 °C em um material mesoporoso MCM-41 com mesoporos regulares de diâmetro de 2,5 nm. O gráfico aplicado a materiais mesoporosos puros exhibe dois regimes. Antes da condensação capilar (correspondente à forte aumento na quantidade adsorvida), a adsorção ocorre tanto na superfície do interior dos poros quanto na superfície externa das partículas mesoporosas, iniciando com a formação de uma monocamada completa, que, até o aumento abrupto do volume adsorvido, não sofre a influência dos poros. Dessa forma, a inclinação da reta azul nos fornece S_{BET} , permitindo o cálculo da área específica total (note que a reta tracejada atravessa a origem, pois não há microporos nesse material). Acima da condensação, a adsorção ocorre apenas na superfície externa, e a inclinação da reta permite o cálculo da área externa. A interceptação da curva tracejada no eixo-y nos permite calcular o volume de mesoporos.

No caso de materiais contendo microporos (Figura 4.10b), nenhuma curva $N_A(p)$ versus t (ou $V_A(p)$ versus t) passará pela origem do gráfico t , e a interceptação do eixo-y no ajuste linear na faixa de baixa pressão é o volume de microporos. A Figura 4.10c mostra as micrografias das zeólitas, que mostram o tamanho das partículas e a correlação com a área externa calculada pelo método t-plot.

A precisão do método t-plot depende da escolha da isoterma de referência (t versus p/p^0), que é bastante influenciada pelo parâmetro c da equação BET. A subida abrupta da isoterma com a pressão parcial do gás (na formação da primeira camada) depende da interação adsorbato-superfície, representada pelo parâmetro c . Não existe uma isoterma de referência adequada para todos sólidos, mas muitas isotermas foram sugeridas como referência para diferentes famílias de sólidos. As relações a seguir mostram algumas relações t-plot (em nanômetros). A equação de Harkins-Jura⁵² de 1944, por exemplo, foi medida para várias amostras de alumina não porosas (equação 4.24, medida originalmente na região de p/p^0 entre 0,1 e 0,8) e é largamente utilizada na determinação de microporos de zeólitas. Há também a equação de Halsey⁵³ e de Cranston-Inkley (equações 4.25 e 4.26, respectivamente). A Figura 4.11 mostra que as três equações são muito próximas.

Fig. 4.10 – Método t-plot, utilizando a equação de Harkins-Jura, para amostras de **(a)** MCM-41 (sólido puramente mesoporoso) e **(b)** zeólitas da família Chabazita, SAPO-34 e SSZ-13 (ambas puramente microporosas). Para converter os valores do eixo-y de “Volume de N₂ adsorvido em CNTP” para “Volume de N₂ líquido adsorvido” (ambos em cm³/g) dividiu-se o primeiro por 647,2 (considerando-se a densidade do nitrogênio líquido igual a 0,809 g/cm³). **(c)** Micrografias das amostras da Figura **(b)**, sendo a SSZ-13 com tamanho médio de partícula de 0,18 μm (área externa, considerada a geometria cúbica, estimada em 15 m²/g) e a SAPO-34 com tamanho médio de 2,40 μm (área externa de 1 m²/g)

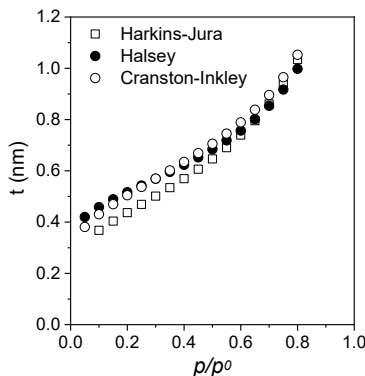


$$t = 0,1 \cdot \sqrt[2]{\frac{13,99}{0,034 - \log\left(\frac{P}{P_0}\right)}} \quad (eq. 4.24)$$

$$t = 0,354 \cdot \sqrt[3]{\frac{5}{-\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)}} \quad (eq. 4.25)$$

$$t = 0,1 \cdot \left(3,7 \cdot \sqrt[3]{\frac{5}{-\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)}} + \sqrt[2]{\frac{P}{P_0}} - 0,8 \right) \quad (eq. 4.26)$$

Fig. 4.11 – Comparação de curvas t-plot



4.5 Fisissorção de gases – distribuição de poros

A partir dos valores de área específica S_{BET} e do volume específico de poros, pode-se definir o raio médio dos poros de sólidos (r_p) que possuem poros com diferentes diâmetros. Para isso faz-se a suposição que todos os poros são cilindros de comprimento L_i . Assim, se a superfície interna de todos os cilindros for a responsável pela área específica do sólido, temos:

$$S_{BET} = \sum_{i=0}^{i_{max}} 2 \cdot \pi \cdot r_{pi} \cdot L_i = 2 \cdot \pi \cdot r_p \cdot \sum_{i=0}^{i_{max}} L_i$$

E o volume de poros está dado por:

$$V_p = \sum_{i=0}^{i_{max}} \pi \cdot r_{pi}^2 \cdot L_i = \pi \cdot r_p^2 \cdot \sum_{i=0}^{i_{max}} L_i \rightarrow \frac{V_p}{S_{BET}} = \frac{\pi \cdot r_p^2 \cdot \sum_{i=0}^{i_{max}} L_i}{2 \cdot \pi \cdot r_p \cdot \sum_{i=0}^{i_{max}} L_i} = \frac{r_p}{2}$$

E,

$$r_p = \frac{2 \cdot V_p}{S_{BET}} \quad (eq. 4.27)$$

A questão é que essa forma nos permite calcular apenas o raio médio do poro, ignorando a distribuição e a presença de famílias de poros. Uma das formas de se obter a distribuição de poros a partir das isotermas de fisissorção é a partir do método BJH (E. P. Barrett, L. G. Joyner e P. P. Halenda, 1951). Para se chegar a esse método, precisamos antes definir a equação do raio de Kelvin, conforme a discussão que se segue. O nitrogênio, ao condensar nos poros do catalisador a -196 °C, é um líquido que se comporta de acordo com os princípios determinados pela equação de Kelvin.

A tendência dos líquidos é adotar formas que minimizem a sua área exposta, com o maior número de moléculas dispostas interiormente em seu volume, e, dessa forma, as moléculas estarão cercadas por outras moléculas. Esse é o motivo que as gotas tendem a ser esféricas, porque uma esfera é a geometria que apresenta a menor razão área/volume. Sabe-se que a superfície de um líquido em um frasco não é plana, pois para que ocorra a neutralidade de forças na superfície há a necessidade de formação de uma superfície curva. Há uma implicação importante da curvatura e, portanto, da tensão de superfície: a pressão de vapor de um líquido depende da curvatura de sua superfície. A consequência é que a pressão do lado convexo de uma interface é sempre menor do que a pressão do lado côncavo e essa relação é expressa pela equação de Young-Laplace (veja a nota 2):

$$p - p^0 = \frac{2 \cdot \gamma}{r} \quad (\text{eq. 4.28})$$

em que r é o raio da gota esférica.

A diferença de pressão da equação 4.28 pode ser substituída por $\Delta P = P_G - P_L$ (em que P_G = pressão na fase gás e P_L = pressão na fase líquida). No desenvolvimento que se segue, essas duas pressões serão escritas em função da pressão relativa de vapor P/P_0 . Se escrevermos a equação de Laplace na forma infinitesimal, temos que:

$$dP_G - dP_L = d\left(\frac{2 \cdot \gamma}{r}\right) \quad (\text{eq. 4.29})$$

Na condição de equilíbrio, os potenciais químicos das duas fases se igualam $\mu^G = \mu^L$, e a variação infinitesimal do potencial químico pode ser escrita como $d\mu^G = V_G \cdot dP_G = d\mu^L = V_L \cdot dP_L$, que leva a:

$$d\left(\frac{2 \cdot \gamma}{r}\right) = \frac{V_L - V_G}{V_L} \cdot dP_G \quad (\text{eq. 4.30})$$

em que V_L e V_G são os volumes molares.

Se nós desprezarmos o volume molar do gás V_G em comparação com o volume molar do líquido V_L e assumirmos que o vapor é ideal:

$$d\left(\frac{2 \cdot \gamma}{r}\right) = \frac{RT}{V_L} \cdot \frac{dP_G}{P_G} \quad (\text{eq. 4.31})$$

Se agora integrarmos a equação 6.48 da curvatura zero ($1/r = 0$, $P_G = p^0$) até o outro estado de equilíbrio ($1/r, P$) e assumir que V_L é relativamente constante (hipótese de líquido incompressível), temos que:

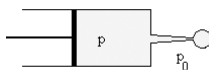
$$\ln\left(\frac{p}{p^0}\right) = -\frac{2 \cdot \gamma \cdot V_L}{r \cdot RT} \quad (\text{eq. 4.32})$$

$$r_K = -\frac{2 \cdot \gamma \cdot V_L}{\ln\left(\frac{p}{p^0}\right) \cdot RT} \quad (\text{eq. 4.33})$$

em que r é agora chamado de r_K (raio de Kelvin).

Nota 2

Thomas Young e Pierre Simon Laplace deduziram de forma independente em 1805 a fórmula da diferença de pressão entre o interior e o exterior de uma superfície esférica de raio r .⁵⁴ Para exemplificar, suponhamos que uma gota se forme na saída de uma seringa ao pressionar o êmbolo, tal como indicado a seguir.



Seja p^0 a pressão ambiente. Para formar uma gota de raio r , precisamos aplicar no êmbolo uma pressão p , maior que p^0 . O êmbolo ao deslocar-se executa trabalho no líquido igual a $p \cdot dV$. Porém a gota realiza um trabalho $p^0 \cdot dV$ sobre sua vizinhança, já que desloca o ar ao aumentar seu volume dV . Uma vez que o líquido é incompressível, os dois volumes são iguais. O trabalho resultante sobre o líquido será $dW = (p - p^0) \cdot dV$, o qual é empregado para aumentar a superfície da gota, enquanto a temperatura e o volume do líquido permanecem constantes. Assim, $dW = \gamma \cdot dA$. Igualando ambos os trabalhos e tendo em conta as fórmulas da área e do volume de uma superfície esférica $V = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3$ e $A = 4 \cdot \pi \cdot r^2$, temos as variações infinitesimais $dV = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot dr$ e $dA = 8 \cdot \pi \cdot r \cdot dr$. Substituindo as definições nas equações de trabalho, temos $p - p^0 = \frac{2 \cdot \gamma}{r}$. No caso particular em que $r \rightarrow \infty$, $p = p^0$. Isto é, o equilíbrio mecânico entre as duas fases separadas por uma interface plana só pode ser obtido se as duas pressões forem iguais.

A expressão foi deduzida em 1871 por Lord Kelvin. Para o caso particular de adsorção de nitrogênio a -196 °C e assumindo $V_L = 34,68$ mL/mol e $g = 8,85$ dina/cm, o raio de Kelvin é expresso em nanômetros. Portanto, a determinação da distribuição acumulativa do volume de poros pode ser feita a partir da isoterma de adsorção, trocando-se o eixo p/p^0 por r_K , calculado a partir da equação 4.34.

$$r_K = \frac{-0,415}{\log_{10}(p/p^0)} \quad (eq. 4.34)$$

Posteriormente ao trabalho de Kevin, vários autores fizeram uma análise mais minuciosa da condensação capilar, considerando que, a uma pressão p , o adsorbato não se encontra condensado somente nos poros com raios $r < r_K$ calculados pela equação 4.34. A essa pressão p , há também a formação de uma camada, de espessura t , nos poros maiores que r_K . O volume total adsorvido, V_p , deve-se, portanto, à condensação nos poros com raio r_K e à camada t , $r_p = r_K + t$ (Figura 4.12).

Fig. 4.12 – Relação entre o raio de Kelvin (r_K) e o raio do poro (r_p)

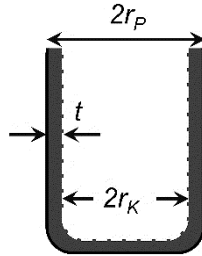
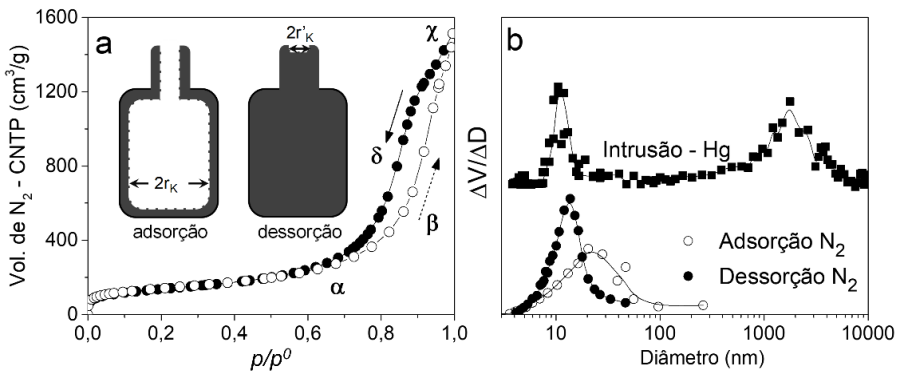


Fig. 4.13 – (a) Isoterma de adsorção com histerese, devido à existência de poros com gargalos ou fendas, em uma amostra de alumina macro-mesoporosa (Fig. 2.3 e 4.2b) - os símbolos abertos representam a adsorção e os fechados a dessorção e (b) a respectiva distribuição de poros em comparação com a distribuição medida por porosimetria de mercúrio



Assim, ao aumentarmos a pressão, vão-se preenchendo os poros menores com líquido e formando camadas de t nos maiores, diminuindo o raio livre r_K destes últimos. A equação 4.35, que relaciona o raio do poro e o raio de Kelvin, é conhecida como a expressão matemática do método BJH (em referência a Barrett-Joyner-Halenda). Podemos, então, representar o raio do poro r_p em função da pressão relativa p/p^0 de acordo com a expressão:

$$r_p = -\frac{2 \cdot \gamma \cdot V_L}{\ln\left(\frac{p}{p^0}\right) \cdot RT} + t(p/p^0) \quad (eq. 4.35)$$

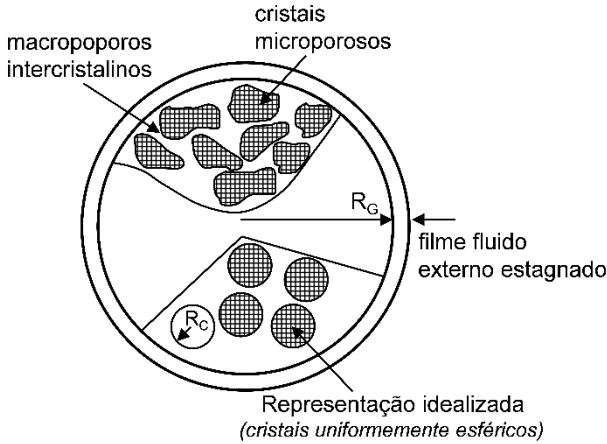
Uma propriedade encontrada em alguns sólidos é que a isoterma de adsorção apresenta um comportamento diferente da isoterma de dessorção.

A configuração dessas isotermas está esquematizada na Figura 4.13, em que se nota que no trecho de adsorção (abc) o volume adsorvido é menor que no trecho de dessorção (cda). Esse fenômeno encontra como explicações a mudança do ângulo de contato nos dois trechos, ou a existência de poros tipo “garrafa”. Nesse caso a adsorção a pressão constante se dá em um diâmetro maior, exigindo pressões maiores para a formação do líquido. No trecho de dessorção, a evaporação do líquido se dá a partir do “gargalo da garrafa”, que, por ter menor diâmetro, ocorre a pressões menores. A Figura 4.13b apresenta a distribuição de poros por meio de intrusão de mercúrio e fisissorção de nitrogênio, mostrando que as duas caracterizações são complementares. Note que a distribuição de poros pela intrusão de mercúrio é comparável à distribuição do trecho de dessorção.

DIFUSÃO EM CATALISADORES POROSOS

Como visto nos capítulos anteriores, a descrição apropriada do comportamento global de uma reação empregando catalisadores heterogêneos envolve a compreensão dos processos cinéticos da transferência de massa entre as moléculas do fluido e as partículas sólidas do catalisador, desde a transferência de massa na fase fluida externa, seguida pela difusão nos macroporos do catalisador, e, por fim, a difusão nas suas regiões microporosas. Esse conjunto de resistências à transferência de massa em série, ilustrado na Figura 5.1, pode ser classificado em: resistência no filme externo ao grão do catalisador, resistência à difusão intercristalina (macroporos) e resistência à difusão intracristalina (microporos). É também possível visualizar a possibilidade de uma resistência ao redor dos próprios cristais microporosos, normalmente referida como “barreira de superfície”, com comportamento semelhante ao que ocorre no filme externo ao grão.⁵⁵ Neste capítulo, após uma breve revisão das leis fundamentais que correlacionam o fluxo difusivo com as propriedades do meio (difusividade, concentrações, potencial químico etc.), e das principais características de cada tipo de resistência à transferência de massa no grão do catalisador, apresentaremos alguns métodos experimentais comumente utilizados para medidas de coeficientes de difusão em materiais porosos.

Fig. 5.1 – Resistências à transferência de massa em um grão de catalisador poroso (macro e microporos)



A resistência à transferência de massa através do filme fluido externo dependerá das condições hidrodinâmicas do sistema, afetando a espessura da camada laminar que envolve o grão do catalisador. Na região do macroporo (difusão inter cristalina), o adsorbato pode difundir-se por vários mecanismos, entre os quais a difusão molecular e difusão de Knudsen. Finalmente, para as regiões microporosas, a resistência à difusão (difusão intracristalina) é, na maioria dos casos, a mais importante e responsável pela seletividade de forma usualmente associada às peneiras moleculares. Nessa região, as diferentes interações moleculares entre as moléculas reagentes e produtos e a estrutura do microporo podem levar a grandes diferenças no comportamento cinético das espécies, uma vez que efeitos estéricos e interações de campo potencial entre as moléculas e os canais microporosos são predominantes.

5.1 Força motriz da difusão em materiais porosos

Pode-se definir o fluxo difusivo (J_A) de certo componente A em um material poroso, utilizando-se a 1ª Lei de Fick (eq. 5.1):

$$J_A = -D_A \frac{\partial q_A}{\partial x} \quad (\text{eq. 5.1})$$

em que D_A é a difusividade de transporte de A, e q_A é a concentração do componente A na fase adsorvida no interior do sólido (por exemplo, mol de A/g_{catalisador} ou mol de A/cavidade_{catalisador}).

Entretanto, se o fluxo difusivo é apenas a manifestação macroscópica da tendência de um sistema ir em direção ao equilíbrio, a verdadeira força motriz de qualquer processo difusivo é o gradiente de potencial químico (Dm_A) das espécies adsorvidas, e não exclusivamente o gradiente de concentração intracristalino. Essa distinção normalmente não é importante em sistemas diluídos, em que o comportamento termodinâmico é aproximadamente ideal, porém torna-se relevante a altos níveis de concentração. Assim, podemos escrever para um fluxo difusivo de um componente A em uma direção x qualquer:

$$fu_A = -\frac{\partial\mu_A}{\partial x} \quad (eq. 5.2)$$

em que u_A é a velocidade do componente A e f o coeficiente de fricção contrário ao fluxo de A.

Para o fluxo de um gás A, supondo gás ideal e T constante:

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT\ln(P_A) \quad (eq. 5.3)$$

$$\text{Como } J_A = u_A q_A \quad (eq. 5.4)$$

substituindo em 5.2:

$$J_A = -\left(\frac{1}{f}\right)\left(\frac{\partial\mu_A}{\partial x}\right)q_A \quad (eq. 5.5)$$

Derivando a expressão 5.3:

$$\frac{\partial\mu_A}{\partial x} = RT\left(\frac{d\ln(P_A)}{dx}\right) \quad (eq. 5.6)$$

Substituindo em 5.5:

$$J_A = -\left(\frac{RT}{f}\right)\left(\frac{d\ln(P_A)}{dx}\right)q_A \quad (eq. 5.7)$$

Se $d(\ln q_A) = dq_A/q_A$, a expressão 5.7 pode ser reescrita como:

$$J_A = -\left(\frac{RT}{f}\right)\left(\frac{d\ln(P_A)}{d\ln(q_A)}\right)\frac{dq_A}{dx} \quad (eq. 5.8)$$

Comparando a expressão 5.8 com a expressão da 1ª Lei de Fick, escrita para o componente A, conclui-se que:

$$D_A = -\left(\frac{RT}{f}\right)\left(\frac{d\ln(P_A)}{d\ln(q_A)}\right) \quad (eq. 5.9)$$

Pode ser observado então que a difusividade de transporte D_A em um meio poroso (definida na eq. 5.9) é constituída de dois parâmetros. O primeiro $(-RT/f)$ representa o efeito cinético intrínseco do sistema, ao qual se dá o nome de difusividade de transporte de A corrigida (D_{A0}), governado pela temperatura e pelo coeficiente de fricção (resistência ao movimento) dos componentes envolvidos no sistema (fluido e sólido). Já o segundo parâmetro, $d(\ln P_A)/d(\ln q_A)$, representa a própria isoterma de equilíbrio de A no meio poroso, configurando assim um efeito termodinâmico na cinética da difusão. Assim, pode-se escrever para a difusividade de A em um dado meio poroso, como sendo:

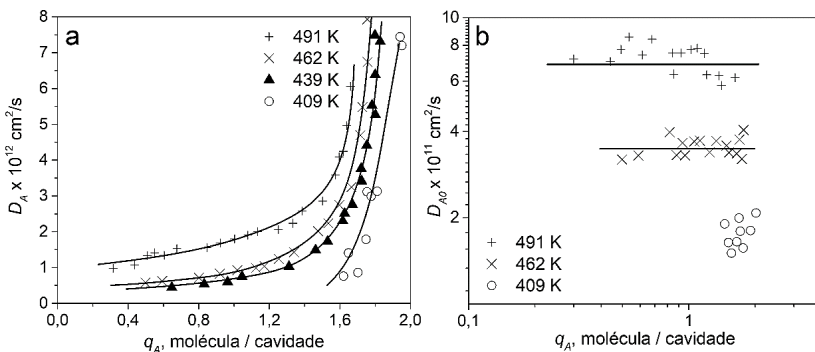
$$D_A = D_{A0}\left(\frac{d\ln(P_A)}{d\ln(q_A)}\right) \quad (eq. 5.10)$$

Quando a relação de equilíbrio é linear ($P_A \propto q_A$), o parâmetro termodinâmico é igual a um, e as difusividades (D_A) e corrigidas (D_{A0}) tornam-se idênticas. O equilíbrio linear é uma aproximação razoável em sistemas diluídos nos quais se pode esperar interações desprezíveis entre as moléculas que se difundem, levando a uma difusividade independente da concentração. Portanto, a difusividade pode ser considerada independente da concentração somente para sistemas com equilíbrio linear. Em termos gerais, a difusividade de transporte (D_A) depende da concentração. Por exemplo, se o equilíbrio termodinâmico for descrito pelo modelo ideal proposto por Langmuir (eq. 4.8), o coeficiente de difusão de transporte (D_A) será:

$$D_A = \frac{D_{A0}}{1-\theta_A} \quad (eq. 5.11)$$

Espera-se, portanto, um significativo aumento do coeficiente de difusão (D_A) em concentrações próximas à saturação,⁵⁶ como mostrado na Figura 5.2a. Geralmente, a dependência da difusividade corrigida (D_{A0}) com a concentração é mais fraca que a do fator de correção termodinâmico $d(\ln P_A)/d(\ln q_A)$. Portanto, a consideração de D_{A0} constante é uma aproximação aceitável em muitos sistemas (Figura 5.2b).

Fig. 5.2 – Variação da difusividade de transporte (a) e da difusividade corrigida (b) para n-heptano em zeólita 5A, em diferentes temperaturas⁵³



Finalmente, como o processo difusivo é um processo ativado pela temperatura, a dependência da difusividade corrigida (D_{A0}) com a temperatura segue a expressão de Arrhenius:

$$D_{A0} = D_{A0z} \exp(-E / RT) \quad (\text{eq. 5.12})$$

em que E representa a energia de ativação do processo difusivo.

5.2. Mecanismos envolvidos na resistência à transferência de massa em sistemas de catalisadores porosos

Neste item, serão apresentados os fundamentos e características de cada um dos mecanismos de resistência à transferência de massa no catalisador, desde o filme fluido ao redor do grão até a região microporosa, normalmente associada às peneiras moleculares.

5.2.1 Resistência à transferência de massa no filme fluido ao redor do grão de catalisador

A resistência à transferência de massa através do filme fluido externo ao grão do catalisador dependerá naturalmente das condições hidrodinâmicas do sistema, afetando a espessura da camada laminar que envolve o grão do catalisador. Essa resistência é geralmente correlacionada por meio de um coeficiente de transferência de massa k_f na forma da equação 5.13:

$$\frac{dq_A}{dt} = k_f A (C_A - C_A^*) \quad (\text{eq. 5.13})$$

em que q_A é a concentração média do componente A na fase adsorvida no interior do sólido, C_A é sua concentração no fluido, e C_A^* é sua concentração de equilíbrio com q_A . A correlação de Wakao e Funazkri⁵⁷ pode ser utilizada na maioria dos casos de interesse, apresentando consistência com um amplo levantamento de dados experimentais (Figura 5.3). A equação 5.14 é válida para sistemas de gases e líquidos com $3 < Re < 10^4$:

$$Sh = \frac{k_f D_G}{D_{AB}} = 2,0 + 1,1 Sc^{1/3} Re^{0,6} \quad (eq. 5.14)$$

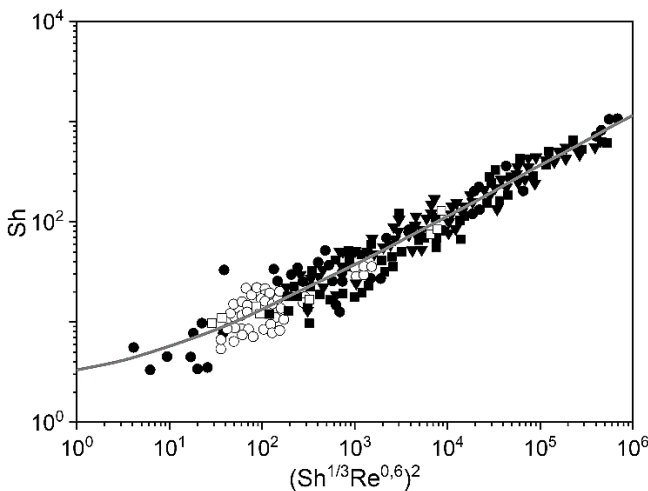
em que D_G é o diâmetro do grão, D_{AB} é a difusividade molecular do componente A no meio B, Sc é o número de Schmidt, e Re é o número de Reynolds.

É fácil verificar a importância relativa da resistência de filme, pois no limite de fluido estagnado ($v \gg 0$, logo $Re \gg 0$), o número de Sherwood tende para 2, logo:

$$k_f = 2 \frac{D_{AB}}{D_G} \quad (eq. 5.15)$$

Portanto, se a resistência à transferência de massa no filme externo for desprezível na condição de fluido estagnado, será mais desprezível ainda em condições reais de operação. Na prática, para a maioria dos sistemas reais, as resistências à transferência de massa nos poros são muito mais significativas que a resistência externa ao grão, e, portanto, pode ser desprezada.⁵⁸

Fig. 5.3 – Dados experimentais que validam a expressão de Wakao e Funazkri



5.2.2 Difusão nos macro e mesoporos dos catalisadores

Para sistemas catalíticos de interesse, normalmente operados em temperaturas elevadas, a difusão ao longo dos macro e mesoporos se dá principalmente por meio de dois mecanismos: difusão molecular e difusão de Knudsen. Quando o diâmetro do poro é grande em relação ao caminho livre médio das moléculas, a difusão molecular é geralmente predominante. À medida que diminui o tamanho do poro, aumenta a quantidade relativa de choques das moléculas com as paredes e aumenta a importância da difusão de Knudsen. Um gráfico que ilustra a influência da difusividade com os tamanhos dos poros está mostrado na Figura 3.4.

Difusão molecular

Em poros muito grandes, as moléculas se difundem como se não houvesse paredes de poros, ou seja, o efeito cinético é dado apenas pelas colisões entre as moléculas do gás. Uma ilustração gráfica da difusão molecular em um macroporo está mostrada na Figura 5.4a.

Deve ser feita, no entanto, uma correção nos valores empregados para a difusividade calculada pelas fórmulas das difusividades em sistemas abertos, utilizando o fator de tortuosidade (t_p), definido como:

$$\tau_p = \frac{\text{distância real percorrida no interior do poro}}{\text{diâmetro do grão}} \quad (\text{eq. 5.16})$$

Assim, a difusividade efetiva no poro ($D_{AB,ef}$) pode ser calculada como:

$$D_{AB,ef} = \frac{D_{AB}}{\tau_p} \quad (\text{eq. 5.17})$$

em que t_p representa a tortuosidade do grão e D_{AB} é a difusividade molecular de A no meio B. Essa equação é semelhante à equação 3.7, anteriormente apresentada.

Para calcular D_{AB} , pode ser usada qualquer correlação empregada para estimativa de difusividades moleculares em sistemas livres, tais como as equações 3.6 e 3.7, derivadas da teoria cinética dos gases e válida para sistemas a baixas pressões.

Valores usuais para a tortuosidade em materiais macroporosos situam-se entre 2 e 6.⁵⁹ Essa faixa é normalmente usada para verificar se a predominância do processo difusivo em um dado sistema está na difusão molecular nos macroporos.

Difusão de Knudsen

A difusão de Knudsen ($D_{K,AB}$) é predominante quando as colisões com as paredes são mais frequentes que as colisões com outras moléculas, assim a resistência ao transporte dá-se, principalmente, devido às colisões com paredes (ver Figura 5.5b). A equação 5.19 permite estimar o valor do coeficiente de difusão para sistemas em região de difusão de Knudsen. Pode ser observado que, para gases, $D_{K,AB}$ independe da pressão e tem uma dependência mais tênue com a temperatura, se comparado à difusão molecular.

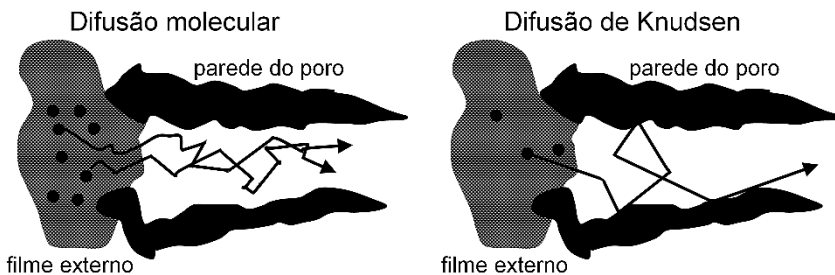
$$D_{K,AB} = 9700r_p\sqrt{T/M_A} \quad (eq. 5.19)$$

em que r_p é o raio médio do poro, em cm, T é a temperatura em K, M_A é a massa molecular da molécula A, e $D_{k,AB}$ é a difusividade de Knudsen, em cm^2/s . Pode-se observar que a equação que descreve o comportamento de difusão de Knudsen é a mesma apresentada no capítulo 3 (equação 3.9) para a difusividade efetiva na região dos mesoporos de catalisadores.

São comuns situações nas quais ambos os mecanismos (difusão molecular e difusão de Knudsen) são significantes. Nesses casos, um sistema de resistências em série pode ser aplicado para encontrar uma difusividade global equivalente, na forma da equação 5.20:

$$\frac{1}{D_{AB,ef}} = \frac{1}{D_{k,AB}} + \frac{1}{D_{AB}} \quad (eq. 5.20)$$

Fig. 5.4 – Mecanismos da difusão no macro e mesoporo: (a) difusão molecular e (b) difusão Knudsen⁶⁰



5.2.3 Difusão nos microporos dos catalisadores

Na região intracristalina, as diferentes interações moleculares entre os vários adsorbatos e a estrutura do microporo podem levar a grandes

diferenças no comportamento cinético das espécies. Nessa região, os efeitos estéricos e interações de campo potencial entre a molécula e os canais microporosos são dominantes e a difusão de Knudsen já não é mais tão relevante. As moléculas movimentam-se em “pulos” de sítio a sítio em um processo ativado, sendo, portanto, tal fenômeno fortemente dependente da temperatura e da concentração do adsorbato. Como visto anteriormente, a difusividade efetiva nos microporos depende da cinética intrínseca da molécula ao longo da estrutura microporosa (chamada “difusividade intrínseca”) e da isoterma de equilíbrio, conforme ilustrado pela equação 5.10. Um aumento brusco da difusividade efetiva em concentrações próximas à saturação é, portanto, esperado, como ilustrado na Fig. 5.2a, porém a difusividade intrínseca é normalmente praticamente independente da concentração, após a correção do fator termodinâmico (ver Fig. 5.2b). Entretanto, devido à ativação necessária para o movimento das moléculas nos estreitos canais microporosos, a difusividade intrínseca apresenta uma forte dependência com a temperatura (segundo eq. 5.12), ilustrado com resultados experimentais para o sistema hidrocarbonetos C_6 e silicalita na faixa de temperaturas entre 100 e 240 °C (ver Figura 5.5).⁶¹ Deve-se ainda realçar que as energias de ativação para a difusão em regiões microporosas apresentam uma forte correlação com o diâmetro molecular cinético e a abertura do canal microporoso, como ilustrado na Figura 5.6.

Fig. 5.5 – Gráfico de Arrhenius para a difusividade corrigida (D_{A0}) de hidrocarbonetos 22DMB (2-2-dimetilbutano), CH (ciclo-hexano), 23DMB (2-3-dimetilbutano), MCP (metilciclopentano), 3MP (3-metilpentano), 2MP (2-metilpentano) e n-C6 (n-hexano) em silicalita

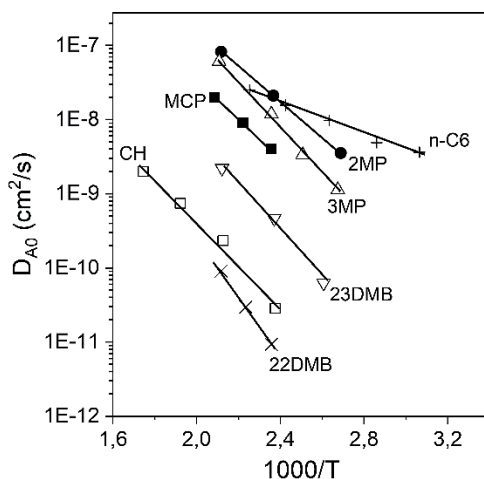
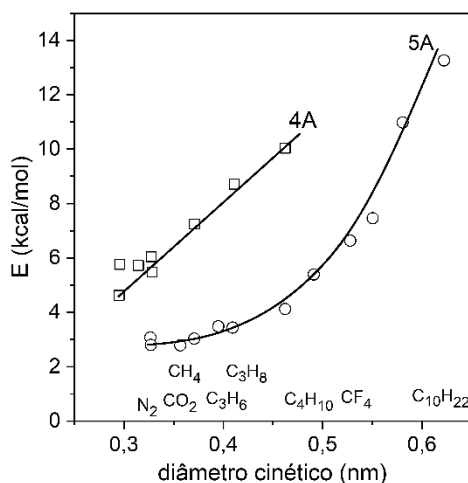


Fig. 5.6 – Correlação da energia de ativação com o diâmetro molecular cinético para diversos componentes em zeólitas 4A e 5A



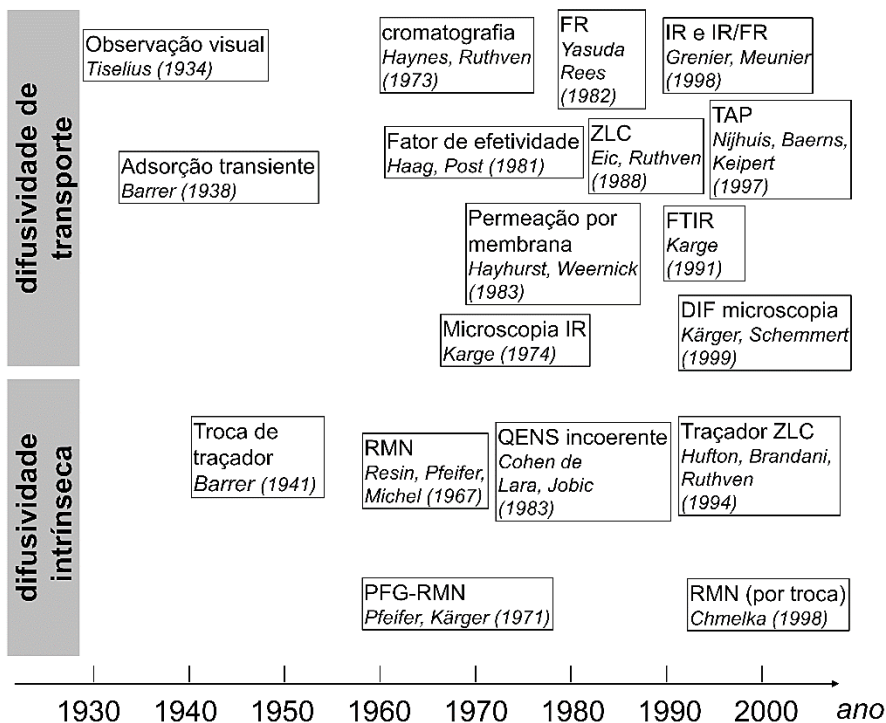
A difusão nos microporos pode ser caracterizada por um modelo “fickiano”, relacionando o fluxo J_A com um gradiente de concentração na fase sólida, ao longo de uma coordenada de distância, conforme a equação 5.1. Diversos métodos de determinação de coeficientes de difusão em sólidos microporosos empregam a equação acima para modelagem das condições experimentais e derivação de um valor estimado para $D_{AB,ef}$, conforme será visto na seção a seguir.

5.3 Métodos experimentais para medidas de difusão

Vários métodos experimentais para determinação de difusividades em sistemas microporosos têm sido propostos ao longo das últimas décadas, conforme ilustrado na Figura 5.7.⁶² Em geral, os métodos buscam determinar a difusividade intrínseca (utilizando sistema experimental em equilíbrio) ou a difusividade de transporte (sistema experimental submetido a mudança de uma condição de equilíbrio para uma nova condição de equilíbrio, geralmente por meio de mudança de concentração na fase fluida). Também podem ser caracterizados de acordo com a escala de tamanho utilizado na medida experimental (macroscópico ou microscópico). Para todos os métodos, busca-se acompanhar o movimento do componente que se difunde no meio poroso sob condições cuidadosamente controladas, sendo

muitas vezes necessário evitar efeitos externos à difusão que podem afetar a precisão dos resultados experimentais (por exemplo, efeitos de calor e/ou de leito), visando atender às condições previstas nos modelos difusivos empregados para cada método.

Fig. 5.7 – Métodos experimentais para avaliação de difusão em sistemas porosos



Os métodos mais comumente empregados para medidas de coeficientes de difusão em catalisadores porosos envolvem a aplicação de um diferencial de concentração como força motriz do processo difusivo. Assim, a difusividade pode ser calculada a partir de medidas indiretas — por exemplo, medindo a variação na concentração da fase fluida com o tempo, em um experimento tipo *uptake*. Os dados de concentração *versus* tempo podem ser relacionados com o valor da difusividade por meio de um modelo matemático apropriado que descreva o comportamento global do sistema, usualmente aplicando a 2ª Lei de Fick (equação 5.21, para coor-

denadas esféricas). Vários métodos, largamente empregados, caem dentro dessa categoria, tais como: medidas de “uptake”, cromatografia, coluna de comprimento zero (ZLC) etc.

$$\frac{\partial q_A}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_A \frac{\partial q_A}{\partial r} \right) \quad (\text{eq. 5.21})$$

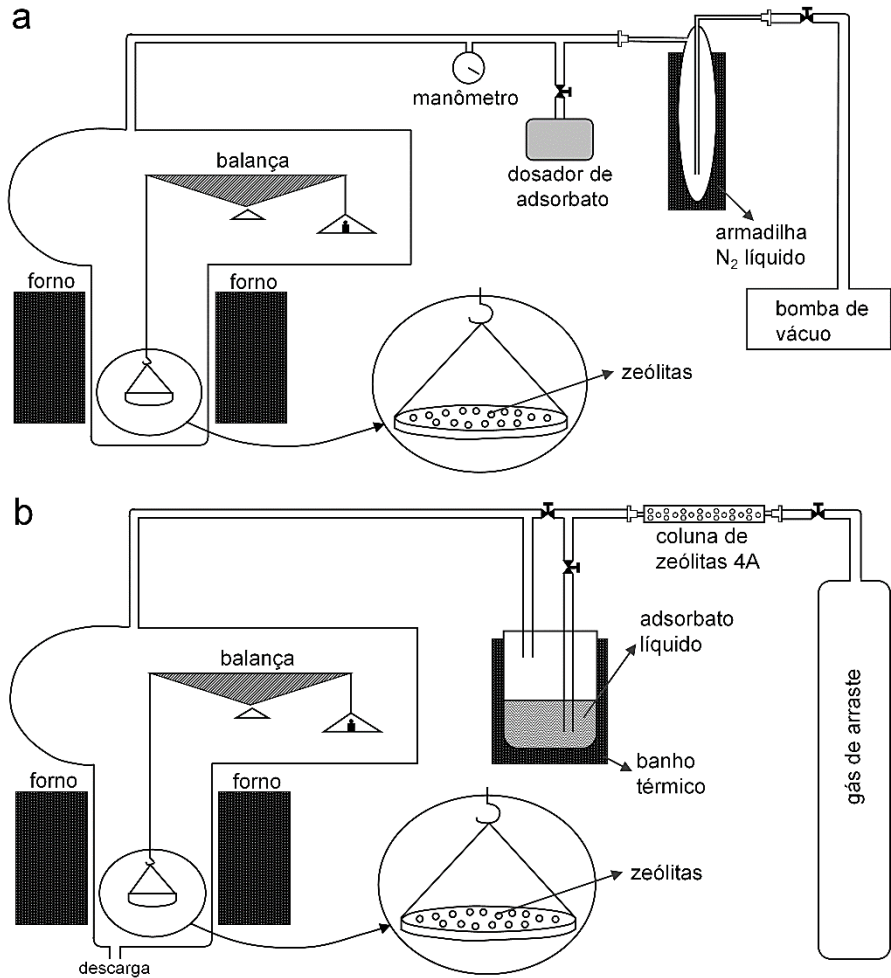
A grande desvantagem desses métodos é a possível intrusão de outros efeitos (não considerados para o modelo da difusão) sobre os resultados experimentais finais. Alguns desses efeitos são: resistência extracristalina (ou efeito de leito), resistência na superfície e transferência de calor. Portanto, muito cuidado deve ser tomado no planejamento e no levantamento experimental propriamente dito, para assegurar-se, dentro do possível, da inexistência desses efeitos paralelos no experimento. Em geral, a quantidade da amostra do material poroso instalada no equipamento deve ser a menor possível (entre 2 e 50 mg).

Apresentamos a seguir alguns dos métodos mais utilizados no estudo dos fenômenos difusivos em catalisadores. Em geral, os métodos utilizados para medir o equilíbrio de adsorção também se aplicam às medidas cinéticas, desde que o experimentador tenha o cuidado de registrar o dado experimental medido ao longo do tempo e de evitar os efeitos externos que possam eventualmente distorcer o resultado experimental da difusão propriamente dita, como comentado anteriormente.

5.3.1 Método gravimétrico

O método gravimétrico consiste em submeter uma amostra de catalisador a uma determinada pressão parcial do componente em estudo, constante durante o experimento, e observar a mudança na massa do material poroso com o tempo, usando geralmente um sistema de microbalança de alta precisão (Figuras 5.8a e b). Antes de cada experimento, a amostra é normalmente tratada a elevadas temperaturas, no vácuo, por 5 a 20 h.

Fig. 5.8 – Esquema experimental do método gravimétrico: (a) “estático” (sob vácuo); (b) “dinâmico” (com vazão de gás inerte)



O valor do coeficiente de difusão pode ser determinado igualando as curvas de *uptake* experimentais (m_t/m_v) com a solução transitiente apropriada da equação da difusão (2ª Lei de Fick). Nos sistemas reais, a interpretação das curvas transitientes pode ser muito complicada. No caso ideal, porém, os efeitos da transferência de calor podem ser minimizados pelo uso de partículas sólidas suficientemente grandes e o efeito das não linearidades pode ser eliminado mantendo uma variação de concentração diferencial

pequena. O tamanho das amostras é tipicamente da ordem de 10 a 30 mg, ou menor. Em qualquer estudo experimental, é desejável confirmar diretamente a dominância da resistência intracristalina, variando a configuração da amostra sólida e o tamanho dos grãos, como também é necessário confirmar a linearidade do sistema variando o tamanho do intervalo na mudança de concentração.

Para representar fisicamente o sistema, o caso mais simples a ser considerado é o de um único grão de catalisador, esférico e isotrópico de raio R_G , ou um conjunto de grãos esféricos do mesmo tamanho, expostos a uma mudança súbita na concentração do adsorbato ou pressão na superfície externa do grão no tempo zero. A transferência de calor, relativa à adsorção, é considerada suficientemente rápida de forma que os gradientes de temperatura são considerados normalmente desprezíveis.

O transporte pode ser descrito pela equação da difusão (2ª Lei de Fick), escrita em coordenadas esféricas (equação 5.21). Se a curva de *uptake* é medida a partir de pequenas mudanças diferenciais na concentração da fase adsorvida e/ou os estudos são restritos ao regime de Henry ($D_A = D_{A0}$), a difusividade pode ser considerada essencialmente constante. Nesse caso, a solução da equação 5.21 é dada pela expressão.⁶³

$$\frac{q(t) - q_0}{q_\infty - q_0} = \frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(\frac{-n^2 \pi^2 D_A t}{R_G^2}\right) \quad (\text{eq. 5.22})$$

em que $q(t)$ é a concentração média do adsorbato através do cristal zeolítico como uma função do tempo; m_t/m_∞ é a fração de aproximação ao equilíbrio (*uptake*). A representação gráfica da equação 5.22 é mostrada na Figura 5.9.

Para tempos curtos e $m_t/m_\infty < 0,3$, a solução da equação 5.21 pode ser escrita como:

$$\frac{m_t}{m_\infty} = \frac{6}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{D_A}{R_G^2}\right)^{1/2} \sqrt{t} \quad (\text{eq. 5.23})$$

Um gráfico de m_t/m_∞ versus $t^{1/2}$ produz uma linha reta que passa pela origem, com inclinação proporcional a D_A/R_G^2 . Portanto, conhecido o valor do raio R_G , a difusividade pode ser avaliada diretamente pela inclinação da linha reta.

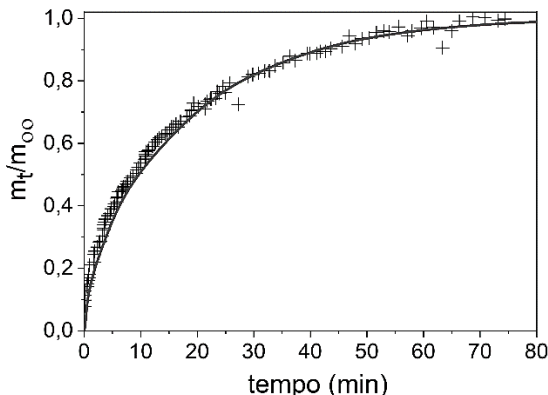
Para tempos maiores, em que $m_t/m_\infty \geq 0,7$ a equação 5.22 converge mais rapidamente e os termos mais altos do somatório podem ser desprezados.

A manutenção somente do 1º termo, simplifica muito a análise matemática, conforme apresentado na equação 5.24. Um gráfico de $\ln(1-m_t/m_\infty)$ versus t fornecerá uma linha reta de inclinação $\pi^2 D_A/R_G^2$, na região de tempos longos, interceptando a origem em $6/\pi^2$.

$$\ln\left(1 - \frac{m_t}{m_\infty}\right) = \ln \frac{6}{\pi^2} - \frac{\pi^2 D_A t}{R_G^2} \tag{eq. 5.24}$$

A Figura 5.9 ilustra o resultado de um experimento para a cinética de adsorção de ciclo-hexano em silicalita a 120 °C, mostrando a boa adequação do modelo aos dados experimentais.

Fig. 5.9 – Difusão em sistema gravimétrico: resultados experimentais para a adsorção de ciclo-hexano em silicalita a 120 °C e ajuste de modelo teórico⁵⁸



5.3.2. Método cromatográfico

Quando a difusão é rápida, processos tais como a resistência externa à transferência de massa e dissipação de calor podem interferir nos resultados de medidas da difusividade. Esses efeitos são menos pronunciados num sistema em fluxo e, dispondo de uma velocidade do fluido suficientemente alta, podem, inclusive, ser reduzidos a níveis insignificantes. Diferentes métodos envolvendo o fluxo do adsorbato têm sido desenvolvidos, nos quais a difusividade é determinada a partir de medições da resposta dinâmica para a variação na concentração do adsorbato em uma coluna de leito fixo.

No sistema cromatográfico usual, um fluxo uniforme de um componente inerte é passado através de uma pequena coluna carregada com o adsorvente. No tempo zero, um degrau de concentração (ou um pequeno

pulso de concentração) do adsorbato é injetado na coluna e a concentração do efluente é monitorada continuamente. A extensão do pico de resposta é resultante dos efeitos combinados da resistência à transferência de massa e dispersão axial. Os efeitos podem ser separados realizando experimentos em diferentes velocidades do adsorbato, o que facilita a determinação da difusividade. O método pode ser aplicado tanto para medidas nos microporos como nos macroporos. Os parâmetros de cinética e equilíbrio são determinados pela comparação da curva da resposta experimental com a curva adimensional teórica, calculada a partir de um modelo dinâmico apropriado para o sistema.

No caso ideal de uma coluna de comprimento z , porosidade de leito ε_r , preenchida com grãos (raio R_G , porosidade ε_c) compostos de cristais zeolíticos esféricos, uniformes e isotrópicos (raio r) submetidos a um pulso (ou degrau) de adsorbato no regime de Henry (baixas concentrações de adsorbato), a resposta da coluna em termos do tempo de retenção médio (m_m) e da variância (δ_m) da curva de concentração na saída do leito, para espécies fortemente adsorvidas, é dada por:

$$\mu_m = \frac{z}{v_i} \left(1 + \left(\frac{1 - \varepsilon_r}{\varepsilon_r} \right) K_p \right) \quad (\text{eq. 5.25})$$

$$\frac{\delta_m^2}{2\mu_m^2} = \frac{D_z}{v_i z} + \left(\frac{\varepsilon_r}{1 - \varepsilon_r} \frac{v_i}{z} \right) \left(\frac{r_c^2}{15D_{A,c}K_p} + \frac{r_c}{3k_{sb}K_p} + \frac{R_G^2}{15\varepsilon_c D_{A,G}} + \frac{R_G}{3k_f} \right) \quad (\text{eq. 5.26})$$

em que v_i é a velocidade intersticial do gás, relacionada com a velocidade superficial do gás (v_s) por $v_i = v_s / \varepsilon_r$. A equação 5.25 permite o cálculo direto da constante de equilíbrio (K_p). Já a equação 5.26 engloba todas as possíveis contribuições para a resistência à transferência de massa no sistema, através da variância no pico de resposta: a dispersão axial (D_z), difusão no microporo ($D_{A,c}$), resistência associada às barreiras de superfície (k_{sb}), difusão no macroporo ($D_{A,G}$) e resistência associada à transferência de massa no filme externo (k_f).

Na aplicação prática do método cromatográfico, é recomendável que as condições experimentais delimitem a região controladora do processo de transferência de massa, de modo que os resultados possam ser discriminados quanto ao mecanismo apropriado do processo específico. Por exemplo, os resultados experimentais obtidos utilizando o método cromatográfico (conforme esquema da Figura 5.10), para a difusão de naftaleno e pireno em duas diferentes amostras de carbono ativado (AC1 e AC2), estão apresentados na Figura 5.11, bem como os resultados da modelagem utilizando um modelo de dupla resistência (macroporos e microporos) para as condições experimentais utilizadas.⁶⁴

Fig. 5.10 – Esquema experimental do método cromatográfico, usando nos experimentos de curvas de *breakthrough*. O termo GC/FID refere-se a “gas chromatography” / “flame ionization detector”

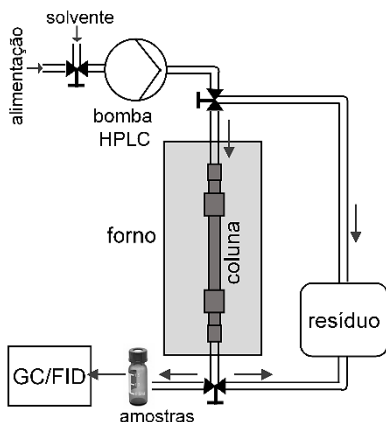
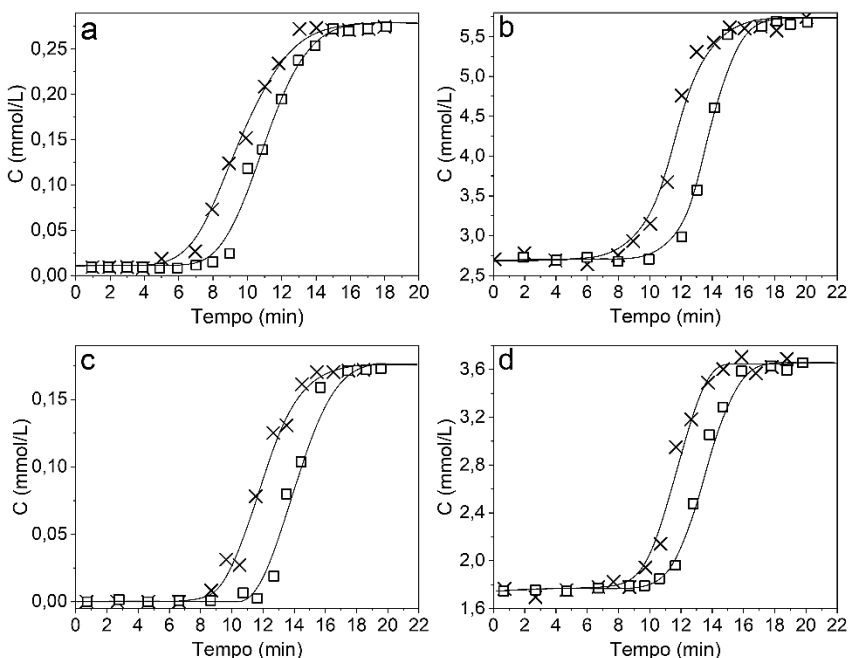


Fig. 5.11 – Curvas de *breakthrough* a 30 °C, experimental e ajuste do modelo, de difusão de naftaleno a (a) $C_0 = 0,271$ mmol/L (50 ppm) e (b) $C_0 = 5,640$ mmol/L (1000 ppm); e de difusão de pireno a (c) $C_0 = 0,171$ mmol/L e (d) $C_0 = 3,535$ mmol/L (1000 ppm). Experimentos conduzidos com amostras de carbono ativado AC1 (□) e AC2(x)



Os valores estimados para as difusividades de transporte D_A do naftaleno e do pireno nos microporos dos carbonos ativados estão apresentados nas Figuras 5.12a e 5.13a, respectivamente. As difusividades corrigidas $D_{A0'}$ utilizando a equação 5.10 estão representadas nas Figuras 5.12b e 5.13b para naftaleno e pireno, respectivamente.

Fig. 5.12 – Difusividades de transporte (a) e corrigida (b) para o naftaleno (\square) e o pireno (x) sobre carbono ativado AC1

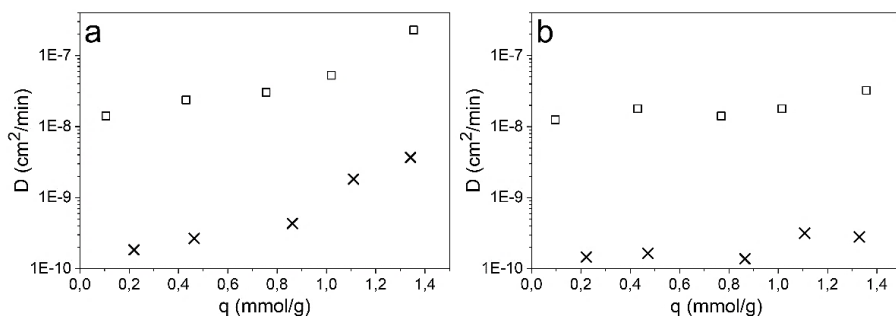
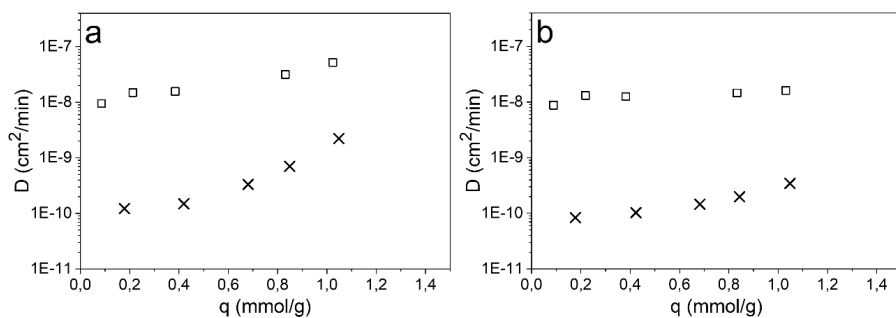


Fig. 5.13 – Difusividades de transporte (a) e corrigida (b) para o naftaleno (\square) e o pireno (x) sobre carbono ativado AC2



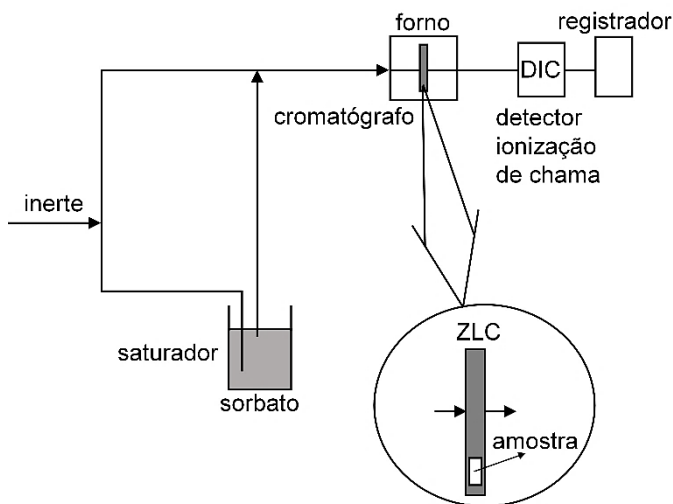
5.3.3. Método da coluna de comprimento zero (ZLC)

Uma alternativa ao método cromatográfico clássico para determinação de difusividades em materiais porosos, visando eliminar efeitos de dispersão axial e de resistências de leito e de transferência de calor, foi proposto por Eic e Ruthven,⁶⁵ sendo largamente usado nas últimas décadas.⁶⁶ Suas

principais vantagens são o uso de quantidades ainda menores de catalisador (1-2 mg) e o fluxo relativamente alto de inerte através do sistema, minimizando, portanto, a probabilidade de interferência de efeitos externos de transferência de calor e massa.

O método consiste em equilibrar uma amostra do material poroso, a uma dada temperatura, com um fluxo do adsorbato a ser estudado, em baixa concentração, em uma corrente contínua de gás inerte. Em dado instante $t = 0$, o fluxo através do sistema é invertido para uma corrente de gás inerte puro e a queda da concentração do adsorbato no gás ao longo do tempo é acompanhada. Normalmente, acompanha-se essa queda de concentração por meio de cromatógrafos a gás ou espectrômetros de massa. Um diagrama esquemático do sistema experimental está mostrado na Figura 5.14.

Fig. 5.14 – Diagrama esquemático do método ZLC para medidas de difusão



Para análise das curvas de dessorção, aplicam-se modelos apropriados às condições experimentais utilizadas. Para medidas de difusão intracristalina, o modelo proposto originalmente por Eic e Ruthven considera a resistência do processo exclusivamente na região dos microporos, conforme (equação 5.21), partículas esféricas e sistema isotérmico, com equilíbrio linear e resistência de filme desprezível. A variação da concentração com o tempo é mostrada por Crank.⁶⁰

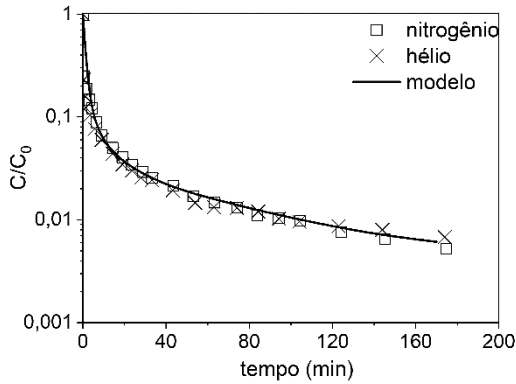
$$\frac{C_A}{C_{A0}} = 2L \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{\exp(-\beta_n^2 D_{A,c} t / r_c^2)}{[\beta_n^2 + L(L-1)]} \right\} \quad (\text{eq. 5.27})$$

em que

$$L = \frac{1}{3} \frac{F_p}{V_c} \frac{r_c^2}{K_p D_{A,c}} \quad \text{e} \quad \beta_n \cdot \cot \beta_n + L = 1 \quad (\text{eq. 5.28a,b})$$

Resultados experimentais ajustados conforme o modelo acima para difusão de *n*-dodecano em erionita a 150 °C são mostrados na Figura 5.15.⁶⁷ Normalmente, realizam-se testes com amostras de tamanho diferente de cristais r_c e com diferentes gases inertes, para assegurar qual fenômeno difusivo predominante está sendo efetivamente medido.

Fig. 5.15 – Modelo teórico da difusão em ZLC e resultados experimentais da difusão de *n*-dodecano em zeólita Erionita a 150 °C



Embora o método ZLC tenha sido originalmente proposto para medidas de difusão intracristalina (microporos) em fase gás, ao longo dos anos foram apresentadas aplicações utilizando variações do método para estudos de difusão em macroporos, resistências de superfície, efeitos de transferência de calor, sistemas em fase líquida, bem como para medidas de isotermas de equilíbrio. Um levantamento detalhado da aplicação desse método em diferentes sistemas e condições experimentais foi apresentado recentemente por Brandani e Mangano.⁶³

DESENHO E CONCEPÇÃO DA POROSIDADE PRIMÁRIA DE MATERIAIS PARA APLICAÇÃO CATALÍTICA

Muitos processos químicos, sejam eles estabelecidos, emergentes ou em desenvolvimento, empregam materiais funcionais como catalisadores. A atividade catalítica desses materiais deve-se aos sítios ativos da superfície e o seu uso eficiente depende do ambiente químico dos sítios, alocados em poros ou cavidades de suportes para aumentar a sua eficiência. O estudo de síntese de catalisadores tem o objetivo de estabelecer a composição e estrutura desses materiais para cada uma das reações químicas desejadas, sejam elas na fase gás ou líquida, para criar o ambiente adequado aos sítios ativos.⁶⁸ Uma investigação sistemática conduzida por Baltes, Vukojević e Schüth⁶⁹ mostra alguns dos fundamentos envolvidos e cuidados a serem tomados na síntese de catalisadores. O estudo usou como exemplo a síntese do catalisador Cu/ZnO/Al₂O₃, empregado na síntese do metanol. Os sítios ativos consistem em cobre metálico em contato próximo com o óxido de zinco. A razão molar Cu/Zn de 70:30 é a mais comum, enquanto o conteúdo de óxido de alumínio é geralmente inferior ao do óxido de zinco. A preparação é feita combinando nitratos de cobre, zinco e de alumínio e precipitados utilizando carbonatos. Após a precipitação em um determinado pH e envelhecimento por um determinado tempo, a lavagem é necessária para remover nitratos residuais e álcalis, que podem causar sinterização e aglomeração de partículas durante a secagem e tratamento térmico adicional, levando a uma perda de área de superfície por retração do sólido e sinterização do cobre. Os resultados mostram que os melhores resultados catalíticos são obtidos se a precipitação ocorre a pH constante, seguido de envelhecimento por uma hora. Se o procedimento de síntese não for rigorosamente seguido, o desempenho do catalisador é prejudicado.

Neste capítulo vamos discutir alguns procedimentos experimentais clássicos e estratégias utilizados na síntese de catalisadores com porosidade primária, ou seja, contendo macro, meso e microporos. O controle da poro-

sidade em diferentes escalas é feito utilizando-se precursores adequados, direcionadores de estrutura (geralmente orgânicos), sequência correta de adição dos reagentes, agitação mecânica ou não, e algum estímulo para acelerar a reação química, seja ele térmico ou por adição de algum reagente, como ácido ou base para causar a alteração de pH. O objetivo é sempre desenvolver um catalisador poroso que apresente o máximo desempenho catalítico, e, geralmente, o ponto principal é a acessibilidade aos sítios ativos. O processo de síntese visa obter um catalisador com alta taxa de transferência de massa de reagentes e produtos, o que veremos depois que afeta também a seletividade pela ocorrência de reações secundárias, e estabilidade por meio de processos como formação de coque e sinterização. Em estudos acadêmicos, normalmente utiliza-se um pó fino colocado em um reator diferencial, para evitar limitações de transferência de massa. No entanto pequenos grânulos causam uma grande queda de pressão sobre um leito de catalisador de altura significativa, como é o caso dos reatores industriais. Nesse caso, utilizam-se catalisadores granulados, e a presença de macroporos torna-se importante. A granulação de catalisadores geralmente é feita por via úmida com a adição de um ligante, na fase líquida, prensado e seco em seguida. Nesse processo há a formação de forças interfaciais, no filme líquido móvel, dentro dos grãos, com a formação de entrelaçamento mecânico após a evaporação do solvente.

Embora seja esperado que as interações ligante-catalisador não devam ter influência significativa na atividade, seletividade e estabilidade do catalisador, dependendo do ligante e das condições de preparação, pode haver algum prejuízo a textura e morfologia e as propriedades do catalisador. O ideal é utilizar um ligante que forneça boas propriedades de ligação, inércia e composição química semelhantes à natureza do catalisador. A fim de minimizar o bloqueio dos poros do catalisador e manter suas propriedades texturais, as condições de preparação, quantidade de ligante adicionada, temperatura e rampa de aquecimento durante a secagem e calcinação, devem ser cuidadosamente selecionadas.

Com relação à granulação do catalisador por compressão com ligante, Daturi *et al.*⁷⁰ estudaram o desempenho de catalisadores de $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ na reação de redução de NH_3 com NO a N_2 , e observaram que se a pressão de granulação for excessiva (tal como 10 ton/cm^2), ocorre a destruição da estrutura dos poros do catalisador. Isso afeta a distribuição de tamanho dos poros e a porosidade, levando à diminuição da sua atividade. Na maioria dos casos, não é possível produzir grãos sem a utilização de ligantes,

que aumentam a resistência mecânica. Em outro estudo, usando a reação modelo de oligomerização do tiofeno catalisada por uma zeólita ZSM-5 ácida, Weckhuysen *et al.*⁷¹ exploraram a reatividade do catalisador granulado com sílica (caulinita) ou com alumina como ligante. A caulinita diminuiu a reatividade geral da amostra devido à mudança de fase do ligante, criando uma camada externa rígida e impenetrável. Ao contrário, pode ocorrer certa afinidade da alumina com a zeólita, criando sítios ácidos de Brønsted adicionais, que favoreceram a formação de oligômeros de tiofeno. No caso da caulinita, a interação dos grupos Si-OH do ligante com o tiofeno revelou ter um grande impacto na formação dos produtos. O estudo concluiu que o contato íntimo entre a zeólita e o ligante impacta fortemente a reatividade e a seletividade do produto, com o tipo de ligante desempenhando um papel vital.

Em algumas poucas situações, é possível obter monolitos de catalisador sem passar pela etapa de granulação. Alguns materiais cerâmicos podem ser secos e preservar os poros e a forma geométrica em que foi inicialmente moldado, como mostra a Figura 6.1. Esse procedimento passa pela engenharia da síntese de catalisadores, que é uma tarefa trabalhosa porque envolve várias etapas, com certo número de fatores que influenciam na propriedade final do catalisador, e cujo controle se faz necessário para garantir o sucesso da síntese e a reprodutibilidade nas preparações. A preparação exige conhecimentos diversos, tal como fenômenos que regem a formação de precipitados, a química de coloides, equilíbrio iônico solução-sólido e operações de lavagem e secagem. Com relação à secagem, ela tem forte influência nas propriedades finais do catalisador, tanto na preparação do suporte quanto na sua impregnação. As Figuras 6.1a e b mostram um exemplo bastante clássico de secagem de um suporte, cujo precursor é um gel de alumina.

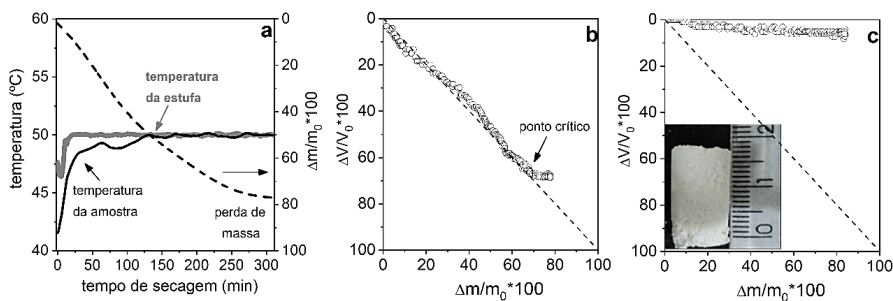
Os dados apresentados na Figura 6.1 foram coletados em uma estufa construída especialmente para esse propósito. Colocou-se a amostra de gel, de formato cilíndrico (1 cm de diâmetro e 2 cm de altura), sobre uma placa de teflon, contendo um termopar para medir a temperatura da amostra, suspensa em uma estufa mantida a 50 °C. A placa de teflon estava conectada por um pequeno cabo a uma balança. A estufa usava um dispositivo a laser para monitorar mudanças no diâmetro do gel durante a secagem, sem contato com a amostra.⁷²

A Figura 6.1 indica a evolução temporal da massa $\Delta m/m_0$ medida durante a secagem e as temperaturas da estufa e da amostra. Nesse exemplo, a temperatura da estufa é mantida em 50 °C, e no início há uma queda na temperatura, o que corresponde à perturbação do sistema ao abrir a estufa para colocação da amostra (Figura 6.1a). A secagem pode ser separada em três períodos principais: a taxa crescente, a taxa constante e o período de queda da taxa. O período de aumento da taxa diz respeito ao tempo que leva para o sistema atingir a secagem de equilíbrio, que é quando a temperatura da amostra é menor do que a temperatura da estufa. Isso ocorre porque a evaporação é um processo endotérmico. O período constante é quando as temperaturas da estufa e da amostra se igualam, e o período de queda ocorre quando o material está bastante seco e há apenas uma quantidade residual de umidade. Os catalisadores que passam por um precursor na forma de gel apresentam baixa resistência mecânica à deformação e podem retrair sob efeito da pressão capilar, $P = -2\gamma\cos\theta/r$. Quanto menor a dimensão dos poros do catalisador (raio r) e quanto mais plástico for o material, maior é esse efeito. A Figura 6.1b mostra que durante a secagem do gel de alumina ocorre uma diminuição significativa e irreversível nas dimensões do corpo da amostra. A partir de um determinado ponto crítico a retração cessa, mas a perda de massa continua levando a uma tensão crescente e à formação de trincas no material. Uma das formas de se evitar esse comportamento é o uso de outros tipos de solventes, que apresentem valores diversos de tensão superficial γ e ângulo de contato θ .⁷³ A amostra da Figura 6.1c trata-se de um gel de zircônia, preparada por procedimento bastante semelhante, mas com a adição de deca-hidronaftaleno como solvente para preenchimento de macroporos. Na secagem, o material tem uma retração mínima e ao final, obtém-se um monolito de óxido de zircônio, apesar de o material ter perdido mais de 80 % de sua massa inicial.

O mesmo efeito de pressão capilar pode ser utilizado para entender o que ocorre na impregnação úmida de suportes de catalisadores. No processo, após o ponto crítico apontado na Figura 6.1b, o menisco de evaporação prossegue para o interior do corpo, resultando em poros parcialmente saturados pela umidade. Esse comportamento é bastante importante, principalmente quando se deseja impregnar o catalisador com precursores metálicos solúveis. Após a mistura do suporte poroso com a solução do precursor metálico, procede-se à etapa de evaporação do solvente. À medida que o solvente é removido durante a secagem, a concentração do precursor aumenta, e uma vez atingido o ponto de supersaturação, ocorrerá precipitação. Dessa

forma, o precursor metálico, passará por severa redistribuição macroscópica através do grão de catalisador, podendo resultar em regiões com maior concentração de fase ativa. Uma forma de se evitar que isso ocorra é o uso de catalisadores altamente porosos, em que as soluções supersaturadas fiquem distribuídas em poros distantes uns dos outros, diminuindo a aglomeração e consequente perda de atividade do catalisador.

Fig. 6.1 – (a) Curva de secagem de um gel de alumina, com as indicações da temperatura da estufa e da amostra; (b) relação entre a variação do volume e da massa, mostrando que o sólido de alumina ao ser seco segue retração linear até o ponto crítico e (c) secagem de um gel de zircônia sulfatada que não sofre retração significativa, e que, ao final, obtém-se um monolito que mantém o formato cilíndrico original

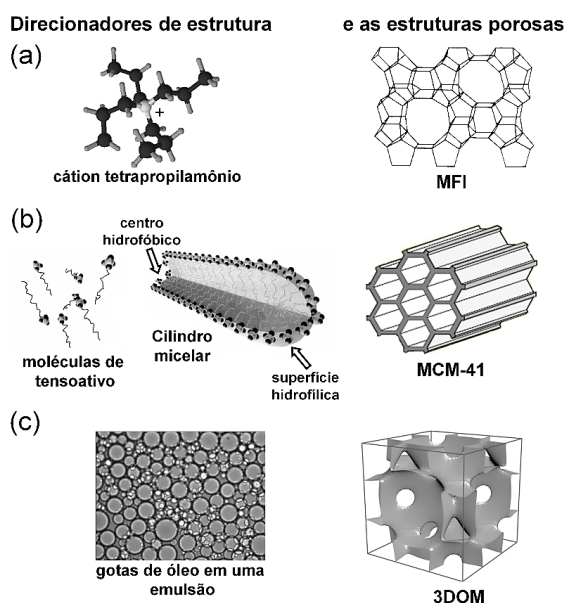


Há duas formas de impregnar um suporte de catalisador, o que as difere é a quantidade de solvente que é utilizado. Na impregnação por via úmida, o suporte é colocado em contato com excesso de solução contendo os precursores do metal. Na impregnação por umidade incipiente, o precursor é dissolvido em uma solução e adicionado ao suporte de modo que o volume dos poros seja análogo ao volume da solução adicionada. A solução migra para o interior dos poros por capilaridade. As duas formas têm o mesmo comportamento em relação à secagem, no entanto a impregnação incipiente garante partículas menores do metal, pois o precursor está mais em contato com o suporte durante a evaporação do solvente.

Todo esse contexto motiva o projeto de novos catalisadores com poros estruturados da micro à macroescala. Vários métodos de direcionamento estrutural têm aparecido, sendo a primeira etapa o controle independente dos tamanhos de poros em todas as escalas. Para a síntese desses materiais, é comum o uso de direcionadores orgânicos de estrutura com propriedades específicas e o método sol-gel. A Figura 6.2 ilustra alguns exemplos de dire-

cionadores orgânicos utilizados na síntese e as respectivas estruturas com diâmetro de poro definido. Por exemplo, para a síntese da zeólita ZSM-5, de estrutura MFI, um catalisador microporoso, é utilizado o cátion tetrapropilamônio como direcionador de estrutura (Figura 6.2a). Já para a síntese de materiais mesoporosos, tal como a estrutura MCM-41, utilizam-se tensoativos (Figura 6.2b). Em solução aquosa, o tensoativo assume a disposição mais favorável à sua característica bifuncional, construindo estruturas chamadas micelas. Aumentando o comprimento da cadeia carbônica, aumenta-se o tamanho da micela e, conseqüentemente, o diâmetro dos poros do material sintetizado. Já os materiais macroporosos, com poros na faixa de 10 μm a 2 mm podem ser obtidos por replicação ou borbulhamento. Porém, uma técnica emergente para a produção de materiais inorgânicos que apresentam macroporos é por meio da combinação de processos sol-gel com emulsões (um coloide líquido-líquido, *e.g.* partículas de óleo dispersas e estabilizadas em água por um agente emulsificante, Figura 6.2c) ou espumas (um coloide gás-líquido). Os materiais porosos hierarquicamente estruturados podem ser sintetizados a partir da combinação dos direcionadores de estrutura e da utilização das condições adequadas de síntese.

Fig. 6.2 – Alguns exemplos de direcionadores orgânicos de estrutura e as respectivas estruturas porosas: (a) micro- (MFI), (b) meso (MCM-41) e (c) macroporos (3DOM)



6.1 Síntese de catalisadores microporosos

Os catalisadores microporosos, representados principalmente pelas zeólitas, são importantes catalisadores industriais. Pela definição clássica, zeólitas são aluminossilicatos cristalinos microporosos constituídos por um arranjo tridimensional de unidades primárias de construção $[T^{n+}O_2]^{n-4}$ (em que $T = Si^{4+}$ ou Al^{3+}) ligados entre si para formar subunidades e, finalmente, redes poliméricas compostas por blocos idênticos, às quais se dá o nome de células unitárias. A fórmula de uma célula unitária pode ser escrita como $M_{x/n}^{n+}(SiO_2)_y(AlO_2^-)_x$, em que n é a valência do cátion de compensação, $x + y$ o número de tetraedros por célula unitária e y/x a razão atômica Si/Al. Nessa equação, M^{n+} representa um cátion de compensação, geralmente um próton, que leva às conhecidas propriedades ácidas das zeólitas. Apesar dessa definição clássica, a pesquisa de síntese de estruturas zeolíticas tem sido revitalizada por uma onda de novos resultados e combinações de métodos, o que tem ampliado enormemente a sua definição. Por exemplo, a substituição de átomos de alumínio da rede zeolítica por outros heteroátomos e a síntese de zeólitas com tamanho de cristais tão pequenos que os difratogramas de raios X se aproximam aos dos materiais amorfos.

Com relação à obtenção das zeólitas, elas podem ser encontradas na natureza ou sintetizadas em laboratório. As de ocorrência natural surgem de alterações bastante lentas de lava vulcânica ao longo de milhares de anos, sob a influência de altas temperaturas e de água. A cristalização ocorre pela dissolução das rochas na presença de soluções alcalinas. As primeiras sínteses em laboratório reproduziam as condições naturais, ou seja, altas pressões e temperatura por extensos períodos, no entanto verificou-se que esse processo poderia ser acelerado com precursores mais reativos, com a geração de unidades oligoméricas de alumínio e silício menores. Adicionalmente, descobriu-se que as sínteses poderiam ser aprimoradas com o uso de direcionadores orgânicos e de sementes.

As zeólitas naturais apresentam limitações para a catálise, pois suas composições variam de um depósito para outro, quase sempre exibem impurezas por causa de fases cristalinas indesejáveis, e também suas propriedades não são otimizadas para uma determinada reação catalítica. Existem diversos procedimentos descritos na literatura com protocolos de sínteses de zeólitas, e com o intuito de racionalizá-los, foi publicado o livro *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*,⁷⁴ que trata de uma coletânea de sínteses reproduzidas por pesquisadores renomados ao redor do mundo.

A obtenção de zeólitas puras, com propriedades distintas das naturais e mais ativas, levou a enormes descobertas, pois puderam ser submetidas a modificações, como pela inclusão de sítios metálicos e/ou ácidos fortes. A aplicação de zeólitas como catalisadores na forma ácida é marcante na indústria química devido à capacidade de transformar hidrocarbonetos por meio de reações de isomerização, alquilação, hidrocraqueamento e craqueamento. As zeólitas contendo poucos átomos de alumínio por célula unitária, geralmente obtidas apenas por síntese, apresentam uma maior hidrofobicidade, o que permite a conversão de hidrocarbonetos oxigenados a parafinas e aromáticos.

A compreensão das etapas de síntese de zeólitas permite controlar melhor o tempo, a qualidade da cristalização e tornar viável o uso industrial de zeólitas até então inviabilizados pelo alto custo e complexidade da síntese. Nesse contexto, destaca-se o uso de direcionadores orgânicos e de sementes, pois os períodos de indução e de crescimento podem ser diminuídos, a contaminação por outras estruturas zeolíticas controlada e o uso de compostos orgânicos empregados na síntese substituídos parcial ou totalmente.

6.1.1 Síntese de zeólitas assistida por direcionadores orgânicos

Devido à importância das zeólitas, que apresentam grande potencial de uso industrial, existe um amplo esforço na compreensão e aperfeiçoamento dos fenômenos controladores de suas sínteses. Muitas delas são sintetizadas utilizando-se apenas reagentes inorgânicos, e todas as estruturas preparadas até 1961, tal como as estruturas LTA e FAU, foram obtidas dessa maneira. Contudo, a partir da década de 60, vários protocolos de síntese começaram a empregar compostos orgânicos, especialmente sais de amônio primário, secundário, terciário ou quaternário. Outras moléculas, como álcoois e éteres coroa, também passaram a ser usados. Esses compostos, que aumentam a cristalinidade e influenciam na proporção molar de átomos de silício e de heteroátomos que são incorporados, foram chamados de direcionadores de estrutura. As estruturas das zeólitas se formam ao seu redor, encapsulando-os durante o processo de síntese e induzindo a formação de uma estrutura zeolítica específica. O resultado do encapsulamento do direcionador nas primeiras unidades de construção das zeólitas é chamado de clatrato, em referência aos hidratos de metano que ocorrem frequentemente em sedimentos submarinhos. O aprisionamento do direcionador nos poros do material

indica que há restrições na sua escolha, pois somente alguns atenderiam às restrições de impedimentos ou confinamento para cada poro ou cavidade. O direcionador contribui também para um aumento do pH do meio no caso de cátions tendo OH^- como contra íon. A remoção desse composto orgânico da zeólita formada é feita por decomposição com tratamento térmico em altas temperaturas e na presença de oxigênio.

O uso dos direcionadores orgânicos exige alguns cuidados, como se atentar para a sua estabilidade em alta temperatura em combinação com o pH típico das sínteses. Os direcionadores de amônio quaternário podem sofrer a reação de eliminação de Hofmann a uma amina e um alceno na presença de base e calor. No entanto isso não limita o uso desses direcionadores. É comum ao final da síntese de zeólitas perceber mudança da coloração do meio reacional (geralmente de branco para amarelado) e sentir o cheiro marcante das aminas (mesmo com todos os cuidados de segurança). Apesar dessa decomposição, as estruturas zeolíticas são formadas com as moléculas de direcionadores remanescentes no meio reacional. Além disso, os direcionadores precisam ser adequadamente solúveis em água. Há relatos de que uma relação atômica de C/N no direcionador entre 11 e 16 é mais adequada, pois são solúveis em água e suficientemente hidrofóbicos de modo que haja interação preferida com as espécies de silicato. Finalmente, como uma alternativa aos direcionadores nitrogenados que degradam através da reação de eliminação de Hofmann, poderiam ser utilizados análogos de fosfônio, que não degradam nas condições típicas de síntese.

Em 1862, o químico francês Henri Sainte-Claire Deville foi um dos primeiros pesquisadores a realizar síntese de uma zeólita em laboratório. A estrutura que ele obteve recebeu o código de três letras da “International Zeolite Association” de LEV, em homenagem ao mineralogista francês Armand Levy. Infelizmente, devido à inexistência de métodos de caracterização adequados, foi impossível verificar o sucesso do experimento, o que se confirmou apenas muitos anos mais tarde. Deville foi o pioneiro, no entanto Richard M. Barrer (1910-1996) e Robert M. Milton (1920-2000), que atuaram a partir de 1940, são considerados os fundadores da síntese de zeólitas.

No início dos anos de 1940, R. M. Barrer começou os seus estudos de transformação de minerais submetidos à ação de soluções salinas concentradas em altas temperaturas, entre 170 e 270 °C. Com esse método, em 1948, ele sintetizou a zeólita com estrutura KFI. A partir desse momento, foram várias as suas contribuições para a química de zeólitas.

No ano de 1949, R. M. Milton iniciou os estudos sobre síntese de zeólitas nos laboratórios da empresa Linde. O emprego de precursores mais reativos permitiu condições de reação mais brandas, ou seja, menor tempo e temperatura. O avanço que se seguiu foi impressionante, e, por volta de 1953, R. M. Milton e colaboradores já haviam obtido 20 estruturas zeolíticas distintas, incluindo 14 exclusivamente sintéticas.

Em 1961, o uso de direcionadores orgânicos, como cátions de amônio quaternário, permitiu a síntese de zeólitas de alta razão Si/Al como a zeólita BEA, não conhecida como mineral natural. O seu uso foi um impulso para a síntese de novas estruturas. Em 1972 foi sintetizada pela Mobil a zeólita ZSM-5, de estrutura MFI, e descobriu-se que ela era capaz de transformar metanol em gasolina despertando amplo interesse industrial e científico.

Os compostos orgânicos na síntese de zeólitas têm duas funções: a de efeito direcionador e de efeito químico. O efeito direcionador refere-se ao comportamento de organizar ao seu redor a rede cristalina do ânion aluminossilicato. O efeito químico refere-se a um conjunto de propriedades tal como a constituição de um par iônico da sílica coloidal aniônica com os compostos orgânicos, geralmente catiônicos no pH de síntese, na faixa de 10 a 12. As espécies orgânicas de hidróxidos quaternários de amônio e aminas elevam o pH do meio reacional e, dessa forma, aumentam também a solubilidade da sílica.

Os direcionadores orgânicos são os reagentes de maior custo na síntese de zeólitas e muito frequentemente aumentam a complexidade da operação industrial e geram problemas ambientais, seja pela toxicidade do precursor ou pela produção de compostos desconhecidos devido a decomposição dos direcionadores na presença de oxigênio para liberação dos poros. Há ainda os inconvenientes de sua decomposição incompleta, a geração de resíduos de coque que ficam impregnados no material, a queima ineficiente e a formação de vapor de água que em altas temperaturas ocasiona a agregação irreversível dos cristais e a alteração da sua composição química, ou seja, da razão molar Si/Al. Dessa forma, o uso de sementes na síntese de zeólitas, quando possível, é bastante desejável.

6.1.2 Síntese de zeólitas assistida por sementes

Para entender a função da semente na cristalização de zeólitas, precisamos inicialmente comentar sobre a sua cinética, que pode ser dividida em duas fases, os períodos de indução e de crescimento. O tempo de indução

é um evento importante no processo de cristalização e é definido como o tempo transcorrido desde o estabelecimento da supersaturação até a formação e crescimento a um tamanho detectável dos núcleos. A detecção dos núcleos está sujeita a várias interpretações, pois a determinação temporal do seu surgimento pode depender simplesmente da observação visual dos primeiros cristais ou a mudança de alguma propriedade da solução medida por algum equipamento, tal como pH ou turbidez. Ao final do período de indução, há um consumo mais rápido dos reagentes e início da taxa de crescimento abrupto no tamanho dos cristais para em seguida desacelerar, com o desenvolvimento de uma curva sigmoideal típica.

A estrutura cristalina de zeólitas pode apresentar difração de elétrons, mesmo que para aglomerados de poucas células unitárias. Dessa forma, a primeira evidência experimental do aparecimento de núcleos zeolíticos durante o período de indução foi obtida com difração.⁷⁵ Vários estudos que utilizaram a mesma técnica de caracterização mostraram a formação de fases ordenadas no seio de um material amorfo à difração de raios X. Algum tempo depois, Thomas e Bursill⁷⁶ obtiveram a primeira imagem de microscopia eletrônica de transmissão, para uma síntese de uma zeólita LTA interrompida durante o período da cristalização, em que mostravam a presença de ilhas de cristais envoltos em material amorfo.

Dentre as várias formas de influenciar a cinética de nucleação de zeólitas, está a adição de sementes à mistura reacional,⁷⁷ a partir da qual observa-se significativa e imediata diminuição do tempo de indução. As sementes prontamente fornecem os núcleos para o crescimento dos cristais, com o conseqüente aumento da velocidade de cristalização. As sementes podem atuar de três formas: (1) indução da nucleação, pelo crescimento epitaxial das sementes; (2) desprendimento de cristalitos das sementes que migram para a mistura reacional e crescem; (3) e nucleação na superfície da semente de cristais coloidais de zeólitas e crescimento como cristais menores aderidos a esta superfície, ou seja, cristais “filhos” colados ao cristal “mãe” (as sementes). Geralmente, o cristal “mãe” é totalmente distinguível em tamanho e algumas vezes também em morfologia dos cristais filhos. Há imagens que mostram os cristais filhos que crescem radialmente como dendrímeros a partir do cristal polinuclear. Nesse caso, imagens de microscopia eletrônica podem indicar sinais de agressão ao cristal “mãe” como conseqüência de sua redissolução pontual. Os cristais dendríticos têm como benefício, em relação aos cristais convencionais, a diminuição em seu tamanho.

Ao adicionar sementes no meio reacional, além dos núcleos provenientes da nucleação homogênea da mistura, ocorre ainda o crescimento de núcleos de sementes. A previsão de qual mecanismo é dominante não é tão simples, pois vai depender da quantidade, tamanho e origem das sementes. As sementes que são utilizadas podem advir de duas formas. A partir de “microsementes”, que é a adição de unidades submicroscópicas, de dimensões tão pequenas que dificulta distingui-las individualmente pelas técnicas de caracterização; geralmente são previamente geradas em uma mistura pré-síntese. Ou a partir de “macrosementes”, que ocorre simplesmente pela adição de cristais de dimensões microscópicas, ou a própria zeólita constituída. Na síntese de zeólitas, comumente utiliza-se entre 1 e 5% em massa de sementes, em relação à massa total da mistura reacional. Em alguns casos, pode ultrapassar o valor de 10%. O importante é o provimento de uma quantidade de material que forneça uma superfície de cristais suficientemente grande para alterar a taxa natural da cristalização. São esperados três efeitos com a adição de sementes: (1) a diminuição do tempo de síntese; (2) o direcionamento da cristalização para uma certa estrutura zeolítica e por conseguinte evitar a formação de contaminantes; (3) e, finalmente, a diminuição ou eliminação do uso dos direcionadores orgânicos de estrutura.

6.1.3 Sobre o procedimento de síntese de zeólitas

A síntese de zeólitas, ou de qualquer suporte ou material catalítico da mesma família, é geralmente obtida por cristalização hidrotérmica de uma mistura reacional contendo uma fase líquida e uma fase sólida. A mistura contém os agentes mineralizantes (OH^- ou F^-), cátions inorgânicos, os direcionadores orgânicos de estrutura, água (podendo eventualmente ser outro solvente) e as fontes da estrutura zeolítica, isto é, átomos de silício de alumínio (ou outros heteroátomos). As sínteses são conduzidas entre algumas horas e vários dias, em pH básico, em reatores batelada fechados, com temperaturas de 80 até 200 °C. Considerando somente água pura, a temperatura de 200 °C corresponderia a uma pressão de vapor de 15,4 atm. Há relatos de sínteses conduzidas a 220 °C, como ocorre com a zeólita SAPO-34. Por questões de segurança, essa temperatura é limítrofe, pois se deve atentar que a pressão de vapor dos líquidos cresce exponencialmente com a temperatura. Adicionalmente, temperaturas maiores podem levar a degradação significativa do direcionador orgânico utilizado.

Os reatores de síntese podem ser autoclaves, um frasco cilíndrico de aço inoxidável com tampa (Figura 6.3). Ao trabalhar em autoclaves sem revestimentos, o metal exposto a misturas cáusticas sofre fragilização em temperaturas altas, o que arruína rapidamente a autoclave. Costuma-se utilizar um revestimento de Teflon, que é inerte e tem ponto de fusão de 320 °C, maior do que o Nylon, tornando-o adequado para ser empregado na construção de autoclaves para a síntese hidrotérmica de materiais.

A abertura da autoclave após a cristalização deve ser feita com cuidado. Mesmo totalmente resfriada, pode haver certa pressão de gás residual, pois os direcionadores orgânicos podem degradar durante a reação. O preenchimento de líquido na autoclave fria não deve ultrapassar 75-80%, pois a expansão dos líquidos entre 25 e 200 °C não é desprezível e a presença de um espaço de vapor de 20-25% garante segurança na utilização da autoclave.

Para limpar os revestimentos da autoclave entre os experimentos, ácidos minerais fortes são geralmente usados — por exemplo, solução 10% em volume de ácido fluorídrico. Para sínteses em temperaturas de até 100 °C, pode-se utilizar potes de polipropileno com tampas para vedação.

A autoclave é aquecida colocando-a em uma estufa mantida na temperatura desejada. A transferência de calor ocorre pelo contato com o ar. A inércia térmica é alta e o aquecimento é lento, no entanto a cinética de cristalização também é, o que minimiza problemas decorrentes do aumento lento da temperatura no período inicial. Em algumas situações, o aquecimento utilizando um banho de glicerol como fluido de aquecimento é preferido, pois a transferência de calor é mais eficiente. O glicerol pode sofrer decomposição lenta, por esse motivo o procedimento deve ser executado em capela de exaustão.

As sínteses podem ser conduzidas de forma estática ou com agitação mecânica, magnética ou por tombamento (Figura 6.4). O último sistema permite o uso de várias autoclaves simultaneamente, submetidas às mesmas condições de aquecimento e agitação, e permite a retirada de uma autoclave por vez, coletando-se amostras em diferentes tempos de reação.

Fig. 6.3 – (a) Desenho esquemático das peças e da montagem de uma autoclave, (b) fotografia com a indicação das dimensões de uma autoclave contendo frasco de Teflon com volume total de 100 mL e volume útil de até 80 mL

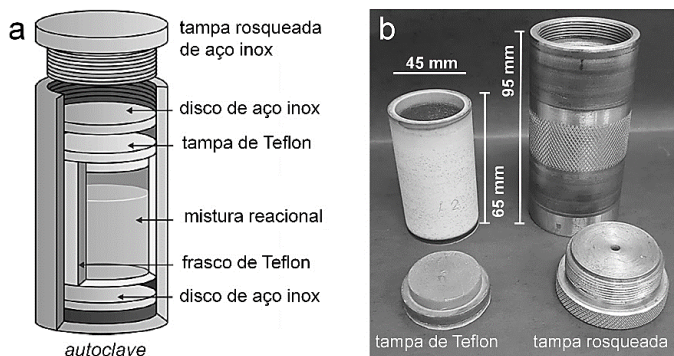
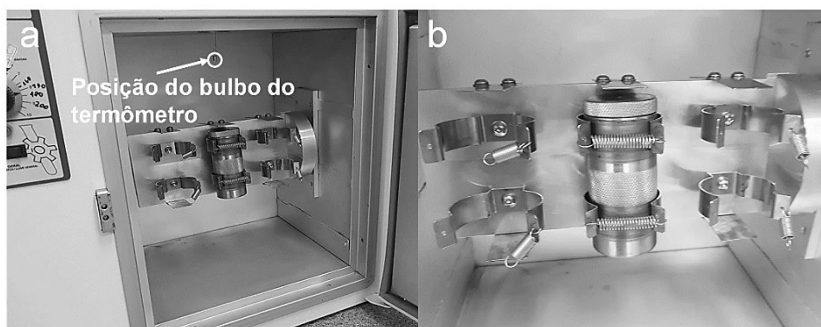


Fig. 6.4 – (a) Fotografia de uma estufa com sistema de tombamento de autoclaves; a seta mostra o bulbo do termômetro que mede a temperatura do ambiente, cerca de 10 cm da parede da estufa (Não se deve colocar a autoclave em contato com a base da estufa, onde está localizado o elemento de aquecimento. A temperatura na base é muito maior) e (b) detalhe do sistema para 6 autoclaves (três na frente e três na parte oposta)



Como exemplo de síntese vamos utilizar o protocolo descrito em *Verified Syntheses of Zeolitic Materials* (consulte a página 156 da terceira edição) para a zeólita de estrutura BEA. A composição molar da síntese é de $1,0 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 50 \text{ SiO}_2 : 2,0 \text{ Na}_2\text{O} : 1,0 \text{ K}_2\text{O} : 12,5 (\text{TEA})_2\text{O} : 750 \text{ H}_2\text{O} : 2,9 \text{ HCl}$. É usual que a fonte de alumínio seja a referência e que os demais compostos tenham a sua quantidade relativa calculada com base na razão molar de 1,0 para a alumina. Note que os compostos são apresentados em sua forma anidra e a quantidade total de água está agrupada em um único

termo, pois a água, no processo de síntese, além de solvente, participa de várias reações de hidrólise e condensação. A razão molar de água do exemplo, de 750, deve ser calculada considerando água presente nas soluções, na hidratação e resultante da desidroxilação dos precursores empregados. A determinação das quantidades de cada um dos reagentes exige um cálculo estequiométrico cuidadoso, pois algumas estruturas zeolíticas são formadas em uma estreita faixa de composição da mistura reacional, e os desvios podem prejudicar a formação da estrutura pretendida.

A razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ é um parâmetro importante da síntese, pois a quantidade de alumínio interfere na cinética, número de núcleos, tamanho dos cristais formados e nos sítios ativos do catalisador. No exemplo, a razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ é de 50. Nas publicações essa razão é descrita pela sigla em inglês SAR (*Silica-Alumina Ratio*). Pode-se descrever também a razão molar Si/Al, que corresponde à metade de SAR, ou seja, 25.

Para decidir o tempo e temperatura, o ideal é construir uma curva de cristalinidade, ou seja, coletar amostras ao longo do tempo e verificar a estrutura cristalina e possíveis contaminações por meio de análises de difração de raios-X.

Com relação às características físicas e químicas dos reagentes empregados no exemplo de síntese da zeólita BEA, os reagentes sílica Aerosil® 200, aluminato de sódio e o direcionador orgânico hidróxido de tetraetilamônio merecem alguns comentários.

Sílica pirogênica (NOME COMERCIAL: Sílica Aerosil® 200, TERMO EM INGLÊS: *Fumed silica*)

O termo Aerosil® é um nome comercial da sílica pirogênica, e o número 200 indica a sua área específica em m^2/g . Há uma relação entre a área específica e o tamanho de partículas da sílica. Por exemplo, a Sílica Aerosil® 200 tem partículas com tamanho médio de 20 nm.

A área específica, o tamanho de partículas e a quantidade de grupos silanóis SiOH são parâmetros da sílica importantes na síntese dos materiais cerâmicos, pois irá controlar a sua reatividade e, conseqüentemente, a qualidade do material e o tempo da síntese. Na síntese, a sílica, como precursor do material, precisa ser inicialmente desagregada em unidades oligoméricas menores. Partículas maiores são mais poliméricas e a cinética de despolimerização é mais lenta. Dessa forma, as características da sílica que será empregada impactam muito na síntese.

Rahman *et al.*⁷⁸ mostraram que a redução do tamanho das partículas de 130 para aproximadamente 7 nm causou um aumento de 14 vezes na área específica da sílica, de 34 a 480 m²/g. A diminuição no tamanho de partículas e a concentração de grupos silanóis SiOH são inter-relacionados. A concentração aumentou de 0,30 a 3,56 mmol/g conforme o tamanho da partícula foi reduzido de 130 para 7 nm. O aumento mais significativo foi observado para partículas abaixo de 100 nm.

Com relação à umidade, a sílica pirogênica costuma ter uma quantidade de água menor do que 1,5% em massa.

Outra fonte de sílica comumente utilizada nas sínteses de suportes catalíticos é o ortossilicato de tetraetila (Si(OC₂H₅)₄), que é o éster etílico do ácido ortossílico (Si(OH)₄). Trata-se de um líquido incolor que no meio reacional se hidrolisa ao monômero Si(OH)₄, formando etanol.

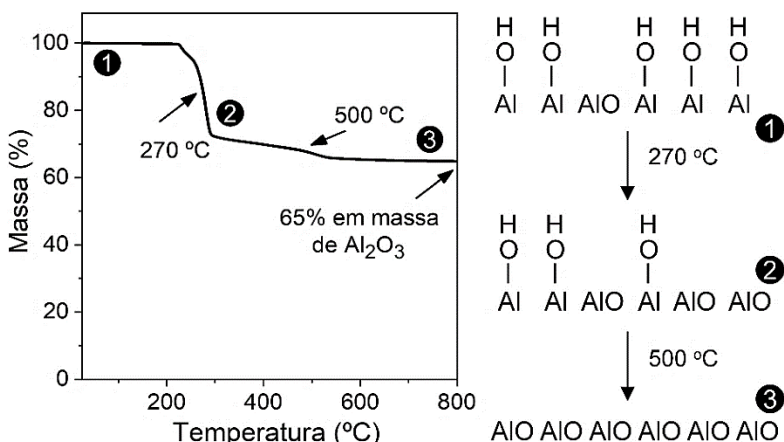
Suspensões de sílica coloidal também são empregadas, como a sílica de nome comercial LUDOX® 40. O número 40 indica a concentração de sílica, ou seja, 40% em massa. Há várias concentrações disponíveis. As sílicas coloidais são suspensões de partículas finas de sílica amorfas, não porosas e tipicamente esféricas em uma fase líquida em pH altamente alcalino. As subunidades das partículas estão normalmente na faixa de 1 a 5 nm. As partículas são tão pequenas que a suspensão, apesar de concentrada, é transparente. Por ser uma solução alcalina, se o frasco permanecer aberto por longo tempo pode sofrer carbonatação pelo CO₂ atmosférico levando a uma diminuição do pH e conseqüente polimerização das subunidades. Nesse caso, a suspensão começa a ficar turva.

Aluminato de sódio

O aluminato de sódio é um sólido cristalino branco, de fórmula química NaAlO₂, e muito solúvel na água, formando uma base forte que reage facilmente com ácidos. O reagente, além de NaAlO₂, pode conter uma quantidade pequena de sódio livre, utilizado na sua produção, ou de alumina não convertida. No exemplo, a síntese da zeólita BEA, o aluminato de sódio utilizado tem a seguinte composição em base mássica 56% de Al₂O₃ e 37% de Na₂O. A soma resulta em 93%, ou seja, 7% é água. Essas informações de composição global, que devem estar presentes no frasco do reagente, são utilizadas, a partir de um cálculo estequiométrico, para determinar a fórmula mínima. Os cálculos fornecem que NaAlO₂×0,043Na₂O×0,35H₂O, ou seja, há um excesso de sódio. A água pode estar presente como água de hidratação

ou como oxo-hidróxidos na superfície do material; essa informação não é importante para os cálculos, no entanto podemos verificar a sua origem a partir de medidas de termogravimetria, conforme mostra o exemplo com uma amostra de boehmita na Figura 6.5. A boehmita inicialmente encontra-se como um oxo-hidróxido de alumínio sem água de hidratação, pois não há perda de massa até a temperatura de 270 °C, a partir da qual ocorrem dois eventos de desidroxilação até a formação de 65% em massa de Al₂O₃ a 800 °C.

Fig. 6.5 – Curva de termogravimetria de boehmita Sigma-Aldrich com a indicação da desidroxilações que ocorrem na superfície a 270 e a 500 °C até a formação de alumina



Hidróxido de tetraetilamônio ((C₂H₅)₄N⁺OH⁻),

É comum que alguns direcionadores e precursores da síntese sejam vendidos em solução, principalmente quando são deliquescentes. Isso ocorre quando a pressão de vapor da solução aquosa saturada é menor que a pressão de vapor da água no ar ambiente, levando a substância a absorver água. Desse modo, as substâncias deliquescentes são disponibilizadas em soluções com concentrações conhecidas, para garantir a reprodutibilidade. As soluções de hidróxido de tetraetilamônio são comercializadas em frascos com diferentes composições, tipicamente 40% em massa.

Conforme mencionado, utilizamos como exemplo a síntese de uma zeólita BEA com composição molar de 1,0 Al₂O₃ : 50 SiO₂ : 2,0 Na₂O : 1,0 K₂O : 12,5 (TEA)₂O : 750 H₂O : 2,9 HCl. Os reagentes utilizados são a sílica

Aerosil® 200, o aluminato de sódio, cloreto de sódio, cloreto de potássio, hidróxido de sódio, solução 40% em massa de hidróxido de tetraetilamônio e água. Não foi empregado HCl na síntese (a Figura 6.6 apresenta também o HCl). O termo 2,9 HCl indica a proporção molar do ânion cloreto, adicionado a partir dos cloretos de sódio e potássio. Para determinar a quantidade dos reagentes que deve ser adicionada, há a necessidade de realizar um cálculo estequiométrico cuidadoso, e a forma mais adequada é por meio de uma planilha, conforme mostra a estrutura na Figura 6.6. A Tabela S1 indica a massa molecular dos compostos anidros e dos reagentes empregados. A Tabela S2 é dividida em duas seções, a “parte A” mostra a composição molar e duas colunas para cálculo das massas de cada um dos compostos. A coluna “massa 1” é calculada multiplicando-se a composição molar pela massa molecular do respectivo composto. Ao final da coluna, há a somatória das massas de todos os compostos, que é uma massa alta para uma síntese em laboratório. O cálculo tem como base de cálculo uma mistura reacional de 200 g (conforme indicado por uma seta na célula variável, hachurada em cinza na tabela). A segunda coluna, “massa 2”, é calculada multiplicando-se a coluna “massa 1” por $[(\text{massa mistura reacional}) / \sum (\text{massa 1})]$, ou seja, a massa de todos os compostos adicionados deve resultar em 200 g. A “parte B” trata das massas dos reagentes que devem ser adicionadas e os valores são obtidos por meio de cálculos estequiométricos. Por exemplo, na “parte A” consta que a massa de água a ser adicionada é de 132,50 g, mas na “parte B” a massa de água é de 75,97 g. A diferença deve-se à água adicionada por meio de diversos compostos: na solução de hidróxido de tetraetilamônio (60% da massa), aluminato de sódio (na fórmula mínima, 0,35 mol é de água), hidróxido de sódio ($2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$) e pelo próprio hidróxido de tetraetilamônio ($2(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH} \rightarrow ((\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N})_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$). O cálculo estará correto se os três valores indicados por uma seta forem iguais entre si. Outra forma de averiguar é comparar com a massa descrita no protocolo de síntese verificado e publicado para a zeólita BEA.

Fig. 6.6 – Planilha de síntese da zeólita BEA, com a composição do meio reacional baseada nas informações disponíveis em *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	Composição molar anidra = 1,0 Al ₂ O ₃ : 50,0 SiO ₂ : 2,0 Na ₂ O : 1,0 K ₂ O : 12,5 (TEA) ₂ O : 750 H ₂ O : 2,9 HCl								
2	Massa mistura reacional (g) 200 ←								
3	Tab. S1 - Massa molar dos compostos								
4	Compostos anídris MM (g/mol)								
5	Al ₂ O ₃	101,93							
6	K ₂ O	94,19							
7	Na ₂ O	61,97							
8	((C ₂ H ₅) ₄ N) ₂ O	276,50							
9	HCl	36,46							
10	Reagentes MM (g/mol)								
11	SiO ₂	60,07							
12	KCl	74,55							
13	NaCl	58,44							
14	NaOH	39,99							
15	(C ₂ H ₅) ₄ N ⁺ OH ⁻ (TEAOH)	147,25							
16	H ₂ O	18,01							
17	NaAlO ₂ ·0,043Na ₂ O·0,35H ₂ O	91,01							
18	Tab. S2 - Composição molar da mistura reacional e massa dos reagentes utilizados na síntese								
19	Parte A				Parte B				
20	composto	composição	massa 1 (g)	massa 2* (g)	composto	massa reag. (g)			
21	Al ₂ O ₃	1,0	101,9	1,0	NaAlO ₂ ·0,043Na ₂ O·0,35H ₂ O	1,79			
22	SiO ₂	50,0	3003,3	29,5	SiO ₂	29,46			
23	K ₂ O	1,0	94,2	0,9	KCl	1,46			
24	HCl	2,9	105,7	1,0	NaCl	0,52			
25	Na ₂ O	2,0	123,9	1,2	NaOH	0,36			
26	((C ₂ H ₅) ₄ N) ₂ O	12,5	3456,2	33,9	(C ₂ H ₅) ₄ N ⁺ OH ⁻ (40% massa)	90,27			
27	H ₂ O	750	13504,4	132,5	H ₂ O	75,97			
28			Soma	20389,6	200	Soma		200	
29	* Σ (massa 2) = massa da mistura reacional								
30	Protocolo da síntese								
31	Mistura 1				Mistura 3				
32	75% da água total adicionada				25% da água total adicionada				
33	56,98 g de H ₂ O				18,99 g de H ₂ O				
34	90,27 g de solução 40 % TEOAH				0,36 g de NaOH				
35	0,52 g de NaCl				1,79 g de NaAlO ₂				
36	1,46 g de KCl								
37	Mistura 2				Mistura 4				
38	29,46 g de sílica				misturar as soluções 2 e 3				
39	adicionar à solução 1								
40	ProtocoloSíntese-BEA								

A Figura 6.6 mostra também o protocolo de síntese, com as misturas que devem ser preparadas, a sequência de adição dos reagentes e as quantidades empregadas. Os valores são baseados na última coluna da Tabela S2 da planilha (Parte B).

O pH da mistura reacional final é de 12,8 e as misturas devem acontecer em frascos Becker de polipropileno, pois frascos de vidro podem dessilicalizar, principalmente para preparos longos. O conteúdo deverá ser colocado em autoclaves e cristalizado a 135 °C por até 20 h sob tombamento a 60 rotações por minuto.

6.2 Síntese de catalisadores mesoporosos

Após a descoberta no início de 1990 de famílias de materiais mesoporosos tais como a MCM-41 e a SBA-15, os materiais contendo mesoporos ordenados tornaram-se uma das classes de materiais mais amplamente estudadas. Com relação às aplicações catalíticas, a comunidade científica, especificamente a comunidade zeolítica na qual esses materiais foram descobertos, dedicou os primeiros anos de pesquisa para aplicações que seriam típicas de zeólitas. A história e a expectativa da descoberta no início de 1990 não pode ser alterada, mas depois de tanto tempo parece claro que

o domínio de aplicações desses materiais é diferente daquele das zeólitas. A propriedade de seletividade de forma das zeólitas é a principal diferença. A seletividade de forma resulta da cristalografia do sistema de poros definido, e ocorre apenas em casos muito excepcionais para os materiais mesoporosos, embora a distribuição de tamanho de poros seja quase tão estreita quanto das zeólitas (mas em outra escala de tamanho). As moléculas com tamanho de vários nanômetros têm um grande número de graus de liberdade e podem existir muitos grupos que fornecem conformações variadas. A variabilidade de formas impede um corte discreto entre os poros em que uma molécula vai caber e aqueles em que não vai caber, como é característico das zeólitas. No entanto os materiais mesoporosos ordenados fornecem outras características que podem ter aplicações interessantes em catálise.

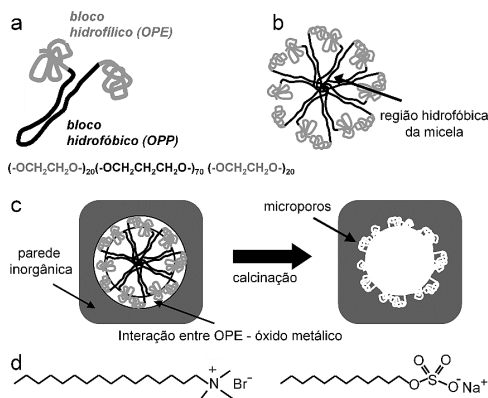
Na síntese de catalisadores mesoporosos, assim como ocorre com os sólidos microporosos, é comum o uso de direcionadores de estrutura, que podem ser de diferentes tipos (Figura 6.7). Um direcionador bastante frequente são os tensoativos, que apresentam como característica essencial a coexistência de um grupo hidrofóbico (um hidrocarboneto de cauda não polar) quimicamente ligado a um grupo hidrofílico (cabeça polar). Essas moléculas têm alta massa molecular e na presença de solventes se agregam para formar uma micela automontada (Figura 6.7b). Em baixas concentrações, os tensoativos se organizam apenas na superfície. Conforme a superfície fica cheia, mais moléculas se organizarão em micelas. Em certa concentração, a superfície fica completamente carregada com os tensoativos e qualquer quantidade adicional se organiza em micelas. Essa concentração é chamada de concentração micelar crítica (CMC). Os tensoativos têm diferentes valores de CMC em água. Para valores acima da CMC, a automontagem da micela ocorre para formar uma matriz 3D esférica ou 2D em forma de cilindro, auxiliando na geração dos poros.

Existem três tipos de moléculas de tensoativos:

- a. Tensoativos não iônicos: tensoativos que não ionizam em água, porque seus componentes hidrofílicos são indissociáveis. Uma grande variedade desse tipo de tensoativos é tornado hidrofílico pela presença de polietilenoglicol, cadeia obtida pela policondensação de óxido de etileno (OPE). A outra parte do tensoativo é obtida pela policondensação de óxido de propileno (OPP), que é ligeiramente mais hidrofóbico. Dessa forma, a parte menos hidrofóbica comporta-se como a parte hidrofílica do tensoativo, eno-

- velando-se conforme mostra a Figura 6.7a. No final, tem-se um copolímero em bloco com fórmula geral $(\text{OPE})_x(\text{OPP})_y(\text{OPE})_x$. Um exemplo bastante comum é o tensoativo de nome comercial Pluronic P123[®] $((\text{OPE})_{20}(\text{OPP})_{70}(\text{OPE})_{20})$, que tem cadeia hidrofílica mais curta do que sua porção hidrofóbica.⁷⁹ Esse tensoativo é utilizado, por exemplo, na síntese da sílica mesoporosa denominada de SBA-15, que apresenta microporos na parede inorgânica como consequência da condensação de sílica na região enovelada (Figura 6.7c).
- Tensoativos catiônicos: dissociam-se na água em um cátion anfifílico e um ânion, mais frequentemente do tipo haleto. Uma grande parte dessa classe pertence a compostos nitrogenados, como sais de amônio quaternários, com pelo menos um grupo alquila de cadeia longa, frequentemente proveniente de ácidos graxos naturais. Os exemplos mais comuns são brometo de cetiltrimetilamônio ou brometo de hexadeciltrimetilamônio, cloreto de cetilpiridínio etc.
 - Tensoativos aniônicos: dissociam-se na água em um ânion anfifílico, e um cátion, que é em geral um metal alcalino (Na^+ , K^+) ou um íon de amônio quaternário. Dois exemplos comuns são o dodecilbenzeno sulfonato de sódio e o dodecilsulfato de sódio (Figura 6.7d).

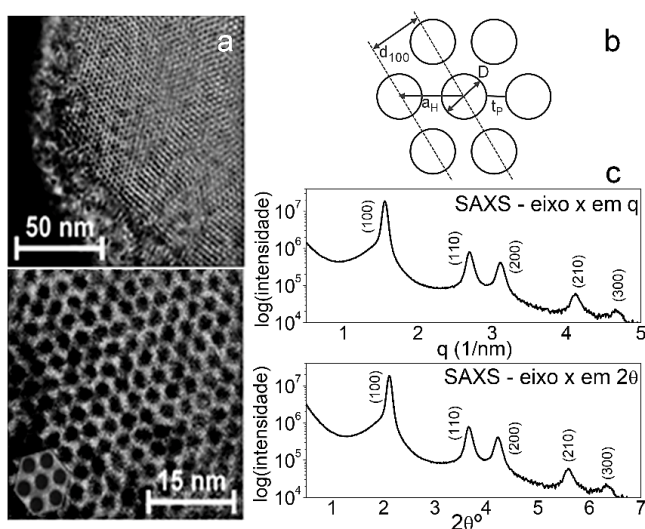
Fig. 6.7 – (a) Tensoativo copolímero em bloco de nome comercial Pluronic P123[®] (massa molecular 5800 g/mol), com a representação das regiões hidrofílica e hidrofóbica (formadas pelos blocos OPE - óxido de polietileno e OPP - óxido de polipropileno), (b) organização do tensoativo em um arranjo micelar acima da concentração micelar crítica, (c) direcionamento de poros durante a síntese de um óxido metálico micro-mesoporoso e (d) outros tensoativos que também podem ser empregados, no exemplo está o brometo de cetiltrimetilamônio (catiônico) e o dodecilsulfato de sódio (aniônico)⁸⁰



Com base nessas três famílias de tensoativos S (representado pela letra S, devido ao termo *surfactant* em inglês), (1) S^0 (tensoativo não iônico), (2) S^+ (tensoativo catiônico) e (3) S^- (tensoativo aniônico), seis vias de síntese diferentes podem ser empregadas para preparar materiais mesoporosos sob ampla faixa de pHs, temperaturas e concentrações dos tensoativos. As seis vias são: S^0I^0 / N^0I^0 , S^+I^- , S^-I^+ , $S^-M^+I^-$ e $S^+X^-I^+$, em que N^0 é um direcionador não iônico (não pertencente ao grupo de tensoativos, uma amina simples, por exemplo), I é a fase inorgânica e X e M espécies mediadoras aniônica e catiônica, respectivamente.

Para vias que envolvem interação eletrostática, a carga da fonte inorgânica I é controlada pelo pH e pelo ponto isoelétrico. O pH no qual a carga das moléculas é zero é chamado de pH isoelétrico. Por exemplo, as espécies de sílica têm carga neutra em $\text{pH} = 2$ (ponto isoelétrico), uma carga positiva I^+ em $\text{pH} < 2$ e carga negativa I^- em $\text{pH} > 2$. A sílica mesoporosa MCM-41 é sintetizada em pH alcalino (Figura 6.8), em que espécies I^- estabilizam com o tensoativo catiônico S^+ (cátion cetiltrimetilamônio) por meio de interação eletrostática S^+I^- .

Fig. 6.8 – (a) Imagem de microscopia da sílica SiMCM-41 (com duas ampliações), sintetizada com o uso de brometo de cetiltrimetilamônio, ^{81,82} (b) relação da organização de poros com os parâmetros obtidos dos picos de difração de raios-X (em que d_{100} é distância entre os planos 100, a_H o parâmetro de rede hexagonal, D o diâmetro do poro e t_p a espessura da parede) e (c) espalhamento de raios-X da SiMCM-41; a conversão entre os valores de 2θ e o vetor de espalhamento q é dada pela equação $q = (4\pi/\lambda)\text{sen}\theta$



A concepção do poro, seu tamanho e forma são dependentes da natureza do tensoativo utilizado, da sua concentração, temperatura, presença de contraíons e dos solventes. O uso de solvente pode determinar também a formação de emulsões, que é uma estratégia para o preparo de materiais com poros maiores, como ocorre nos catalisadores macroporosos. Para os tensoativos, a estrutura ou geometria da micela pode apresentar diversas formas tal como esférico, cilíndrico ou lamelar, e a CMC é o parâmetro determinante da sua formação e estabilidade. Com relação ao aumento dos poros dos materiais na faixa dos mesoporos, há relatos de uso de compostos orgânicos apolares que migram para o interior das micelas causando o seu intumescimento. No caso da síntese da SiMCM-41 com brometo de cetiltrimetilamônio, é comum o uso de 1,3,5-trimetilbenzeno, que migra para o interior das micelas, aumentando o diâmetro de poros de cerca de 3,7 nm para 6,5 nm (na razão molar de 1,3,5-trimetilbenzeno/direcionador de 2).⁸³ É possível também alterar o comprimento da cadeia carbônica do tensoativo, adicionando-se ou retirando-se átomos de carbono.⁸⁴ A cadeia contendo 16 átomos de carbono é a que garante a maior área de superfície da ordem de até 1.000 m²/g.

Assim como ocorre com a síntese de zeólitas, é comum representar a composição da mistura reacional para a síntese de sólidos mesoporosos com base na relação molar anidra dos reagentes empregados.

Os processos de síntese dos materiais mesoporos apresentados aqui levam a formação de poros ordenados, que ao serem analisados por espalhamento de raios X em ângulos pequenos (SAXS: *Small Angle X-ray Scattering*) ou por difração de raios X (XRD: *X-ray diffraction*) apresentam picos de difração em ângulos pequenos. A Figura 6.8 mostra a definição do parâmetro do arranjo hexagonal (a_H) da estrutura SiMCM-41. O pico mais intenso é aquele correspondente ao plano (100). Em materiais mesoporosos altamente organizados, é possível visualizar com clareza os picos do mesmo plano com maiores distâncias interplanares, o (200) e (300). Para materiais menos organizados, observa-se apenas o pico do plano (100). A distância d entre os planos 100 é obtida pela equação de Bragg, $d_{100} = \lambda/2\sin\theta$, em que λ na radiação CuK α é de aproximadamente 0,157 nm (essa é a radiação típica dos difratômetros comerciais). Deve-se observar que 2θ na curva da Figura 6.8C está apresentado em graus; no entanto, para utilizar nas correlações apresentadas, deve-se converter para radianos (1 radiano = $180^\circ / \pi$). O parâmetro de rede hexagonal é calculado pela relação geométrica $a_H = 2d_{100} / \sqrt{3}$. A espessura de parede t do material em nanômetros ($t =$

thickness é espessura em inglês) é calculada pela relação $t = a_H - D_p$. Apesar de os materiais mesoporosos ordenados apresentarem picos de difração em baixos ângulos, por conta da alta organização dos poros em uma única direção, esses materiais não são considerados cristalinos, pois as paredes são amorfas, compostas por átomos sem organização cristalina. Isso é verdade, pois, quando são feitas medidas em ângulos 2θ maiores do que 10° , não se observam picos de difração.

Uma vez que os materiais mesoporosos são constituídos de óxidos de metais de transição (principalmente silício, alumínio ou alumínio silicatos) de paredes amorfas, esses materiais não apresentam sítios ácidos de Brønsted na quantidade e na força desejada para aplicação catalítica. Adicionalmente, são materiais térmica e hidrotermicamente menos estáveis do que as zeólitas, sendo menos adequados em processos como craqueamento catalítico fluido ou hidrocraqueamento. Por conta do baixo desempenho como catalisador, foram desenvolvidas as zeólitas mesoporosas hierárquicas. O termo “hierárquico” surgiu porque nas primeiras tentativas na síntese combinaram-se os procedimentos de síntese de zeólitas e de materiais mesoporosos, resultando em fases porosas segregadas, as quais mantinham as características físico-químicas individuais de cada fase. No entanto, com o surgimento de outros processos de síntese, os catalisadores obtidos a partir de então foram em sua maioria hierárquicos, ou seja, microporos conectados por mesoporos.

6.3 Síntese de catalisadores macroporosos

Uma das formas de sintetizar um material macroporoso sob medida é por meio do “processo integrativo” combinando a química inorgânica, um processo essencialmente sol-gel, e entidades supramoleculares (natural ou sintéticas). As entidades podem advir da química supramolecular (espumas ar em líquido ou emulsões óleo em água, por exemplo) ou de blocos de construção pré-formados em escala nanométrica (polímeros orgânicos, por exemplo).

A química sol-gel e os processos de borbulhamento para formação de espumas em um sol antes da gelificação foram combinados a fim de criar redes inorgânicas macroporosas, seja pela geração de gás na mistura reacional por efervescência ou por agitação forte.⁸⁵ No método, os precursores inorgânicos são dissolvidos em um meio contínuo (frequentemente água),

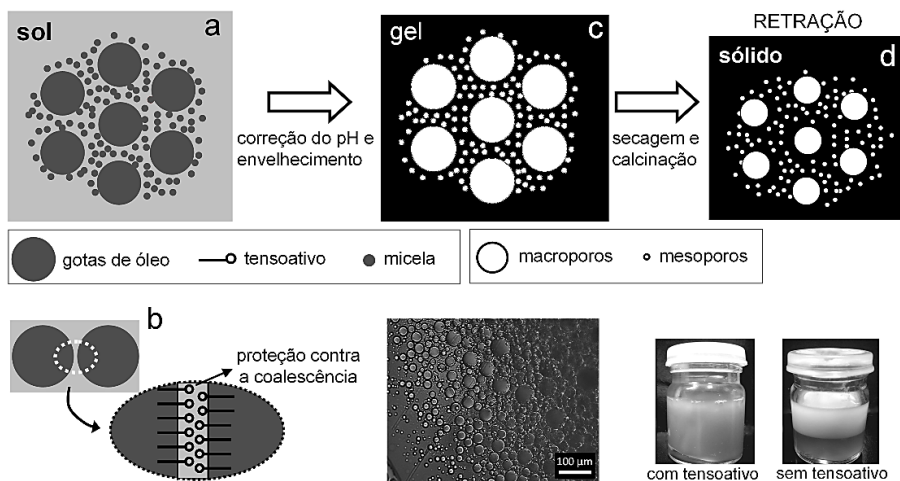
formando um sol que é em seguida gelatinizado em um pH predeterminado ao redor das bolhas de gás dispersas. A transição sol-gel leva ao aprisionamento das bolhas. A vantagem do método é que o material cerâmico não sofre retração significativa no processo de secagem, pois os poros já estão preenchidos por gás. Infelizmente, essa técnica não permite um controle firme dos diâmetros e formatos dos macroporos. Por esse método, os macroporos podem chegar à ordem de 70 a 600 μm . Se desejarmos criar porosidades menores na escala de comprimento macroscópica, teremos que utilizar outro sistema, como as emulsões.

A combinação do processo sol-gel com emulsões como direcionador mole é um método que já foi utilizado no preparo de diversos materiais. A emulsão é uma fase apolar dispersa em uma fase aquosa, como mostra a Figura 6.9^{86,87}. Geralmente a literatura descreve as emulsões como um sistema óleo em água. Entretanto, nem sempre a fase dispersa é composta por um óleo podendo ser apenas uma substância apolar. Essas gotas, aprisionadas na transição sol-gel, são posteriormente removidas por um tratamento de secagem e calcinação. O método apresenta a vantagem de que as gotas são altamente deformáveis e podem também ser facilmente removidas. Além disso, as condições de emulsificações podem ser ajustadas a fim de produzir gotas com diferentes diâmetros. Alguma fração de mesoporos pode também ser formada por conta do emprego de tensoativos, permitindo o controle independente das dimensões macro e mesoporosas.

As emulsões são sistemas coloidais que não se encontram em equilíbrio termodinâmico, e que podem se separar em duas fases macroscopicamente visíveis. Entretanto as emulsões podem ser estabilizadas por tensoativos que formam um filme protetor na superfície das gotas (Figura 6.9b), alterando a tensão superficial na interface da fase apolar com a água aumentando a estabilidade da emulsão. A estabilidade cinética pode ser observada tanto por microscopia ótica quanto por observação do frasco que contém a emulsão com tensoativo. Geralmente os tensoativos são utilizados em excesso da quantidade que é suficiente para saturar a interface óleo-água e para garantir alta estabilidade, o que leva à migração do excesso para o meio contínuo formando micelas que atuam como um direcionador mole para a formação de mesoporos. Ou seja, além dos macroporos pode haver a formação de mesoporos em um sistema hierárquico meso e macroporoso. Além do tensoativo, a adição de um cotensoativo, geralmente um álcool de cadeia média, pode conduzir a emulsão para uma estabilidade cinética de maior duração. Um dos problemas desse método é que sofre de intensa

retração durante a secagem, pois os direcionadores de poros são facilmente deformáveis por forças capilares.

Fig. 6.9 – Detalhamento da síntese de um sólido macroporoso com emulsões: **(a)** gotículas de emulsão e micelas de tensoativos adicionados em excesso envolvidos por um sol com os precursores inorgânicos, **(b)** moléculas de tensoativos na interface sol-emulsão, gerando uma emulsão com estabilidade cinética, **(c)** aprisionamento dos moldes de emulsão e micelas por meio de gelificação do sol e **(d)** sólido macro-mesoporoso produzido pela remoção dos moldes, com retração causada pelo efeito de capilaridade durante a secagem

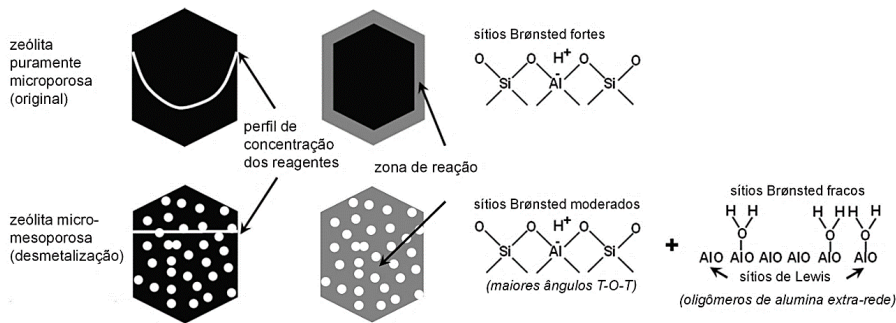


6.4 Zeólitas hierárquicas: uso de processos de desmetalização, de direcionadores secundários e de precursores lamelares

Em reações catalíticas realizadas por zeólitas (Figura 6.10), a estrutura dos poros, a força e o tipo de sítios ácidos afetam positivamente o desempenho catalítico, e, em várias condições, as mesmas características químicas e texturais afetam também a difusão de reagentes e produtos e a formação de coque, e, conseqüentemente, levam à diminuição da velocidade da reação química e desativação.^{88,89} As zeólitas ácidas com estrutura tridimensional de poros (como a Faujasita) ou zeólitas de poros estreitos (como a ZSM-5) são altamente suscetíveis ao coque. No entanto, devido à dimensão dos poros, a quantidade de coque formada é limitada, porque as primeiras moléculas de coque formadas prontamente os bloqueiam e, portanto, não apenas diminui a taxa de formação de produtos desejados, mas também de

coque. A formação de coque ocorre por meio de reações bimoleculares que são influenciadas por restrições estéricas impostas pelos poros e cavidades das zeólitas. A criação de porosidade secundária nas zeólitas permite que o coque se polimerize e cresça mais.⁹⁰ Portanto, a criação de mesoporos em zeólitas puramente microporosas têm uma influência notável não somente na formação de produtos, como também na de coque. Apesar do aumento do teor de coque, o catalisador micro-mesoporoso, com dois sistemas de poros, mantém sua atividade por mais tempo, pois o coque acumula-se em um dos sistemas de poros enquanto outro está acessível aos reagentes. Outras propriedades também são influenciadas por um sistema secundário de poros, tal como a dispersão de outras fases ativas (como em sistemas com sítios metálicos e ácidos, e em sistemas com sítios redox e ácidos) e a diminuição da força ácida (por relaxamento local de grupos de tetraedros na estrutura zeolítica).

Fig. 6.10 – Síntese de zeólitas mesoporosas pelo método destrutivo (*top-down*) de desmetalização, criação de mesoporos nos cristais e formação de sítios ácidos de força moderada e fraca



Existem várias estratégias para introduzir mesoporos em cristais zeolíticos,⁹¹ mas três delas são frequentemente utilizadas, a desmetalização (desaluminização e dessilicalização), a síntese na presença de direcionadores secundários e o uso de precursores zeolíticos lamelares.^{92,93}

A primeira refere-se à remoção de átomos de alumínio, geralmente por tratamento da amostra sob vapor de água ou em meio ácido, e à extração de átomos de silício da rede zeolítica em meio alcalino. Nesses casos, a extração do heteroátomo leva à formação de defeitos estruturais, produzindo mesoporos. Um exemplo muito difundido de zeólita mesoporosa é a USY (*Ultra*

Stable Y), uma zeólita rica em alumínio que foi provavelmente a primeira zeólita usada industrialmente para combinar micro e mesoporos. Embora a intenção fosse principalmente remover os átomos de alumínio mais instáveis da estrutura para produzir um catalisador mais estável para craqueamento de gasóleo, os mesoporos resultantes facilitaram a difusão de reagentes e produtos e melhoraram o desempenho geral do catalisador. Apesar dos benefícios, que eram conhecidos há muitos anos, somente por volta do ano de 2000 o desenvolvimento de zeólitas porosas hierárquicas se expandiu fortemente. A desaluminização é realizada por tratamento com vapor de água em alta temperatura e/ou lixiviação ácida em fase líquida. Embora o tratamento térmico com vapor seja suficiente para criar defeitos locais e mesoporos em zeólitas, a combinação com a lixiviação ácida é preferida na maioria dos casos, pois a lixiviação remove as espécies extraestruturais formadas no primeiro procedimento. As espécies de alumina (oligômeros de oxo-hidróxido de alumínio), ou sílica-alumina amorfa, depositam-se nos poros ou nas entradas dos poros do catalisador diminuindo a difusão de compostos. Um problema delicado é a caracterização dessas espécies extraestruturais, em termos de composição exata, estrutura e a natureza dos sítios ácidos resultantes.

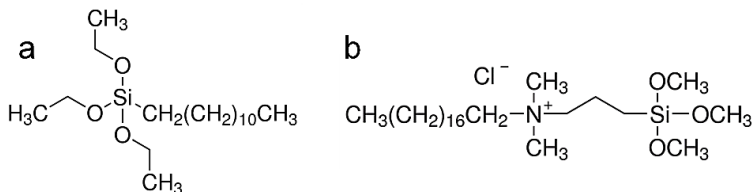
Com relação à dessilicalização, o primeiro processo foi patenteado por D. A. Young na década de 1960.⁹⁴ Foi mostrado que a estrutura MOR tratada com solução alcalina manteve preservada a cristalinidade, mas com aumento significativo na capacidade de adsorção de benzeno. Além disso, a avaliação catalítica no hidrocrackeamento de gasóleo revelou uma conversão três vezes maior para o catalisador Pd/MOR contendo mesoporos em comparação com o precursor puramente microporoso. No final da década de 1980, Aouali *et al.*⁹⁵ estudaram a remoção de silício da zeólita Faujasita por meio de soluções alcalinas em diferentes pHs a 80 °C. A dessilicalização de zeólitas segue um padrão semelhante à desaluminização, ou seja, com a geração de defeitos na rede e consequente formação de mesoporos. Em comparação com os grandes esforços feitos nas últimas décadas com relação à desaluminização, a dessilicalização atraiu maior atenção muito tempo depois como uma forma pós-sintética de introduzir mesoporos nas zeólitas. A principal diferença nesse método com o anterior está em que este ocorre por lixiviação em solução aquosa alcalina.

Os estudos mais intensos sobre os processos de dessilicalização foram conduzidos por Groen *et al.*⁹⁶, principalmente com zeólitas de estrutura

MFI. A partir de seus estudos, foram estabelecidas as condições ideais (especialmente em termos de tempo, temperatura e concentração de hidróxidos metálicos). As caracterizações mostraram que a acidez de Brønsted da zeólita permaneceram praticamente inalteradas após tratamento alcalino.

A segunda estratégia na síntese de catalisadores zeolíticos hierárquicos refere-se ao uso de tensoativos como direcionadores secundários (Figura 6.11), além dos direcionadores usualmente empregados na formação dos microporos. Os tensoativos podem ser multifuncionais e de natureza anfifílica, pertencentes à família dos organossilanos.⁹⁷ Dependendo da estrutura molecular dos silanos (cadeias com 12, 14 ou 16 átomos de carbono) e das condições de síntese hidrotérmica pode-se obter zeólitas com diferentes volumes de micro e mesoporos e diâmetro dos mesoporos na faixa de 2 e 7,5 nm. Na Figura 6.11b, a molécula é composta por três grupos diferentes: um amônio quaternário, um grupamento alquila e um metoxisilil. O amônio quaternário tem a função comparável ao direcionador primário de estrutura, pois facilita sua ordenação estrutural. Esse grupo liga-se a um grupo alquila, que torna a molécula anfifílica (ou seja, hidrofílica na parte do amônio e hidrofóbica na parte alquila), e que, pela outra extremidade, liga-se a um grupo metoxisilil que interage com os domínios cristalinos em crescimento por meio de ligações covalentes, evitando a expulsão do surfactante da cristalização da fase zeolítica. A cauda alquila longa promove a formação de mesoporos de tamanho relativamente uniforme. Assim, a síntese permite o controle hierárquico das dimensões dos mesoporos.

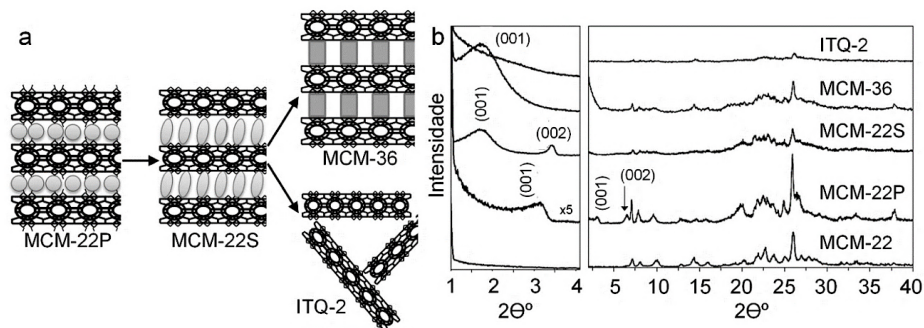
Fig. 6.11 – Direcionadores secundários típicos empregados na síntese de zeólitas mesoporosas pelo método construtivo (*bottom-up*), em conjunto ou não com os direcionadores primários: (a) dodeciltrióxosilano e (b) cloreto de dimetiloctadecil[3-(trimetoxisilano)propilamônio



A terceira estratégia na síntese de catalisadores zeolíticos hierárquicos é por meio de zeólitas que apresentam precursores lamelares como uni-

dade estrutural. Não são muitos os exemplos de estruturas: MWW, FER, NSI, CDO, RRO, e o aluminofluorofosfato AFO.⁹⁸ A estrutura MWW foi a origem dos precursores lamelares, apresentando a mais diversa gama de modificações, que também devem ser possíveis para outras estruturas. Essa variedade demonstra a diversidade de materiais distintos que podem ser obtidos. A Figura 6.12 mostra duas zeólitas que podem ser obtidas a partir do precursor lamelar da MWW, a MCM-22P, que tem as lâminas expandidas com brometo de cetiltrimetilamônio como tensoativo seguido de pilarização com blocos poliméricos de sílica (MCM-36) ou exfoliação com tratamento com ultra som (ITQ-2).⁹⁹ A MCM-36 pode conter pilares além da SiO_2 , como Al_2O_3 , puros ou com óxidos mistos como $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, que podem conferir propriedades ácidas ou básicas. A ITQ-2 é o primeiro material esfoliado sintetizado dentre as zeólitas 2D, constituída por lâminas individuais com altura de 2,5 nm, alta área específica e com grande quantidade de grupos silanóis Si-OH na superfície. A difração de raios-X dos materiais na Figura 6.12b revela padrões característicos da estrutura MWW, notavelmente picos na faixa de 2Θ de 3 a 7° , para os planos (001) e (002), que estão relacionados à separação entre as lâminas da zeólita ao longo do eixo c. O pico do plano (002) em $6,4^\circ$ desloca para $7,1^\circ$ na MCM-22 após a calcinação para remoção do direcionador primário hexametileno imina (utilizado na síntese), devido à condensação das lâminas. As medidas em ângulos pequenos, de $1,2$ a 4° , mostram o deslocamento dos planos (001) e (002) devido ao aumento da distância entre as lâminas. Para a ITQ-2, há diminuição da intensidade e severo alargamento dos picos, e o plano (001) não aparece, consistente com a redução da ordem de longo alcance.

Fig. 6.12 – (a) Exemplo de síntese de zeólitas mesoporosas a partir do precursor lamelar MCM-22P (ainda contendo o direcionador primário — hexametileno imina — ainda ocluído nos poros); seguido de substituição e expansão das lâminas com um tensoativo — brometo de cetiltrimetilamônio —, formando a MCM-22S (*swollen, inchado* em inglês); pilarização com blocos poliméricos de sílica formando a MCM-36; exfoliação em pH alcalino seguido de tratamento com ultrassom para formar a ITQ-2. **(b)** difratogramas de raios-X, com destaque para os picos de difração em baixo ângulo, em particular o plano (001) do espaçamento basal das lâminas, que se desloca com os tratamentos; a amostra MCM-22 é obtida a partir da calcinação da amostra MCM-22P, em que ocorre a condensação das lâminas, formando uma estrutura microporosa 3D



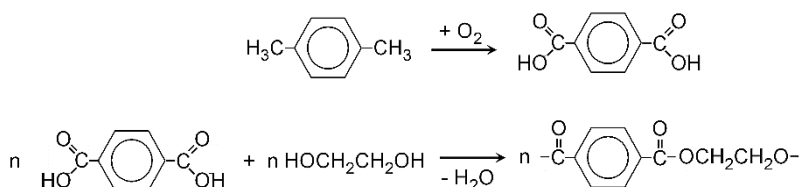
CATÁLISE COM MATERIAIS COM CONTROLE DA POROSIDADE PRIMÁRIA

7.1 A seletividade de forma em catalisadores microporosos

Uma das principais propriedades das zeólitas foi descoberta em 1960 por P. B. Weisz e V. Frilette: as zeólitas apresentam seletividade de forma em decorrência do efeito de peneira molecular dos poros e cavidades nanométricos.¹⁰⁰ A descoberta culminou em pesquisas na síntese de novas estruturas zeolíticas baseadas nessa propriedade. O primeiro processo industrial que empregou a seletividade de forma foi desenvolvido pela Mobil em 1968 para o craqueamento seletivo de alcanos lineares na produção de gasolina com uso da zeólita natural erionita. Grande parte da gasolina mundial é produzida por um processo conhecido como FCC (sigla em inglês para *Fluid Catalytic Cracking*) que utiliza como componente principal a zeólita faujasita, que apresenta conjunção adequada de tamanhos de poros e força ácida, necessários ao craqueamento seletivo.¹⁰¹

Uma outra aplicação bastante imediata da seletividade de forma de catalisadores zeolíticos é a isomerização de xilenos a p-xileno, que por sua vez é utilizado na produção de PET (politereftalato de etileno). O PET é um polímero termoplástico, desenvolvido por dois químicos britânicos — J. R. Whinfield e J. T. Dickson — em 1941, formado pela reação entre o ácido tereftálico e o etileno glicol (Figura 7.1).¹⁰²

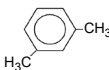

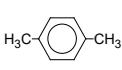
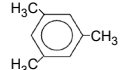
Fig. 7.1 – Etapas de formação do polímero termoplástico politereftalato de etileno partindo-se da reação de oxidação do p-xileno



Os isômeros de xilenos são bastante abundantes na indústria química, no entanto o produto de maior demanda, o p-xileno, é produzido em menor quantidade, cerca de 25% de seletividade, em decorrência do equilíbrio químico que se estabelece em meio homogêneo (Tabela 7.1). A eficiência das zeólitas na transformação seletiva ao p-xileno se deve a duas características desses materiais: (1) uma estrutura cristalina com poros e cavidades, (2) e a criação de sítios ácidos em ambientes com limitação de espaço e difusão. A Tabela 7.1 apresenta as consequências da microporosidade das zeólitas na difusão configuracional e na seletividade aos produtos de isomerização dos xilenos. Com o uso de zeólitas como catalisadores, a seletividade ao p-xileno pode chegar a 84,7%. O motivo é a seletividade de forma,^{103,104} que facilita o acesso e saída de moléculas com os menores diâmetros críticos.

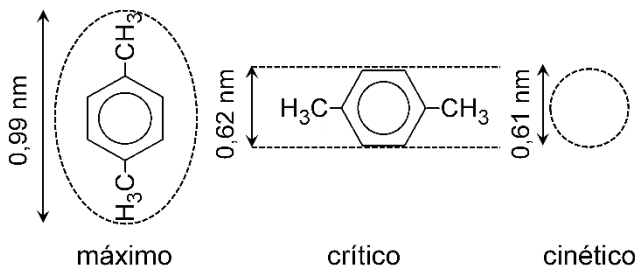
Antes de prosseguir, cabem algumas definições sobre os diâmetros das moléculas. Vamos utilizar como exemplo a molécula do p-xileno, descrita na Figura 7.2. O diâmetro máximo é definido como a maior dimensão da molécula.¹⁰⁵ O diâmetro crítico é definido como o diâmetro do menor cilindro dentro do qual caberá uma molécula. Por outro lado, o diâmetro cinético (descrito pela letra *s*) é o diâmetro médio da molécula em condições dinâmicas e pode ser estimado a partir das propriedades de ponto crítico do fluido de acordo com as eq. 7.1, 7.2 ou 7.3, em que V_c é o volume crítico em cm^3/mol , T_c a temperatura crítica em K, P_c a pressão crítica em atm e M_A a massa molecular em g/mol .¹⁰⁶ A Tabela 7.2 apresenta o exemplo de cálculo do diâmetro cinético de algumas substâncias.

Tabela 7.1 – Consequências da difusão configuracional na seletividade aos produtos da reação de isomerização de xilenos

	m-xileno	o-xileno	p-xileno	1,3,5-trimetilbenzeno	σ médio
					ref.
Diâmetro crítico (nm)	0,68	0,68	0,62	0,77	Perego ¹⁰⁷
Diâmetro cinético (nm)	0,61	0,61	0,61	0,63	Zhou ¹⁰⁸
$D_{AB,ef}$ em zeólitas (cm ² /s)	1×10^{-10}	1×10^{-10}	1×10^{-7}	1×10^{-12}	Perego
Equilíbrio (sem catalisador)	50 %	25 %	25 %
Seletividade ^a (com zeólitas)	1,7 %	0	84,7 %	0	Hibino ¹⁰⁹

a. Resultado da reação de isomerização do o-xileno a 300 °C a 1 atm

Fig. 7.2 – Diâmetros do p-xileno (máximo, crítico e cinético)



$$\sigma = 0,0841 \cdot V_C^{\frac{1}{3}} \tag{eq. 7.1}$$

$$\sigma = 0,244 \cdot \left(\frac{T_C}{P_C} \right)^{\frac{1}{3}} \tag{eq. 7.2}$$

$$\sigma = 0,1234 M_A^{\frac{1}{3}} \tag{eq. 7.3}$$

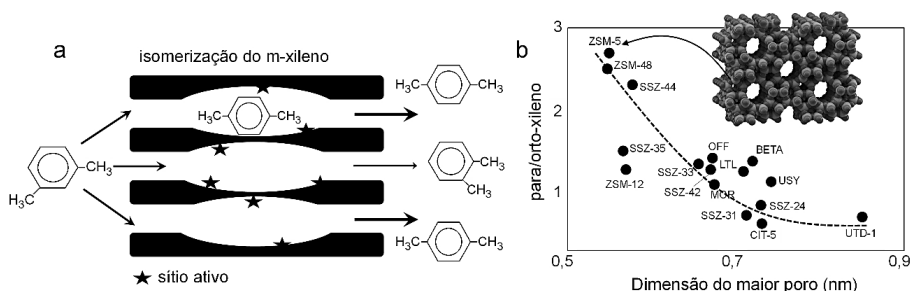
Tabela 7.2 – Exemplo de cálculo do diâmetro cinético s de algumas substâncias, de acordo com as equações 7.1, 7.2 e 7.3 (valores consultados no NIST - *National Institute of Standards and Technology*), V_c em cm^3/mol , T_c em K, P_c em atm, M_A em g/mol e σ médio em nm

Substância	V_c	T_c	P_c	M_A	Eq. 7.1	Eq. 7.2	Eq. 7.3	σ médio (nm)
amônia	...	405	111,5	17,03	...	0,375	0,317	0,35
piridina	253	619	55,8	79,10	0,532	0,544	0,530	0,54
metanol	117	513	79,9	32,04	0,411	0,453	0,392	0,42
éter dimetílico	178	400	53,0	46,07	0,473	0,479	0,442	0,46
eteno	131	283	49,9	28,05	0,427	0,435	0,375	0,41
propeno	192	365	46,0	42,08	0,485	0,487	0,429	0,47
p-xileno	378	616	34,8	106,16	0,608	0,636	0,584	0,61
1,3,5-trimetilbenzeno	414	639	30,9	120,19	0,627	0,657	0,609	0,63

Retornando à questão da seletividade de forma, medidas da capacidade de adsorção do p-xileno e do o-xileno na zeólita ZSM-5 ao longo do tempo mostraram que o p-xileno difunde-se 84 vezes mais rápido (1,49 mmol de p-xileno/min.g e 0,017 mmol de o-xileno/min.g). Isso se deve ao menor diâmetro crítico do p-xileno e consequentemente maior coeficiente de difusividade deste composto nos poros da zeólita. Essa propriedade é classificada como “seletividade de forma ao produto”. O composto 1,3,5-trimetilbenzeno não é formado, pois o estado de transição necessário à sua formação requer um espaço maior do que a cavidade zeolítica para ocorrer. Essa propriedade é classificada como “seletividade de forma ao estado de transição”.^{110,111}

A Figura 7.3 mostra que a seletividade de forma pode ser usada para conduzir uma reação catalítica ao produto desejado, evitando reações paralelas indesejadas. Nesse caso há a formação preferencial do isômero de xileno mais importante para a indústria, o p-xileno.¹¹² A seletividade de forma, e por conseguinte o excelente desempenho catalítico em reações em que essa propriedade é importante, surge devido à rede cristalina zeolítica, constituída por canais, cavidades e intersecção de canais da ordem de 0,25 a 1 nm.

Fig. 7.3 – (a) Seletividade de forma na isomerização do meta-xileno e **(b)** razão molar para/orto-xileno em função da dimensão do maior poro da zeólita



7.2 Efeito de confinamento em catalisadores microporosos

Embora o termo “líquido ou gás confinado” tenha sido usado em muitos contextos, na catálise o foco está no confinamento em escalas nanométricas, particularmente para diâmetros menores que 10 nm. Os sólidos com poros e cavidades de dimensões nanométricas impactam nas propriedades das moléculas, que diferem daquelas observadas nos meios macroscópicos.¹¹³ No menor desses sistemas, como ocorre com as zeólitas, metade ou mais das moléculas confinadas são encontradas na camada interfacial fluido-sólido. Assim, as propriedades resultantes são fortemente influenciadas, se não determinadas, pela superfície que interage com o sólido causando modificações por meio de interações químicas. O confinamento espacial também induz a modificações físicas pela ordenação microscópica dos constituintes do fluido em camadas paralelas às paredes do sólido, ao contrário da distribuição mais aleatória dos meios contínuos. Os poros influenciam a estrutura, a dinâmica e o comportamento físico da matéria confinada e podemos citar alguns dos seus efeitos:

1. **Supersolubilidade:** refere-se a um grande aumento da solubilidade de gases em líquidos confinados em relação ao valor convencionalmente previsto pela lei de Henry,^{114,115} que estabelece uma relação linear entre a concentração de um gás dissolvido e sua pressão na fase gás. A supersolubilidade pode ser promovida pelo adensamento do líquido na vizinhança da superfície do sólido poroso, ou, porque além da solubilização no líquido, ocorre também a adsorção do gás na superfície do material poroso nas interfaces com preenchimento incompleto pelo líquido;

2. Mudança da dinâmica vibracional de moléculas adsorvidas: a intensidade e posição de espectros na região do infravermelho de moléculas são afetados não apenas pelo centro de adsorção (específico), mas também pela interação com a parede do sólido poroso;
3. Condensação capilar: é o nome atribuído ao fenômeno pelo qual um fluido cuja pressão de vapor é menor que seu valor na saturação. Os químicos há muito usam a noção de condensação capilar para interpretar a adsorção medida pelas isotermas de gases em sólidos micro e mesoporosos.

Com relação à catálise, os sistemas são de certa forma inspirados nas enzimas, sistemas naturais que incorporam múltiplas funcionalidades dentro de suas cavidades. Um aspecto essencial é a preservação de um espaço confinado bem definido (gerado pela matriz proteica da enzima) em torno do centro ativo, garantindo a proximidade do substrato e do sítio ativo e uma pré-organização em uma conformação de maior energia, o que resulta em aumento reatividade e seletividade. Similarmente, na catálise heterogênea, a maior frequência de interação do reagente com as paredes do catalisador, a sua organização diferenciada nos poros e/ou a estabilização de estados de transição de moléculas reativas confere aos materiais porosos nanométricos propriedades funcionais diferenciadas. Os vários efeitos podem ocorrer de forma individual ou combinados, e as moléculas adsorvidas e a estrutura do catalisador podem ambas sofrer mudanças conformacionais recíprocas por meio de interações van der Waals e/ou ligações de hidrogênio. Poros menores tendem a estabilizar mais efetivamente os estados de transição do que poros maiores.

Shamsuzzoha *et al.*¹¹⁶ estudaram a adsorção de xilenos nos poros da faujasita e descobriram que a sua estrutura contrai após a adsorção, o que ilustra a importância de interações fracas de van der Waals no reconhecimento molecular nas propriedades dos materiais zeolíticos. Apesar de serem fracas separadamente, a formação de múltiplas interações de forma coletiva consegue induzir conformações específicas que minimizam energias e maximizam a funcionalidade do catalisador.

Um estudo com amostras obtidas a partir da síntese de zeólitas com diferentes tempos de cristalização mostrou o efeito dos poros na atividade catalítica. As amostras de catalisadores foram preparadas durante a síntese de uma zeólita ZSM-5, com diferentes tempos de cristalização, obtendo-se desde materiais amorfos, parcialmente cristalinos, até uma estrutura totalmente

consolidada. As amostras, com diferentes graus de formação da estrutura microporosa foram aplicadas na desidratação do metanol a éter dimetílico. O reagente e o produto têm um diâmetro cinético de 0,42 e 0,46 nm, respectivamente, ligeiramente inferior aos poros da ZSM-5, permitindo o ajuste e interação com poros. Embora as amostras intermediárias e pouco cristalinas apresentassem sítios ácidos de Brønsted (com força comparável à das zeólita completamente cristalina), elas não apresentaram conversão significativa de metanol até que a zeólita se formasse completamente.¹¹⁷ Então, as cavidades microporosas das zeólitas, em combinação com a acidez, foram as principais responsáveis pela atividade catalítica.

Derouane¹¹⁸ discute sobre a influência do tamanho de poros de zeólitas ácidas no craqueamento de parafinas lineares. Os resultados de atividade catalítica em função do diâmetro de poro apresentaram um gráfico com um máximo, indicando a existência de um diâmetro de poro ideal entre 0,58-0,60 nm, que excede apenas ligeiramente a seção transversal da parafina linear.

Gounder e Iglesia¹¹⁹ estimaram a energia consumida no craqueamento de n-alcenos sobre zeólitas ZSM-5 ácidas, que diminuem em cerca de 12 kJ/mol por grupo $-CH_2-$ adicionado à cadeia de n-alcenos de 3 a 6 átomos de carbono. A diminuição ocorre como consequência da estabilização de estados de transição maiores nos poros do catalisador. As barreiras de ativação para o craqueamento do propano também diminuem à medida que os vazios dos poros se tornam menores, de 165 kJ/mol para a zeólita faujasita (poros de 1,1 nm), a 156-159 kJ/mol para a Beta (poros de 0,6 nm) e, finalmente, a 147 kJ/mol para a ZSM-5 (poros médios de 0,5 nm).

Itoh *et al.*¹²⁰ mostraram que zeólitas trocadas com metais alcalinos são catalisadores para a alquilação lateral de tolueno com metanol. Nesse catalisador zeolítico, o intermediário reativo obtém uma configuração específica com restrições estéricas que facilita a interação simultânea com os sítios ácido e básico contidos nos poros do catalisador.

As propriedades reativas de uma determinada estrutura também podem ser ajustadas. As zeólitas podem ser hidrofílicas ou hidrofóbicas, a depender da quantidade de grupos silanóis ($-SiOH$) ou sítios de Brønsted ($-OSiAl(H^+)SiO-$) presentes.¹²¹ Esses sítios podem atrair moléculas polares por meio de ligação de hidrogênio ou solvatação, respectivamente. Em particular, a seletividade na adsorção de moléculas polares ou não polares pode ser ajustada de diversas formas, tal como por meio de troca iônica por cátions com menor grau de solvatação ou pela mudança da quantidade de

átomos de alumínio incorporados na estrutura, controlando o número de sítios ($-\text{OSiAl}(\text{H}^+)\text{SiO}-$). O caráter ajustável desses materiais adiciona uma ferramenta extra para controlar a atividade e seletividade do catalisador, pois quando reagentes com diferentes polaridades são empregados, eles serão adsorvidos nos poros do catalisador em diferentes proporções, e, como tal, pode-se gerar um material seletivo a determinado substrato. Isso é particularmente importante em reações em sistemas bifásicos, como ocorre por exemplo na reação de cetalização do glicerol com a acetona, em que ao aumentar a hidrofobicidade a taxa de reação aumentou significativamente.¹²²

7.3 Difusão e conversão de reagentes em catalisadores micro, meso e macroporosos

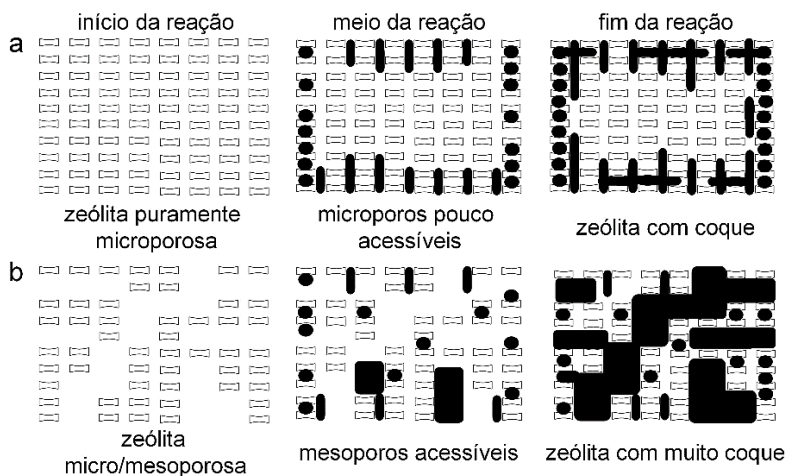
A seletividade de forma é uma propriedade importante das estruturas zeolíticas, no entanto o caráter puramente microporoso destes materiais pode resultar em dificuldades de acesso aos sítios ativos e consequente limitação no transporte de reagentes e produtos, com impactos negativos no desempenho global do catalisador.

Conforme já comentado, a difusão de reagentes e produtos em materiais microporosos é um tema de intenso estudo na literatura e para trazer uma complicação adicional há ainda a flexibilidade da estrutura. Barrer e Vaughan¹²³ estudaram a adsorção de gases na zeólita sodalita e observaram que um gás nobre poderia entrar através de suas janelas estreitas a altas temperaturas e permanecer preso a baixas temperaturas. Isso ocorre porque o diâmetro do gás é maior do que a abertura dos poros, o que acontece porque a estrutura zeolítica tem flexibilidade para permitir a entrada de grandes moléculas. Deem *et al.*¹²⁴ usaram modelos mais sofisticados que corroboraram as observações de Barrer e Vaughan. Alguns estudos computacionais mostram que esse assunto é complexo. Dependendo do sistema, uma rede zeolítica flexível pode diminuir ou aumentar o coeficiente de difusão. A flexibilidade pode aumentar a difusão de moléculas que têm aproximadamente o mesmo tamanho dos poros do catalisador. Para moléculas menores que os poros, a flexibilidade pode resultar em flutuações. Considere um poro circular em que as flutuações levem momentaneamente a um poro com formato de elipse na qual um eixo é menor comparado ao círculo inicial. Nesse sistema, poderá ocorrer diminuição do coeficiente de difusão.

Um desempenho catalítico mais eficiente das zeólitas pode ser obtido com a diminuição da restrição difusional. Um dos procedimentos mais uti-

lizados para aprimorar os catalisadores zeolíticos é a criação de uma rede secundária de mesoporos conectando os microporos. Existe uma grande variedade de procedimentos, conforme comentado anteriormente. O resultado é que a zeólita com porosidade hierárquica apresenta aumento no transporte de massa para dentro e fora dos cristais. Um estudo de desidratação do glicerol a acroleína utilizando zeólitas ZSM-5 puramente microporosas e zeólitas micro-mesoporosas mostrou que o sistema secundário de poros melhorou a conversão do glicerol. De fato, o diâmetro cinético do glicerol é de 0,54 nm, ou seja, comparável com a dimensão dos poros da zeólita. A criação de mesoporos da ordem de 20 nm foi benéfica para um melhor desempenho catalítico. Adicionalmente, esses catalisadores apresentam forte desativação por conta da formação e deposição de coque. A Figura 7.4 mostra uma representação microscópica da desativação do catalisador nos dois conjuntos de catalisadores, microporoso e micro-mesoporoso. No primeiro caso, o coque é depositado na entrada dos poros, bloqueando-os, o que leva a um efeito bastante prejudicial ao desempenho catalítico. A desativação foi de 61,9%. No segundo caso, o coque não é depositado nos poros menores, mas sim em bolsões intracristalinos. Como consequência dessa porosidade secundária, a atividade do catalisador foi maior e a desativação menor, ou seja, de 44,9%.¹²⁵ Um comportamento semelhante na desidratação do glicerol foi observado para as zeólitas lamelares MCM-22, MCM-36 e ITQ-2. Como esperado, o tempo de vida dos catalisadores porosos na desidratação do glicerol foi maior em comparação com a zeólita puramente microporosa MCM-22, apesar de pequenas perdas na quantidade e força de sítios ácidos nos catalisadores decorrentes do processo de preparação. Essa melhora no desempenho catalítico é explicada pela acessibilidade do glicerol aos sítios ativos do catalisador.

Fig. 7.4 – Evolução de coque em catalisadores (a) puramente microporosos e (b) micro-mesoporosos



Outro exemplo é a criação de mesoporos em óxidos metálicos, principalmente em óxido de alumínio, que é um suporte que possui resistência a altas temperaturas e ambientes corrosivos, permitindo a sua utilização em uma variedade de reações. No entanto um dos principais problemas são a baixa área específica e a desativação por obstrução de poros impedindo a difusão eficiente de reagentes e produtos. A introdução controlada de diferentes famílias e volume de poros nesses suportes de catalisadores têm levado a uma melhora no desempenho catalítico, como na reação de desidratação do etanol a eteno e éter dietílico catalisada pelos sítios ácidos da alumina.¹²⁶ A desidrogenação do etanol para formar acetaldeído geralmente ocorre sobre catalisadores com sítios básicos. Nesse estudo com catalisadores de alumina, a seletividade ao acetaldeído foi sempre menor do que 1%, indicando o caráter ácido predominante da alumina. Com o objetivo de aumentar a área específica e poros, foram preparadas amostras de alumina com diferentes quantidades de uma emulsão contendo deca-hidronaftaleno. Apesar da formação de meso e macroporos, houve uma diminuição da quantidade de sítios ácidos, pois o direcionador, que é apolar, durante o processo de síntese, localiza-se na interface emulsão-alumina, diminuindo a quantidade de hidroxilas que estão na superfície da alumina. O resultado do aumento da porosidade e diminuição dos sítios ácidos é que a conversão de etanol apresentou um mínimo como decorrência dos efeitos antagônicos

das duas propriedades. Para diferentes quantidades de deca-hidronaftaleno adicionados à síntese, a atividade do catalisador final volta a recuperar para uma maior quantidade de poros, superando a menor acidez do catalisador. Dessa forma, a eficiência do material pode ser modificada não somente pela porosidade como também por sua propriedade química, ou seja, a composição e organização dos átomos da superfície que está exposta aos reagentes e produtos.

7.4 Efeito da área específica e porosidade do suporte na dispersão e mudança de textura de fases ativas em catalisadores porosos

Considerando um corpo esférico de raio r (em cm), a sua área geométrica externa é de $4\pi r^2$ (em cm^2). Um cubo com arestas L cm possui uma área de $6xL^2$ cm^2 . No entanto essa simplificação matemática dificilmente se aplica a materiais, mesmo que com formas geométricas perfeitas, pois sob exames microscópicos detalhados as superfícies apresentam falhas e rugosidades devido a degraus, poros e outras imperfeições microscópicas que criam uma área específica maior do que a área geométrica idealizada. Dois fatores principais podem contribuir com o aumento da área específica de suportes e de catalisadores; a diminuição do tamanho das partículas e o aumento da porosidade intrapartícula.

Quando um cubo com arestas de 1 m é subdividido em cubos menores de 1 μm cada teremos 10^{18} cubos, cada um com uma área de $6x10^{-12}$ m^2 . Assim, a soma da área de todas as partículas é de $6x10^6$ m^2 . Com relação à catálise heterogênea, há alguns exemplos que mostram que há uma relação direta entre a diminuição do tamanho de partícula, aumento quase que linear da área específica e aumento da atividade catalítica na mesma proporção.^{127,128, 129} No entanto essa propriedade é praticamente uma exceção, porque a diminuição no tamanho do material impacta também na distribuição de sítios ativos na superfície e na forma com que os átomos que os compõem se organizam, modificando bastante a sua estrutura e suas propriedades eletrônicas, principalmente na faixa de tamanho de 1 a 50 nm. Por exemplo, tanto o calor de adsorção do CO quanto a energia de ativação para a dissociação do CO mudam com o aumento do tamanho das partículas de Ni, um padrão que afeta o desempenho de partículas nanométricas de níquel na reação de Fischer-Tropsch. O mesmo ocorre com partículas de óxido de vanádio suportadas em diferentes suportes, que são catalisadores geralmente utilizados na desidrogenação de alcanos lineares. O estudo

catalítico nessa reação mostrou que a atividade aumentou com o aumento do tamanho de partícula, pois isso altera as propriedades eletrônicas do vanádio por meio da redução na facilidade de transferência de elétrons do átomo de oxigênio para o vanádio.¹³⁰ Esses dois exemplos mostram que o aumento da área específica por meio da redução do tamanho de partículas leva a mudanças muito importantes no desempenho do catalisador, que precisa ser analisado e estudado caso a caso.

Com relação ao aumento da porosidade de materiais catalíticos, considere um pó composto de partículas esféricas de $0,1 \mu\text{m}$ de raio r e com densidade (ρ) de 3 g/cm^3 . Para esferas, no cálculo da área específica S vale a relação $s = 3/\rho r$, e, para esse exemplo, o material terá uma área de $10^5 \text{ cm}^2/\text{g}$ ou $10 \text{ m}^2/\text{g}$. Partículas semelhantes com raios de $1 \mu\text{m}$ exibiriam uma diminuição da área de 10 vezes. No entanto há vários materiais com essas dimensões de partículas e com áreas muitas vezes maior, tal como a peneira molecular mesoporosa MCM-41 com área da ordem de $1.000 \text{ m}^2/\text{g}$, indicando claramente a contribuição significativa que os poros têm na área específica.

Os suportes são importantes na construção dos catalisadores e são utilizados para dispersar os metais, estejam eles reduzidos ou na forma de óxidos. Se o suporte tiver área específica suficiente, poderá dispersar a fase ativa até o limite da formação de uma monocamada completa, ou se esse limite for superado haverá a formação de aglomerados. Alguns metais nobres, tais como ródio, rutênio, irídio, paládio, ouro e platina, são considerados como catalisadores eficientes para catálise industrial e ambiental. Com o objetivo de aumentar a eficiência de uso de metais tão caros, a modificação do tamanho dos aglomerados metálicos e, conseqüentemente, de efeitos eletrônicos atrai o interesse para a sua síntese. O aumento da área específica desses metais aumenta a exposição de facetas ativas e cria sítios de baixa coordenação ou insaturados, mais reativos. A diminuição do tamanho gera um aumento de átomos insaturados na superfície do aglomerado, e, assim, as espécies com energia livre na superfície do metal aumentam, e mais e mais sítios de metal se tornam também ativos por interações metal-suporte. No entanto os metais em escala nanométrica não estão em equilíbrio termodinâmico, mas apenas em um estado mais ou menos cineticamente estável. Para facilitar a aplicação prática de metais altamente dispersos em catálise, especialmente em relação à estabilidade estrutural, os materiais porosos com alta área específica são frequentemente usados como suportes para dispersões dos metais ou óxidos metálicos ativos. A interação química

com a superfície e/ou a barreira física criada pelos poros e cavidades do suporte podem evitar a agregação aumentando a acessibilidade, além de que, na catálise em ambientes confinados, podem criar aglomerados de sítios ativos finamente dispersos, bem como um baixo consumo do metal nobre.

Além da dispersão dos aglomerados metálicos, a natureza do suporte de óxido desempenha um papel determinante na criação uniforme de espécies na superfície. Por exemplo, em catalisadores contendo óxido de vanádio como fase ativa quando há forte interação com o suporte (tal como TiO_2), uma monocamada pode ser alcançada sem a formação de partículas aglomeradas. No entanto, quando a reatividade da superfície de suporte é baixa (tal como, SiO_2), as partículas podem estar aglomeradas. Algumas estratégias para melhorar a dispersão sobre suportes à base de sílica envolvem a preparação de sílicas mesoporosas altamente ordenadas ou sílicas comerciais tratadas termicamente ou pela geração de grupos silanóis isolados reativos na superfície. Aumentar a área específica e a densidade de hidroxilas na superfície pode afetar diretamente as interações entre o precursor e o suporte durante a impregnação, e a estabilidade dos sítios durante os pós-tratamentos térmicos como secagem e calcinação também é importante.

Conforme mencionado, o uso de suportes porosos não interfere apenas no aumento da área específica das espécies metálicas acessíveis aos reagentes, mas causa também a alteração da interação metal-suporte (IMS). Essa interação, descrita de forma singela pela sigla IMS, é na verdade a alteração de várias propriedades da fase dispersa, que podem ser classificadas como transferência de carga, perímetro interfacial, composição química e forma das partículas dispersas.

A interface entre uma partícula de metal e o suporte pode dar origem a um rearranjo de elétrons nos materiais. A redistribuição de elétrons é limitada a algumas camadas atômicas na interface e pode ser acompanhada, em alguns casos, por uma mudança no estado de oxidação de alguns átomos de metal da partícula ou até mesmo dos íons de metal do suporte. Várias características do suporte são importantes para a transferência de carga, como a sua condutividade e redutibilidade. Se for cristalino, vai depender dos planos do cristal que estão expostos, ocorrência de defeitos e da composição química da superfície. Por exemplo, a sílica mesoporosa MCM-41 pode conter grupos silanol na superfície que podem atuar no ancoramento de espécies de óxidos metálicos.

Os sítios ativos (tanto do metal quanto do suporte) que se encontram na interface perimetral dos aglomerados das partículas de metal ou óxidos metálicos são um ambiente único, pois as partículas, o suporte e os reagentes estão em contato direto, facilitando a ocorrência de reações sincronizadas. Além disso, a transferência de carga favorece o acúmulo de cargas no perímetro. A proximidade dos aglomerados de partículas a defeitos na superfície do suporte (por exemplo, vacâncias de oxigênio, grupos hidroxila, sítios ácidos ou básicos) também podem ajudar em reações sequenciais locais ou estabilizar estados de transição de reagentes ou produtos.

É possível ocorrer reações químicas no estado sólido entre a espécie metálica que se deseja dispersar e o suporte, resultando na formação de novas fases. A troca de espécies é possível em ambas as direções, geralmente ao mesmo tempo com um processo redox, com oxidação dos átomos do metal do aglomerado disperso ou redução de íons metálicos do suporte. Esse fenômeno tem consequências ambivalentes, uma vez que pode diminuir ou aumentar o desempenho catalítico. É comum formar fases inativas, como óxidos metálicos mistos (por exemplo, aluminatos metálicos), às custas do consumo de sítios metálicos ativos. Mas pode ocorrer também a formação de espécies mais ativas por redução do metal ou de alguns íons do aglomerado.

A forma das partículas metálicas dispersas tem uma forte influência no seu desempenho catalítico, considerando que formas diferentes expõem certas facetas, e que essas facetas podem ter configurações de átomos favoráveis ou desfavoráveis à catálise. A atração metal-suporte afeta a forma das partículas e poderá também reduzir as suas mobilidades e tendência de crescimento.

Ainda com relação às formas das partículas, durante a síntese dos catalisadores, suportados ou não, pode-se adicionar tensoativos, que são um dos mediadores de forma e tamanho mais comuns. Comparados aos agentes orgânicos convencionais, os tensoativos não apenas possuem as vantagens de baixo custo, alta estabilidade térmica e outras propriedades multifuncionais, como também fornecem mais sítios de nucleação e, em alguns casos, maior estabilidade do material sintetizado. Portanto, os tensoativos vêm sendo aplicados como um poderoso aditivo químico no controle do tamanho e forma dos materiais inorgânicos convencionais. Os tensoativos podem efetivamente controlar a forma de sólidos inorgânicos porque seus grupos hidrofóbicos e hidrofílicos não apenas aumentam a solubilidade de íons metálicos, mas também têm interação com eles.

Macedo *et al.*¹³¹ mostram que em óxidos α -Ag₂WO₄ sintetizados na presença de tensoativos, devido à modificação na forma das partículas e geometria, ocorreram distorções estruturais e eletrônicas e as correspondentes variações nos comprimentos das ligações Ag-O e W-O e nos ângulos de ligação O-W-O e O-Ag-O. As mudanças nas propriedades fotocatalíticas desse semicondutor foram todas dependentes do procedimento de síntese e do tensoativo utilizado. A superfície de um sólido possui uma energia específica, distribuição atômica e coordenação local dos metais expostos. Esses resultados tendem a confirmar a hipótese de que as propriedades observadas para os catalisadores resultam de um compromisso entre a presença de defeitos locais (distúrbio de curto alcance) e a ordenação de rede cristalina (ordem de longo alcance). Portanto, encontrar um método de síntese para controlar essas características é crucial para determinar as propriedades e as aplicações tecnológicas subsequentes desses catalisadores.

Com relação a óxidos mistos de Mo_xV_yO_z, o uso de tensoativos também altera as suas propriedades catalíticas.¹³² A adição de tensoativos na síntese de Mo_xV_yO_z leva a novas propriedades texturais e à estabilização de fases do óxido misto nesses catalisadores, não encontradas na ausência do tensoativo.

Adicionalmente, estudos sobre as relações estrutura-função de catalisadores heterogêneos levam cada vez mais à conclusão de que os catalisadores não são, de longe, materiais com estruturas estáticas, tanto em relação à superfície quanto para todo o sólido. Em vez disso, são sólidos dinâmicos que podem alterar a sua estrutura, forma e composição da superfície dependendo das condições de reação locais no reator. Geralmente, tais mudanças no arranjo atômico também induzem mudanças nas propriedades químicas. Por exemplo, a alteração dos potenciais redox das misturas de reação pode levar a uma adesão diferente entre as partículas de metal e o suporte de óxido, o que pode resultar em alterações na forma.¹³³ Em casos extremos, isso pode levar à formação de compósitos. Com relação aos óxidos Mo_xV_yO_z, durante a reação catalítica de desidratação oxidativa do glicerol podem ocorrer mudanças nas propriedades estruturais e texturais do óxido misto; já os catalisadores obtidos com tensoativos são menos propensos a essas mudanças.

7.5 Catalisadores mesoporosos contendo simultaneamente sítios ácido e básico

Uma área atual de interesse no projeto e síntese de catalisadores sólidos é a criação de materiais que contêm vários tipos de sítios ativos. Essas funcionalidades podem ser usadas para realizar várias etapas em uma sequência de reações ou atuar de forma cooperativa para alterar as características de uma reação, por exemplo taxas, seletividades e assim por diante. As enzimas, como aldolases, são exemplos interessantes de catalisadores multifuncionais, pois são capazes de conduzir reações em várias etapas. As enzimas imobilizam grupos funcionais mutuamente incompatíveis de uma maneira que mantém sua funcionalidade independente e, como tal, são capazes de realizar sequências de reação multipasses com funcionalidades que não poderiam coexistir juntos em solução.

A cooperação de sítios ácidos com básicos pode ser extremamente eficaz para reações específicas.¹³⁴ Às vezes, um catalisador bifuncional apresenta uma atividade pronunciada, mesmo se a força dos sítios do par ácido-base for mais fraca do que o ácido ou da base isolados. Por exemplo, na decomposição de alquil aminas na presença de ZrO_2 com a dupla função ácida e básica fracas, em comparação com um catalisador $SiO_2-Al_2O_3$ com alta acidez ou com um catalisador MgO com alta basicidade; o ZrO_2 apresenta maior atividade e seletividade para a desidrogenação seletiva, particularmente de trialquil aminas para formar nitrilas, em que nem o $SiO_2-Al_2O_3$ e MgO são adequados para essa reação, pois ocorre desalquilação e desaminação para produzir olefinas e amônia.

Os materiais mesoporos apresentam um grande número de grupos silanóis em seus poros, com a possibilidade de funcionalização com moléculas volumosas. Por exemplo, a sílica SBA-15 foi funcionalizada com os grupos 3-(trimetoxissilil)-propilamina (B, básico) e 2-(4-clorossulfonilfenil) etiltrimetoxissilano (A, ácido), de modo que os sítios ácido e básico são mantidos próximos um do outro, como mostra a Figura 7.5.¹³⁵ O catalisador foi estudado na reação de condensação aldólica entre 4-nitrobenzaldeído e acetona (Figura 7.6). Os resultados na Tabela 7.3 mostram que uma conversão de 62% foi obtida quando a SBA-15 funcionalizada com ácido sulfônico e grupos amina foi usada (experimento 1), enquanto que a SBA-15 funcionalizada apenas com o ácido sulfônico ou com o grupo amina produziu uma conversão consideravelmente menor (experimentos 2 e 3). Uma mistura física de SBA-15 funcionalizada com um grupo ácido

e SBA-15 funcionalizada com um grupo básico forneceu uma conversão intermediária, que foi significativamente menor do que a observada com o catalisador ácido-base (experimento 4). A sílica SBA-15 sozinha não forneceu nenhuma conversão (experimento 5). Também foi verificado que a mistura do catalisador homogêneo, ácido sulfônico e amina, não converteu o material de partida em produtos, visto que esses compostos neutralizaram um ao outro (experimento 6). Os catalisadores homogêneos individualmente forneceram baixas conversões (experimentos 7 e 8). Concluiu-se que a alta porosidade da sílica SBA-15 permite a fácil imobilização de grupos funcionais, que não podem coexistir em solução como sítios catalíticos ativos porque neutralizam um ao outro.

Fig. 7.5 – Síntese de catalisadores funcionalizados simultaneamente com sítios ácidos e básicos suportados em sílica SBA-15

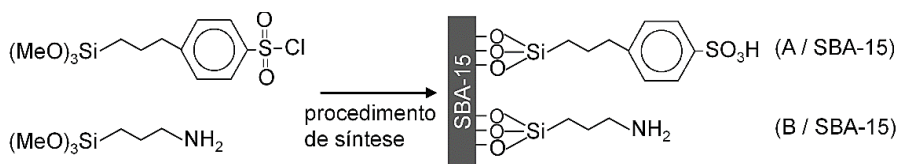


Fig. 7.6 – Reação aldólica entre 4-nitrobenzaldeído e acetona

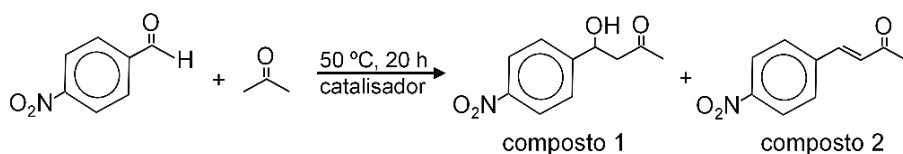


Tabela 7.3 – Rendimentos dos produtos 1 e 2 e conversão na reação aldólica entre 4-nitrobenzaldeído e acetona na presença de vários catalisadores com ácido sulfônico ou grupos amina, ou combinações dos mesmos, alcançados por mistura ou por cofuncionalização

Experimento	Catalisador	Rend. de 1 (%)	Rend. de 2 (%)	Conversão (%)
1	(A + B) / SBA-15	45	17	62
2	(A) / SBA-15	8	8	16
3	(B) / SBA-15	25	8	33
4	(A) / SBA-15 + (B) / SBA-15	30	14	44
5	SBA-15	0	0	0
6	(A) + (B)	0	0	0
7	(A)	3	1	4
8	(B)	3	5	8

7.6 Efeito da porosidade de materiais mesoporos na criação de superfícies côncavas

Para aplicação em catálise, a superfície de materiais mesoporosos tem um atributo que pode influenciar as suas propriedades. Em geral, três tipos de geometria podem ser encontrados na superfície de materiais: superfícies convexas (por exemplo, aquelas das partículas esféricas de sílica pirogênica), superfícies côncavas (por exemplo, aquelas internas dos poros cilíndricos de sílicas porosas, tais como a MCM-41 ou SBA-15) e superfícies planas. Na maioria dos materiais, vários tipos de geometria de superfície podem estar presentes ao mesmo tempo. Por exemplo, na sílica-gel existem superfícies convexas que caracterizam as partículas esféricas, que são os principais blocos de construção dos géis e superfícies côncavas nas regiões em que as partículas esféricas estão conectadas umas às outras. Os materiais mesoporosos ordenados são um tanto excepcionais nesse quesito, porque suas estruturas bem definidas levam a predominância de apenas um tipo de geometria de superfície. Em escala macroscópica, não se espera que as curvaturas tenham consequências nas reações catalíticas, pois os sítios ativos estão em escala nanométrica. No entanto geometrias nanométricas podem ter alguma influência na atividade.

A geometria na escala nanométrica afeta o espaçamento entre conjunto de grupos ativos suportados. Dependendo da curvatura, o empacotamento dessas espécies pode variar, o que afetará a interação entre espécies ativas e suporte, ou até mesmo entre elas.

Kidder e Buchanan¹³⁶ estudaram o efeito de curvatura utilizando a sílica mesoporosa MCM-41 (com dois diâmetros de poro distintos, 1,6 e 2,8 nm) e uma sílica pirolisada não porosa na transferência de hidrogênio entre 1,3-difenilpropano e moléculas receptoras de hidrogênio, como 2-fluoreno ou 3-fluoreno. Os dados de atividade mostraram que para o 2-fluoreno a transferência foi ligeiramente aumentada por um fator de 1,1 na MCM-41 em comparação com a sílica mesoporosa e a um fator 2,2 para o 3-fluoreno. A atividade catalítica superior foi atribuída à superfície côncava da MCM-41, o que facilita a orientação dos grupos e a transferência de hidrogênio.

Em outro estudo, suportes mesoporos e densos tiveram a superfície funcionalizada com 3-aminopropiltriétoxissilano.¹³⁷ Em seguida, cátions vanadil foram imobilizados nas superfícies por meio dos grupos amino e os materiais resultantes foram usados como catalisadores na oxidação de cicloexano em fase líquida. A atividade catalítica e os estudos de lixiviação do metal mostraram que os catalisadores mesoporosos foram mais ativos por conta do isolamento dos sítios metálicos, bem como devido às restrições espaciais causadas pela superfície côncava da sílica.

REFERÊNCIAS

- 1 MARTINS, L.; SILVA, L. L.; POSSATO, L. G. Boas práticas e equívocos nas medidas de atividade catalítica de materiais em termocatálise. **Química Nova**, v. 47, n. 2, p. 1-10, 2024. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20230099>.
- 2 FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2007. 548 p.
- 3 LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas**. São Paulo: Blucher, 2000. 584 p.
- 4 COLOMBO, P. In praise of pores. **Science**, v. 322, n. 5900, p. 381-383, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1126/science.1162962>.
- 5 ROLISON, D. R. Catalytic nanoarchitectures - The importance of nothing and the unimportance of periodicity. **Science**, v. 299, n. 5613, p. 1698-1701, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1126/science.1082332>.
- 6 OHJI, T.; FUKUSHIMA, M. Macro-porous ceramics: processing and properties. **International Materials Reviews**, v. 57, n. 2, p. 115-131, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1179/1743280411Y.0000000006>.
- 7 CARDOSO, D. **Introdução à catálise heterogênea**. São Carlos: Ed. UFSCar, 1987. 226 p.
- 8 LENHER, S. The reaction between oxygen and ethylene. I. **Journal of the American Chemical Society**, v. 53, n. 10, p. 3737-3751, 1931. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja01361a017>.
- 9 WOLF, F.; GOETZE, H. Silver catalysts for the catalytic oxidation of ethylene. **Chemische Technik - Wissenschaftliche Zeitschrift für Technik und Ökonomie der Chemieindustrie**, 14, 600, 1962.
- 10 NIELSEN, R. P.; ROCHELLE, J. H. La. **Catalyst for the oxidation of ethylene to ethylene oxide**. US Patent 4,010,115. 1977.
- 11 CASSINELLI, W. H. *et al.* Correlation between structural and catalytic properties of copper supported on porous alumina for the ethanol dehydrogenation reaction. **ChemCatChem**, v. 7, n. 11, p. 1668-1677, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/cctc.201500112>.

- 12 ANDREW, S. P. S. Theory and practice of the formulation of heterogeneous catalysts. **Chemical Engineering Science**, v. 36, n. 9, p. 1431-1445, 1981. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(81\)85106-8](https://doi.org/10.1016/0009-2509(81)85106-8).
- 13 KONAR, S. *et al.* Shape-dependent catalytic activity of CuO nanostructures. **Journal of Catalysis**, v. v. 336, p. 11-22, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.12.017>.
- 14 LEOFANTI, G. *et al.* Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**, v. 41, n. 1-3, p. 207-219, 1998. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00050-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00050-9).
- 15 SING, K. S. W. *et al.* Reporting physisorption data for gas/solid systems - with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985. Disponível em: <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>.
- 16 MAYS, T. J. A new classification of pore sizes. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 160, p. 57-62, 2007. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(07\)80009-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(07)80009-7).
- 17 MCBAIN, J. W. **The sorption of gases and vapours by solids**. London: G. Routledge & Sons, 1932. 577 p.
- 18 WEIGEL, O.; STEINHOFF, E. The absorption of organic liquid vapors by chabazite. **Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie**, v. 61, p. 125-154, 1925.
- 19 Ch. BAERLOCHER; MCCUSKER, L. B.; OLSON, D. H. **Atlas of zeolite framework types**. 6. ed. Amsterdam: Elsevier, 2007. 404 p.
- 20 FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009. 853 p.
- 21 GARCÍA-SÁNCHEZ, J. T.; BALDOVINO-MEDRANO, V. G. Elements of the manufacture and properties of technical catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 62, p. 7769-7838, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c00369>.
- 22 MITCHELL, S.; MICHELS, N.-L.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. From powder to technical body: the undervalued science of catalyst scale up. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 14, p. 6094-6112, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c3cs60076a>.

- 23 FENG, C. L.; YU, A. D. Effect of liquid addition on the packing of mono-sized coarse spheres. **Powder Technology**, v. 99, n. 1, p. 22-28, 1998. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(98\)00086-2](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(98)00086-2).
- 24 FURNAS, C. C. Grading aggregates - I. - Mathematical relations for beds of broken solids of maximum density. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 23, n. 9, p. 1052-1058, 1931. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ie50261a017>.
- 25 ERGUN, S. Fluid flow through packed columns. **Chemical Engineering Progress**, v. 48, n. 2, p. 89, 1952.
- 26 THIELE, E. W. Relation between catalytic activity and size of particle. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 31, n. 7, p. 916-920, 1939. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ie50355a027>.
- 27 MALEK, K.; COPPENS, M. O. Knudsen self- and Fickian diffusion in rough nanoporous media. **Journal of Chemical Physics**, v. 119, n. 5, p. 2801-2811, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.1584652>.
- 28 BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Transport Phenomena**. New Jersey: Wiley, 1960. 511 p.
- 29 REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. **The properties of gases and liquids**. New York: McGraw-Hill, 1987.
- 30 E. N. FULLER, P. D. SCHETTLER, J. C. GIDDINGS, New method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 58, n. 5, p. 18-27, 1966. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ie50677a007>.
- 31 DO, D. D. **Adsorption analysis: equilibria and kinetics**. London: ICP, 1998. 916 p.
- 32 SMOLUCHOWSKI, M. von. Zur kinetischen theorie der transpiration und diffusion verdünnter gase. **Annalen der Physik**, v. 338, n. 16, p. 1559-1570, 1910. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/andp.19103381623>.
- 33 DELGADO, J. M. P. Q. A simple experimental technique to measure tortuosity in packed beds. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 84, n. 6, p. 651-655, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/cjce.5450840603>.
- 34 TERNAN, M. The diffusion of liquids in pores. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 65, n. 2, p. 244-249, 1987. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/cjce.5450650208>.

- 35 SIEVERS, C. *et al.* Phenomena affecting catalytic reactions at solid-liquid interfaces. **ACS Catalysis**, v. 6, n. 12, p. 8286-8307, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02532>.
- 36 SIMEONE, M.; SALEMME, L.; ALLOUIS, C. Reactor temperature profile during autothermal methane reforming on Rh/Al₂O₃ catalyst by IR imaging. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 18, p. 4798-4808, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.05.089>.
- 37 MILLER, S. A. **Ethylene and Its Industrial Derivatives**. London: Ernest Benn, 1969.
- 38 ZHU, J. *et al.* Modeling and design of a multi-tubular packed-bed reactor for methanol steam reforming over a Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst. **Energies**, v. 13, n. 3, p. 610, 2020. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1073/13/3/610>.
- 39 HUITT, J. L.; PAPAILA, J.; MCGLOTHLIN, B. B. **Propping agent for a fracturing process**. US Patent 3,026,938A. 1958.
- 40 PAGE, J. F. Le. **Applied heterogeneous catalysis: Design, manufacture and use of solid catalysts**. Institut Français du Pétrole Publications - Éditions Ophrys, 1987. 509 p.
- 41 RICHARDSON, J. T. **Principles of catalyst development**. New York; London: Plenum Press, 1989. 288 p.
- 42 MEYER, K.; KLOBES, P. Comparison between different presentations of pore size distribution in porous materials. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 363, p. 174-178, 1999. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s002160051166>.
- 43 WEBB, P. A. **Volume and density determinations for particle technologists**. Atlanta: Micromeritics Instrument Corp, 2001.
- 44 BRUNANER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>.
- 45 THOMMES, M. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.

- 46 LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>.
- 47 KAYE, G. W. C.; LABY, T. H. **Tables of physical and chemical constants**. 16. ed. New York: Longman Scientific & Technical, 1995. p. 611.
- 48 ISMAIL, I. K. Cross-sectional areas of adsorbed N₂, Ar, Kr, and O₂ on carbons and fumed silicas at liquid nitrogen temperature. **Langmuir**, v. 8, n. 2, p. 360-365, 1992. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/la00038a006>.
- 49 DEROCHE, I. *et al.* Reminiscent capillarity in subnanopores. **Nature Communications**, v. 10, n. 4642, p. 4642, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41467-019-12418-9>.
- 50 MOURA, L. F.; ROQUE, B. F. S. **Excel: Cálculos para Engenharia**. São Carlos: EDUFSCar, 2013. 164 p.
- 51 GALARNEAU, A. *et al.* Validity of the t-plot method to assess microporosity in hierarchical micro/mesoporous materials. **Langmuir**, v. 30, n. 44, p. 13266-13274, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/la5026679>.
- 52 W. D. HARKINS, G. JURA, An adsorption method for the determination of the area of a solid without the assumption of a molecular area, and the area occupied by nitrogen molecules on the surfaces of solids. **Journal of Chemical Physics**, v. 11, n. 9, p. 431-432, 1943. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.1723871>.
- 53 G. HALSEY, Physical adsorption on non-uniform surfaces. **Journal of Chemical Physics**, v. 16, n. 10, p. 931-937, 1948. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.1746689>.
- 54 PELLICER, J.; GARCÍA-MORALES, V.; HERNÁNDEZ, M. J. On the demonstration of Young-Laplace equations in introductory courses. **Physics Education**, v. 35, n. 2, p. 126, 2000. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/0031-9120/35/2/309>.
- 55 KÄRGER, J. *et al.* A phenomenological study of surface barriers in zeolites. **Zeolites**, v. 6, n. 3, p. 146, 1986. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0144-2449\(86\)90039-4](https://doi.org/10.1016/0144-2449(86)90039-4).
- 56 RUTHVEN, D. M. Adsorption. *In*: KIRK-OTHMER. **Encyclopedia of Chemical Technology**. 4. ed. New Jersey: Wiley, 1991. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/0471238961>.

- 57 WAKAO, N.; FUNAZKRI, T. Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid mass transfer coefficients in packed beds: Correlation of Sherwood numbers. **Chemical Engineering Science**, v. 33, n. 10, p. 1375-1384, 1978. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(78\)85120-3](https://doi.org/10.1016/0009-2509(78)85120-3).
- 58 RUTHVEN, D. M.; FAROOQ, S.; KNAEBEL, K. S. **Pressure Swing Adsorption**. New Jersey: VCH Publishers, 1994.
- 59 RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. New Jersey: John Wiley & Sons, 1984.
- 60 RUTHVEN, D. M. Notas do Curso "Adsorption: Theory and Practice". In: ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, 1., 1996, Fortaleza.
- 61 CAVALCANTE Jr., C. L.; RUTHVEN, D. M. Adsorption of branched and cyclic paraffins in silicalite. 2. Kinetics. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 34, p. 185-191, 1995. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ie00040a018>.
- 62 RUTHVEN, D. M. Diffusion in zeolites: a continuing saga. **Adsorption**, v. 16, p. 511-514, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10450-010-9263-9>.
- 63 CRANK, J. **The Mathematics of Diffusion**. Oxford: Oxford Press, 1975.
- 64 LUNA, F. M. T. *et al.* Adsorption of naphthalene and pyrene from isooctane solutions on commercial activated carbons. **Adsorption**, v. 17, p. 937-947, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10450-011-9372-0>.
- 65 M. EIC, D. M. RUTHVEN, A new experimental technique for measurement of intracrystalline diffusivity. **Zeolites**, v. 8, n. 1, p. 40-45, 1988. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0144-2449\(88\)80028-9](https://doi.org/10.1016/S0144-2449(88)80028-9).
- 66 BRANDANI, S.; MANGANO, E. The zero length column technique to measure adsorption equilibrium and kinetics: Lessons learnt from 30 years of experience. **Adsorption**, v. 27, p. 319, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10450-020-00273-w>.
- 67 CAVALCANTE Jr., C. L. *et al.* Diffusion of n-paraffins in offretite-erionite type zeolites. **Zeolites**, v. 15, n. 4, p. 293-307, 1995. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0144-2449\(94\)00061-V](https://doi.org/10.1016/0144-2449(94)00061-V).
- 68 MUNNIK, P.; JONGH, P. E. de; JONG, K. P. de. Recent developments in the synthesis of supported catalysts. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 14, p. 6687-6718, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cr500486u>.

- 69 C. BALTES, S. VUKOJEVIĆ, F. SCHÜTH, Correlations between synthesis, precursor, and catalyst structure and activity of a large set of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol synthesis. **Journal of Catalysis**, v. 258, n. 2, p. 334-344, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.07.004>.
- 70 RASMUSSEN, S. B. *et al.* Does pelletizing catalysts influence the efficiency number of activity measurements? Spectrochemical engineering considerations for an accurate operando study. **ACS Catalysis**, v. 3, n. 1, p. 86-94, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cs300687v>.
- 71 WHITING, G. T. *et al.* The curious case of zeolite-clay/binder interactions and their consequences for catalyst preparation. **Faraday Discussions**, v. 188, p. 369-386, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C5FD00200A>.
- 72 PASSOS, A. R. *et al.* Construção de uma câmara para monitoramento in situ do processo de secagem de géis e sólidos porosos. **Química Nova**, v. 34, n. 8, p. 1455-1458, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000800027>.
- 73 ALVES-ROSA, M. A. *et al.* Design of microstructure of zirconia foams from the emulsion template properties. **Soft Matter**, v. 9, n. 2, p. 550-558, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C2SM26842F>.
- 74 MINTOVA, S. **Verified Syntheses of Zeolitic Materials**. 3. ed. Amsterdam: Elsevier, 2016. 405 p.
- 75 AIELLO, R.; BARRER, R. M.; KERR, I. S. Stages of zeolite growth from alkaline media. In: SAND, L. B.; FLANIGEN, E. M. (ed.). **Molecular Sieve Zeolites – I: Advances in Chemistry Series**. New York: American Chemical Society, 1971.
- 76 THOMAS, J. M.; BURSILL, L. A. Amorphous zeolites. **Angewandte Chemie – International Edition**, v. 19, n. 9, p. 745-746, 1980. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/anie.198007451>.
- 77 VIEIRA, L. H.; RODRIGUES, M. V.; MARTINS, L. Cristalização convencional de zeólitas e induzida por sementes. **Química Nova**, v. 37, p. 1515-1524, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140229>.
- 78 RAHMAN, I. A. *et al.* Size-dependent physicochemical and optical properties of silica nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 114, n. 1, p. 328-332, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.09.068>.
- 79 MYERS, D. **Surfactant science and technology**. 3. ed. New Jersey: Wiley-Interscience, 2006. 380 p.

- 80 SOLER-ILLIA, G. J. de A. A. *et al.* Block copolymer-templated mesoporous oxides. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v. 8, n. 1, p. 109-126, 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(03\)00002-5](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(03)00002-5).
- 81 ABREU, T. H. *et al.* Acidic V-MCM-41 catalysts for the liquid-phase ketalization of glycerol with acetone. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 273, p. 219-225, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.07.006>.
- 82 MARTINS, L. *et al.* Preparation of different basic Si-MCM-41 catalysts and application in the Knoevenagel and Claisen-Schmidt condensation reactions. **Journal of Catalysis**, v. 271, n. 2, p. 220-227, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.01.015>.
- 83 BECK, J. S. *et al.* A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, n. 27, p. 10834-10843, 1992. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja00053a020>.
- 84 MARTINS, L.; CARDOSO, D. Influence of surfactant chain length on basic catalytic properties of Si-MCM-41. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 106, n. 1-3, p. 8-16, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.01.037>.
- 85 ALVES-ROSA, M. A. *et al.* Structure and catalytic properties of sulfated zirconia foams. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 72, p. 252-259, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10971-013-3263-7>.
- 86 PETROLINI, D. D. *et al.* Emulsion-mediated synthesis of hierarchical mesoporous macroporous Al-Mg hydrotalcites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 240, p. 149-158, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.11.011>.
- 87 MARTINS, L. *et al.* Preparation of hierarchically structured porous aluminas by a dual soft template method. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 132, n. 1-2, p. 268-275, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.03.006>.
- 88 GUISET, M.; MAGNOUX, P. Deactivation by coking of zeolite catalysts. Prevention of deactivation. Optimal conditions for regeneration. **Catalysis Today**, v. 36, n. 4, p. 477-483, 1997. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(96\)00238-6](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00238-6).

- 89 SIROUS REZAEI, P.; SHAFAGHAT, H.; DAUD, W. M. A. W. Suppression of coke formation and enhancement of aromatic hydrocarbon production in catalytic fast pyrolysis of cellulose over different zeolites: effects of pore structure and acidity. **RSC Advances**, v. 5, n. 80, p. 65408-65414, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C5RA11332F>.
- 90 RODRIGUES, M. V. *et al.* Glycerol dehydration catalyzed by MWW zeolites and the changes in the catalyst deactivation caused by porosity modification. **Applied Catalysis A: General**, v. 495, p. 84-91, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.02.010>.
- 91 MÖLLER, K.; BEIN, T. Mesoporosity – a new dimension for zeolites. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 9, p. 3689-3707, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C3CS35488A>.
- 92 RODRIGUES, M. V. *et al.* Organosilane-assisted synthesis of hierarchical MCM-22 zeolites for condensation of glycerol into bulky products. **Crystal Growth and Design**, v. 19, p. 231-241, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b01310>.
- 93 NOVAK, S. *et al.* Preparation of hydrophobic MFI zeolites containing hierarchical micromesopores using seeds functionalized with octyltriethoxysilane. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 585, p. 124109, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124109>.
- 94 YOUNG, D. A. **Hydrocarbon conversion process and catalyst comprising a crystalline alumino-silicate leached with sodium hydroxide**. US3326797. 1967.
- 95 AOUALI, L. *et al.* Structural evolution of dealuminated Y zeolites during various chemical treatments. **Zeolites**, v. 8, n. 6, p. 517-522, 1988. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0144-2449\(88\)80229-X](https://doi.org/10.1016/S0144-2449(88)80229-X).
- 96 GROEN, J. C. *et al.* Mesoporosity development in ZSM-5 zeolite upon optimized desilication conditions in alkaline medium. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 241, p. 53-58, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.04.012>.
- 97 K. NA *et al.* Directing zeolite structures into hierarchically nanoporous architectures. **Science**, v. 333, n. 6040, p. 328-332, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1126/science.1204452>.

- 98 WU, P. *et al.* Methodology for synthesizing crystalline metallosilicates with expanded pore windows through molecular alkoxylation of zeolitic lamellar precursors. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 26, p. 8178-8187, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja0758739>.
- 99 CORMA, A. *et al.* Delaminated zeolite precursors as selective acidic catalysts. **Nature**, v. 396, p. 353-356, 1998. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/24592>.
- 100 LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, v. 24, n. 6, 885-892, 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422001000600027>.
- 101 MOTA, C. J. A. Química e tecnologia para o desenvolvimento. Aplicações e necessidades da Petrobrás à produção de gasolina. **Química Nova**, v. 18, n. 2, p. 202-209, 1995.
- 102 TOMÁS, R. A. F.; BORDADO, J. C. M.; GOMES, J. F. P. p-xylene oxidation to terephthalic acid: a literature review oriented toward process optimization and development. **Chemical Reviews**, v. 113, p. 7421-7469, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cr300298j>.
- 103 MOLINER, M.; MARTNEZ, C.; CORMA, A. Multipore zeolites: synthesis and catalytic applications. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 54, n. 2, p. 3560-3579, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/anie.201406344>.
- 104 TEKETEL, S. *et al.* Morphology-induced shape selectivity in zeolite catalysis. **Journal of Catalysis**, v. 327, p. 22-32, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.03.013>.
- 105 KUMAGAI, S. *et al.* Selective phenol recovery via simultaneous hydrogenation/dealkylation of isopropyl- and isopropenyl-phenols employing an H₂ generator combined with tandem micro-reactor GC/MS. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 13994, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-018-32269-6>.
- 106 JAE, J. *et al.* Investigation into the shape selectivity of zeolite catalysts for biomass conversion. **Journal of Catalysis**, v. 279, n. 2, p. 257-268, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.01.019>.
- 107 PEREGO, C.; CALEMMA, V.; POLLESEL, P. Naphtha reforming and upgrading of diesel fractions. In: ČEJKA, J.; CORMA, A.; ZONES, S. (ed.). **Zeolites and catalysis: Synthesis, reactions and applications**. New Jersey: Wiley - VCH Verlag GmbH & Co., 2010. p. 585-621. 881 p.

- 108 ZHOU, Y.; WU, J.; LEMMON, E. W. Thermodynamic properties of o-xylene, m-xylene, p-xylene, and ethylbenzene. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 41, n. 2, p. 023103-023103-26, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.3703506>.
- 109 HIBINO, T.; NIWA, M.; MURAKAMI, Y. Shape-selectivity over HZSM-5 modified by chemical vapor deposition of silicon alkoxide. **Journal of Catalysis**, v. 128, p. 551, 1991. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(91\)90312-R](https://doi.org/10.1016/0021-9517(91)90312-R).
- 110 JONES, C. W.; ZONES, S. I.; DAVIS, M. E. m-Xylene reactions over zeolites with unidimensional pore systems. **Applied Catalysis A: General**, v. 181, n. 2, p. 289-303, 1999. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00401-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00401-3).
- 111 WEISZ, P. B.; FRILETTE, V. J. Intracrystalline and molecular-shape-selective catalysis by zeolite salts. **Journal of Physical Chemistry**, v. 64, n. 3, p. 382, 1960. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/j100832a513>.
- 112 MARTENS, J. A. *et al.* Isomerization and disproportionation of m-xylene selectivities induced by the void structure of the zeolite framework. **Applied Catalysis**, v. 45, n. 1, p. 85-101, 1988. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)82395-7](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)82395-7).
- 113 NYGÅRD, K. Local structure and density fluctuations in confined fluids. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 22, p. 30-34, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2016.02.005>.
- 114 COASNE, B.; FARRUSSENG, D. Gas oversolubility in nanoconfined liquids: review and perspectives for adsorbent design. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 288, p. 109561, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109561>.
- 115 MIACHON, S. *et al.* Higher gas solubility in nanoliquids? **ChemPhysChem**, v. 9, n. 1, p. 78-82, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/cphc.200700638>.
- 116 SHAMSUZZOHA, M.; KIM, Y. H.; LIM, W. T. Single-crystal structures of the o-, m-, and p-xylene sorption complexes of fully dehydrated, fully Mn²⁺-exchanged zeolite Y (FAU). **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 36, p. 17750-15560, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp205813k>.
- 117 SILVA, L. L. *et al.* Evolution of structure and active sites during the synthesis of ZSM-5: From amorphous to fully grown structure. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 124, n. 4, p. 2439-2449, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b09438>.

- 118 DEROUANE, E. G. Shape selectivity in catalysis by zeolites: The nest effect. **Journal of Catalysis**, v. 100, n. 2, p. 541-544, 1986. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(86\)90127-2](https://doi.org/10.1016/0021-9517(86)90127-2).
- 119 GOUNDER, R.; IGLESIA, E. The catalytic diversity of zeolites: confinement and solvation effects within voids of molecular dimensions. **Chemical Communications**, v. 49, n. 34, p. 3491-3509, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C3CC40731D>.
- 120 ITOH, H.; MIYAMOTO, A.; MURAKAMI, Y. Mechanism of the side chain alkylation of toluene with methanol. **Journal of Catalysis**, v. 64, n. 2, p. 284-294, 1980. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(80\)90503-5](https://doi.org/10.1016/0021-9517(80)90503-5).
- 121 PAZIN, L. H. *et al.* Ordinary hydrophobicity of mesoporous faujasites boosting the catalytic ketalization of glycerol with acetone. **Applied Catalysis A: General**, v. 678, p. 119706, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2024.119706>.
- 122 CATUZO, G. L.; SANTILLI, C. V.; MARTINS, L. Hydrophobic-hydrophilic balance of ZSM-5 zeolites on the two-phase ketalization of glycerol with acetone. **Catalysis Today**, v. 381, p. 215-223, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.07.008>.
- 123 R. M. BARRER, D. E. W. VAUGHN, Trapping and diffusion of rare gases in phillipsite, zeolite K-M and other silicates. **Transactions of the Faraday Society**, v. 67, p. 2129-2136, 1971. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/TF9716702129>.
- 124 DEEM, M. W.; NEWSAM, J. M.; CREIGHTON, J. A. Fluctuations in zeolite aperture dimensions simulated by crystal dynamics. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, n. 18, p. 7198-7207, 1992. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja00044a036>.
- 125 POSSATO, L. G. *et al.* A comparative study of glycerol dehydration catalyzed by micro/mesoporous MFI zeolites. **Journal of Catalysis**, v. 300, p. 102-112, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.01.003>.
- 126 MARTINS, L. *et al.* Efficiency of ethanol conversion induced by controlled modification of pore structure and acidic properties of alumina catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 398, p. 59-65, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.03.014>.

- 127 BERNARD, P. *et al.* Demonstration of the influence of specific surface area on reaction rate in heterogeneous catalysis. **Journal of Chemical Education**, v. 98, n. 3, p. 935-940, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.0c01101>.
- 128 BREY, W. S.; KRIEGER, K. A. The surface area and catalytic activity of aluminum oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 71, n. 11, p. 3637-3641, 1949. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja01179a016>.
- 129 ÖZKAR, S. Enhancement of catalytic activity by increasing surface area in heterogeneous catalysis. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 5, p. 1272-1277, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.10.036>.
- 130 BELL, A. T. The impact of nanoscience on heterogeneous catalysis. **Science**, v. 299, n. 5613, p. 1688-1691, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1126/science.1083671>.
- 131 MACEDO, N. G. *et al.* Surfactant-mediated morphology and photocatalytic activity of α -Ag₂WO₄ material. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, p. 8667-8679, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b01898>.
- 132 RASTEIRO, L. F. *et al.* Surfactant-assisted synthesis of Mo-V mixed oxide catalysts for upgraded one-step conversion of glycerol to acrylic acid. **RSC Advances**, v. 8, n. 22, 11975, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C8RA01443D>.
- 133 GRUNWALDT, J. -D *et al.* In situ investigations of structural changes in Cu/ZnO catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 194, n. 2, p. 452-460, 2000. Disponível em: <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.2930>.
- 134 HÖLDERICH, W. F. New reactions in various fields and production of specialty Chemicals. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 75, p. 127-163, 1993. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)64007-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)64007-0).
- 135 ZEIDAN, R. K.; HWANG, S.-J.; DAVIS, M. E. Multifunctional heterogeneous catalysts: SBA-15-containing primary amines and sulfonic acids. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 45, n. 38, p. 6332-6335, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/anie.200602243>.
- 136 KIDDER, M. K.; BUCHANAN, A. C. Effect of pore confinement and molecular orientation on hydrogen transfer during a free-radical reaction in mesoporous silica. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 8, p. 3027-3031, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp7097558>.

137 SHYLES, S.; SINGH, A. P. Heterogenized vanadyl cations over modified silica surfaces: A comprehensive understanding toward the structural property and catalytic activity difference over mesoporous and amorphous silica supports. **Journal of Catalysis**, v. 244, n. 1, p. 52-64, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.08.002>.

A catálise heterogênea é um assunto bastante amplo e explorado por diversos autores que apresentam em suas obras a compreensão e as conexões subjacentes dos aspectos químicos e físicos dos catalisadores. O livro *Catalisadores Heterogêneos Porosos* pretende avançar no tema, ao introduzir a catálise heterogênea integrada à engenharia de poros de catalisadores, apresentando as principais teorias que possibilitam o desenvolvimento, a preparação, a caracterização e o uso dos catalisadores porosos, principalmente aqueles baseados em aluminossilicatos (zeólitas e materiais mesoporosos). O seu conteúdo traz alguns conceitos àqueles que vislumbram explorar os vários efeitos da porosidade nas funções catalíticas de materiais cerâmicos preparados sob medida, especialmente os de poros definidos.

O livro trata sobre a definição de porosidade, nomenclatura de alguns dos principais catalisadores porosos com controle de porosidade primária, principais métodos de caracterização das texturas desses materiais e procedimentos de medida de difusão com uso de moléculas sonda. Destaca, ainda, os métodos de síntese de materiais micro, meso e macroporosos, além de algumas aplicações. O seu conteúdo tem o objetivo de mostrar que o controle da porosidade não interfere apenas em questões difusionais, que por si só já são bastante complexas, mas de apontar também mudanças significativas em outras propriedades que impactam consideravelmente no desempenho do catalisador.

Appris
Editora

