

JÚLIA MARINA MÜLLER

**DESENVOLVIMENTO DE ZEÓLITAS POR
DESALUMINIZAÇÃO PARA DESIDRATAÇÃO DE ÁLCOOIS**

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Sílvia Cláudia Loureiro Dias

Co-orientador: Prof. Dr. Julio Lemos de Macedo

BRASÍLIA - DF

2013

DESENVOLVIMENTO DE ZEÓLITAS POR DESALUMINIZAÇÃO PARA DESIDRATAÇÃO DE ÁLCOOIS

Júlia Marina Müller

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de Brasília como parte do requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Sílvia Cláudia Loureiro Dias

Co-orientador: Prof. Dr. Julio Lemos de Macedo

Brasília - DF

2013



Universidade de Brasília – Instituto de Química

COMUNICADO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado da aluna **Júlia Marina Müller**, intitulada “**Desenvolvimento de Zeólitas por Desaluminização para Desidratação de Álcoois.**”, apresentada no Instituto de Química da Universidade de Brasília em 13 de março de 2013.

Prof.^a. Dr.^a. **Sílvia Cláudia Loureiro Dias**
Presidente (IQ - UnB)

Prof.^a. Dr.^a. **Andréia Alves Costa**
Membro Titular (IQ - UnB)

Prof.^a. Dr.^a. **Grace Ferreira Ghesti**
Membro Titular (IQ - UnB)

Brasília, 13 de março de 2013.



Caixa Postal 4478 - CEP: 70904-970 - Brasília - DF - BRASIL



(061) 3799-4505

Fax: (061) 3273-4149



www.unb.br/iq/pg

posgiq@unb.br

*Aos meus pais,
pelo enorme carinho e pelo infindável apoio
quando eu quis dar passos pequenos
ou mesmo quando um pouco maiores.*

*“We shall not cease from exploration
and the end of all our exploring
will be to arrive where we started
and know the place for the first time.”*

T. S. Eliot

Agradecimentos

Agradeço, primeiramente, a Deus.

Aos meus pais, Melânia Gatto e João Müller, sou eternamente grata por todo o apoio que me deram para realizar essa caminhada. Eles são fonte de inspiração para minha vida. Agradeço também ao meu irmão João e minha cunhada Anítria pelos momentos de descontração que me proporcionaram. Sou igualmente grata a minha avó Noemia Gatto (a nona) pela torcida e pelas orações que me deram tanta força para continuar. Família, amo vocês!

Agradeço à minha orientadora e amiga (psicóloga nas horas vagas) Sílvia C. L. Dias, não só por acompanhar minha jornada do mestrado, mas também pela força e pelas palavras de conforto nos momentos em que nem tudo corria bem. Ao meu co-orientador Júlio L. de Macedo pela ajuda e paciência em tentar resolver problemas experimentais, trazendo soluções inovadoras quando NADA parecia dar certo. Agradeço também ao prof. José A. Dias e à prof.^a Maria José A. Sales pela disponibilidade para tirar dúvidas e ensinar técnicas e pela confiança ao permitir o uso de equipamentos. Sou igualmente grata pelos ensinamentos das professoras Andréia A. Costa (e pela ajuda com a pesquisa inicial de PAHs), Patrícia Sobral e Grace F. Ghesti.

Aos técnicos da Central Analítica, pelos ensinamentos.

Obrigada a todos os amigos do LabCat, em especial: Elon F. De Freitas por todo apoio técnico e moral; Caroline Meneses e Sheila M. Franco pela ajuda com os experimentos (e por torná-los bem mais divertidos); e Luciana D. Borges, pelo auxílio com dúvidas experimentais, profissionais, existenciais,... Também agradeço às minhas amigas de longa data, Luryane Ferreira, Lydiane Ferreira e Vanessa Ledo, pelas tardes de conversas e descontrações.

Esse trabalho recebeu auxílio financeiro da CAPES (bolsa de mestrado), MCT/CNPq, DPP/IQ/UnB, FINATEC, FINEP-CTPetro, FINEP-CTInfra e FAPDF e Petrobras.

Júlia M. Müller,

fevereiro de 2013.

Resumo

A modificação de zeólitas por meio da desaluminização é um procedimento que vem sendo largamente estudado, já que pode aumentar a acidez de materiais e torná-los mais eficientes em aplicações na catálise e na adsorção. O objetivo do presente trabalho foi desaluminizar as zeólitas ZSM-5, MOR e Y a fim de estudar as alterações de suas características à medida que átomos de alumínio eram retirados das redes zeolíticas. O agente desaluminizante utilizado para a reação em estado sólido foi o $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ e a temperatura, de 80 °C. As porcentagens de desaluminização foram de 5, 10, 15 e 20% (mol/mol). Foi realizado ainda um estudo variando as temperaturas da desaluminização para a ZSM-5 (60, 100, 120, 140, 160 e 180 °C). Um total de 39 amostras foi submetido a caracterizações com técnicas variadas, sendo que EDF/FDX juntamente com MAS RMN de ^{29}Si e de ^{27}Al confirmaram a retirada de alumínio dos materiais modificados. DRX e FTIR mostraram a manutenção das estruturas zeolíticas após o procedimento. A análise textural realizada pela adsorção gasosa de nitrogênio e a quantificação de sítios ácidos (por adsorção de py com análises por FTIR, CHN e TG/DTG/DTA) evidenciaram um comportamento não linear entre amostras de uma mesma zeólita desaluminizadas em uma mesma temperatura. Isso pode ser explicado pela presença de espécies EFAL produzidas no processo de lavagem e/ou na calcinação. Apesar de usar temperaturas altas (300 °C), a desidratação de álcoois utilizando zeólitas, ao invés de catalisadores homogêneos (e. g., ácido sulfúrico a 170 °C), possui grandes vantagens, como a possibilidade de reutilização do catalisador, a não formação de substâncias tóxicas nos dejetos industriais e a facilidade de manuseio dos materiais. Os cálculos de TON para as reações de desidratação de metanol, etanol, propanol e terc-butanol destacaram as amostras Z(80)20, Y(80)5 e M(80)15 como as dotadas de sítios de melhor conversão dentre as demais desaluminizadas e inclusive as puras. Os valores de TON para conversão de metanol dos materiais em destaque foram, respectivamente, 0,0072, 0,00061 e 0,0019 (mmol produto/mmol sítios cat.). Tais amostras podem ter se destacado devido a um conjunto de características diferenciadas umas das outras. No caso da

Z(80)20 (hidrofóbica) e da Y(80)5 (hidrofílica), a presença de água durante a desaluminização pode ter levado a mecanismos diferentes de retirada de alumínio. Esse fato aliado à existência de uma maior quantidade de sítios de Brønsted (para Z(80)20) ou de sítios de Lewis (para Y(80)5) pode ter intensificado seus valores de TON. Para a amostra M(80)15, no entanto, a maior área superficial e diâmetro de poro podem ter reduzido os efeitos negativos da má difusão na mordenita, facilitando assim a entrada/saída de reagentes/produtos. Então, as zeólitas desaluminizadas permitiram obter os produtos com valores de conversão ainda melhores que aqueles mostrados pelas zeólitas comuns.

Abstract

Zeolite modification with dealumination is a procedure that has been widely studied due to the possibility of improving the acidity of materials and make them more efficient for some applications in catalysis and in adsorption. Zeolites ZSM-5, Y and MOR were dealuminated to study changes in their characteristics as aluminum atoms were removed from the zeolitic frameworks. The dealumination agent used for the solid state reaction was $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ and a temperature of 80 °C. The percentages of dealumination were 5, 10, 15 and 20% (mol/mol). A study was also conducted by varying the temperature of dealumination for ZSM-5 (60, 100, 120, 140, 160 and 180 °C). A total of 39 samples was subjected to characterizations with different techniques. EDF/FDX and ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR confirmed that aluminum was removed from the materials. XRD and FTIR showed the maintenance of zeolitic structures after the process. Textural analysis performed by nitrogen gas adsorption and quantification of acid sites (by adsorption of py followed by FTIR, CHN and TG/DTG/DTA) showed a nonlinear behavior between samples of the same dealuminated zeolite at the same temperature. This can be explained by the presence of EFAL species produced in the washing and/or calcination processes. Despite of using high temperatures (300 °C), alcohols dehydration with zeolites, rather than homogeneous catalysts (e. g., sulfuric acid at 170 °C), has great advantages such as, possibility of recycling catalysis, non-formation of toxic substances in industrial waste and facility of handling the materials. TON calculations for the reactions of dehydration of methanol, ethanol, propanol and tert-butanol highlighted the samples Z(80)20, Y(80)5 and M(80)15 as the ones with sites with the best conversions among the remaining dealuminated samples and even the pure ones. TON values for methanol conversion of the highlighted materials were respectively 0.0072, 0.00061 and 0.0019 (mmol of product/mmol of cat. sites). Such samples may have been highlighted due to a number of different characteristics for each of the zeolites. In the case of Z(80)20 (hydrophobic) and Y(80)5 (hydrophilic), the presence of water during dealumination might have led to different mechanisms of aluminum removal. This fact joined with the existence of a

great quantity of Brönsted sites (for Z(80)20) or Lewis sites (for Y(80)5) may have intensified the values of TON. For the sample M(80)15, however, the higher surface area and pore diameter can have produced the reduction of negative effects from the poor diffusion of mordenite, thus facilitating the entry/exit of reactants/products. In conclusion, dealuminated zeolites allowed to obtain products with even better conversion values than those of common zeolites.

Índice

CAPA

Folha de Rosto	i
Folha de Aprovação	ii
Dedicatória	iii
Folha de Citação	iv
Agradecimentos	v
Resumo	vi
Abstract	viii
Índice	x
Lista de Abreviaturas e Acrônimos	xiii
Lista de Tabelas	xvi
Lista de Figuras	xviii

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO & OBJETIVOS	1
1. INTRODUÇÃO	2
1.1. Contexto Histórico.....	2
1.2. Composição e Estrutura.....	6
1.2.1. Zeólita ZSM-5.....	10
1.2.2. Zeólita Mordenita.....	12
1.2.3. Zeólita Y.....	14
1.3. Centros Ativos de Materiais Zeolíticos.....	16
1.3.1. Sítios Ácidos.....	17
1.4. Modificações Estruturais.....	21
1.5. Desidratação de Álcoois.....	24
Objetivos do Trabalho	26

CAPÍTULO 2

EXPERIMENTAL	27
2. METODOLOGIA	28
2.1. Materiais Utilizados.....	28

2.2. Preparação dos Catalisadores.....	29
2.2.1. Troca Iônica.....	29
2.2.2. Desaluminização.....	29
2.2.2.1. Cálculos para Desaluminização da ZSM-5.....	30
2.2.2.2. Cálculos para Desaluminização da Mordenita.....	32
2.2.2.3. Cálculos para Desaluminização da Y.....	34
2.3. Identificação das Amostras.....	36
2.4. Técnicas de Caracterização Estrutural.....	37
2.4.1. Difração de Raios X (DRX).....	37
2.4.2. Análise Textural.....	39
2.4.3. Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR).....	41
2.4.4. Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX/EDX).....	42
2.4.5. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) no estado sólido com Rotação no Ângulo Mágico (MAS) de ²⁹ Si e ²⁷ Al.....	43
2.5. Técnica de Caracterização Ácida por Adsorção Gasosa de Piridina.....	45
2.5.1. Caracterização Qualitativa de Sítios por Espectrometria de Infravermelho (FT-IR) Pós Adsorção Gasosa de Piridina.....	47
2.5.2. Caracterização Quantitativa de Sítios por Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN)	47
2.5.3. Caracterização Quantitativa de Sítios por Análise Termogravimétrica (TG).....	48
2.6. Atividade Catalítica dos Materiais.....	50
2.6.1. Reator Pulsado.....	50
2.6.2. Análise por Cromatografia Gasosa (CG-FID).....	50
CAPÍTULO 3	
RESULTADOS & DISCUSSÕES.....	52
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	53
3.1. Caracterização da Estrutura das Zeólitas.....	53
3.1.1. Difração de Raios X (DRX).....	53

3.1.2. Análise Textural.....	59
3.1.3 Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR).....	65
3.1.4. Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX/FDX).....	68
3.1.5. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) no Estado Sólido com Rotação de Ângulo Mágico (MAS) de ²⁹ Si e ²⁷ Al.....	70
3.2. Caracterização Ácida por Adsorção Gasosa de Piridina.....	78
3.2.1. Caracterização Qualitativa de Sítios por Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) Pós Adsorção Gasosa de Piridina.....	78
3.2.2. Caracterização Quantitativa de Sítios por Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN).....	81
3.2.3. Caracterização Quantitativa de Sítios por Análise Termogravimétrica (TG).....	83
3.3. Atividade Catalítica dos Materiais.....	88
CAPÍTULO 4	
CONCLUSÕES.....	96
4. CONCLUSÕES.....	97
REFERÊNCIAS.....	99
ANEXOS.....	103

Lista de Abreviaturas e Acrônimos (Ordem Alfabética)

- Al I – Átomos de Alumínio com Coordenação Intermediária ao Tetraédrico e Octaédrico
- Al Oh – Átomos de Alumínio Octaédricos
- Al Td – Átomos de Alumínio Tetraédricos
- ASTM – *American Society for Testing and Materials* (Sociedade Americana para Testes e Materiais)
- B/L - Razão Brönsted/Lewis
- BEA – Zeólita Beta
- *BEA – Zeólita Beta com Canais Intercrescidos
- CG-FID – Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização de Chama
- CHN – Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio
- CLO – Cloverita
- DME – Dimetil Éter
- DMS – Dimetil Sulfato
- DRX – Difração de Raios X
- DTA – *Differential Thermal Analysis* (Derivada da Análise Térmica)
- DTG – Derivada da Curva Termogravimétrica
- EFAL – *Extra Framework Aluminium* (Alumínio Fora da Rede Zeolítica)
- FAU – Zeólita Faujasita
- FID – *Free Induction Decay* (Decaimento de Indução Livre_
- FRX/EDX – Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva
- FT-IR – Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier
- GLP – Gás Liquefeito de Petróleo
- H-FAU – Zeólita Faujasita Protônica
- HFSA – Hexafluorsilicato de Amônio
- H-MOR – Zeólita Mordenita Protônica
- H-Y – Zeólita Y Protônica
- H-ZSM-5 – Zeólita ZSM-5 Protônica
- IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry* (União Internacional de Química Pura e Aplicada)

M(80)5 – Zeólita Mordenita Desaluminizada a 80 °C em 5%
M(80)10 – Zeólita Mordenita Desaluminizada a 80°C em 10%
M(80)15 – Zeólita Mordenita Desaluminizada a 80 °C em 15%
M(80)20 – Zeólita Mordenita Desaluminizada a 80 °C em 20%
MAS – *Magic Angle Spining* (Rotação Segundo Ângulo Mágico)
MFI – Do Inglês, *Mobil-Five*
MOR – Zeólita Mordenita
Na-MOR – Zeólita Mordenita Sódica
NH₄-MOR – Zeólita Mordenita Amoniacal
NH₄-Y – Zeólita Y Amoniacal
NH₄-ZSM-5 – Zeólita ZSM-5 Amoniacal
NO_x – Óxidos de Nitrogênio
PP - Polipropileno
Py – Piridina
Py_F – Piridina Fisicamente Adsorvida
Py_Q – Piridina Quimicamente Adsorvida
PVC – Do inglês, *Polyvinyl Chloride* (Cloro de Polivinila)
RMN – Ressonância Magnética Nuclear
SBU – *Secondary Building Units* (Unidades Secundárias de Construção)
SSU – *Structural SubUnits* (Subunidades Estruturais)
TG – Análise Termogravimétrica
TMS - Tetrametilsilano
TON – Do Inglês, *Turnover Number* (mols de produto/mols de sítios do catalisador)
Y(80)5 – Zeólita Y Desaluminizada a 80 °C em 5%
Y(80)10 – Zeólita Y Desaluminizada a 80 °C em 10%
Y(80)15 – Zeólita Y Desaluminizada a 80 °C em 15%
Y(80)20 – Zeólita Y Desaluminizada a 80 °C em 20%
Z(80)5 – Zeólita ZSM-5 Desaluminizada a 80 °C em 5%
Z(80)10 – Zeólita ZSM-5 Desaluminizada a 80 °C em 10%
Z(80)15 – Zeólita ZSM-5 Desaluminizada a 80 °C em 15%
Z(80)20 – Zeólita ZSM-5 Desaluminizada a 80 °C em 20%
Z(100)5 – Zeólita ZSM-5 Desaluminizada a 100 °C em 5%
Z(180)20 – Zeólita ZSM-5 Desaluminizada a 180 °C em 20%

Z(80)5-Py – Amostra de ZSM-5 desaluminizada a 80 °C em 5% contendo
piridina adsorvida

ZSM – Do Inglês, *Zeolite Socony Mobil*

Lista de Tabelas

Tabela 1:	Resumo dos marcos históricos das zeólitas.....	5
Tabela 2:	Classificação quanto ao tamanho de microporo para algumas zeólitas, com suas respectivas informações sobre a dimensionalidade.....	8
Tabela 3:	Ângulos da ligação T-O-T para as zeólitas H-MOR, H-FAU e H-MFI....	20
Tabela 4:	Valores de massa de hexafluorsilicato de amônio utilizados para desaluminizar 5, 10, 15 e 20% de 12 gramas da zeólita NH ₄ -ZSM-5....	31
Tabela 5:	Valores de massa de hexafluorsilicato de amônio utilizados para desaluminizar 5, 10, 15 e 20% de 12 gramas da zeólita NH ₄ -MOR.....	33
Tabela 6:	Valores de massa de hexafluorsilicato de amônio utilizados para desaluminizar 5, 10, 15 e 20% de 12 gramas da zeólita NH ₄ -Y.....	35
Tabela 7:	Listagem de zeólitas utilizadas para a desaluminização e suas respectivas especificações.....	36
Tabela 8:	Cristalinidades em porcentagem para as zeólitas ZSM-5, Y e MOR nas condições de temperatura (T) e de porcentagem (%) de desaluminização dadas.....	54
Tabela 9:	Parâmetros “a”, “b”, “c” e “β” da cela monoclinica da zeólita ZSM-5 calcinada e desaluminizadas (a 80 °C) calculados com o programa EVA.....	57
Tabela 10:	Parâmetros “a”, “b” e “c” da cela ortorrômbica da zeólita MOR calcinada e desaluminizadas (a 80 °C) calculados com o programa EVA.....	57
Tabela 11:	Parâmetro “a” da cela cúbica da zeólita Y calcinada e desaluminizadas (a 80 °C) calculados com o programa EVA.....	57
Tabela 12:	Resultados da análise textural para as amostras H-ZSM5, H-MOR e H-Y e as respectivas desaluminizadas à 80 °C.....	59
Tabela 13:	Números de onda (em cm ⁻¹) das principais bandas estruturais sensíveis à estrutura das zeólitas ao longo da desaluminização de 5, 10, 15 e 20% a 80 °C.....	65
Tabela 14:	Resultados da análise elementar por fluorescência de raios X das amostras pelo método quali-quantitativo.....	67
Tabela 15:	Resultados da análise elementar por fluorescência de raios X das amostras pelo método quantitativo.....	67

Tabela 16: Razão Si/Al da rede obtida a partir do emprego das integrações das curvas deconvoluídas do MAS RMN de ^{29}Si na equação (8).....	71
Tabela 17: Faixas de integração dos sinais de RMN de ^{27}Al	72
Tabela 18: Razão Si/Al da rede zeolítica das amostras obtidos através da equação (9), que utiliza as integrações do espectro de MAS RMN de ^{27}Al e a razão Si/Al total obtida por análise de EDX/FDX.....	75
Tabela 19: Número de onda das bandas referentes à piridina adsorvida em cada uma das amostras puras e desaluminizadas a 80°C.....	78
Tabela 20: Razão de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis para as amostras H-ZSM-5, H-MOR e H-Y e desaluminizadas a 80 °C.....	79
Tabela 21: Quantidade de piridina (py) adsorvida em mmol por grama de cada amostra.....	80
Tabela 22: Quantidade de piridina adsorvida por grama de zeólita.....	86
Tabela 23: Quantidade de sítios ácidos por metro quadrado da zeólita para as amostras H-ZSM-5, H-MOR e H-Y e as desaluminizadas em 5, 10, 15 e 20% a 80 °C.....	86

Lista de Figuras

Figura 1:	Axel Fredrik Cronstedt, 1722-1765.....	2
Figura 2:	Exemplos de zeólitas naturais encontradas em museus. À esquerda, os cristais em forma de agulha da zeólita natrolita comumente encontrada nos basaltos do Reino Unido. À direita, a zeólita heulandita encontrada em Kilmalcolm na Escócia.....	3
Figura 3:	Zeólita A como peneira molecular. À esquerda, a molécula-prova linear entra nos canais da zeólita, mas, à direita, a molécula ramificada é incapaz de entrar na estrutura.....	3
Figura 4:	As Unidades Secundárias de Construção (SBU) encontradas nas mais diferentes zeólitas.....	7
Figura 5:	Esquema mostrando a formação de algumas zeólitas a partir de tetraedros, que formam, a seguir, as subunidades de construção (SSU), como a sodalita e a pentasil.....	7
Figura 6:	Os tipos de seletividade de forma encontrados nas peneiras moleculares.....	9
Figura 7:	Unidades de construção básica da zeólita ZSM-5.....	11
Figura 8:	Estrutura final da ZSM-5 mostrando, à esquerda, os canais vistos do eixo x e, à direita, o canal visto do eixo y.....	11
Figura 9:	Sistema de canais entrecruzados da ZSM-5.....	12
Figura 10:	Esquema de construção para a zeólita mordenita.....	13
Figura 11:	Representação da mordenita vista do eixo y (esquerda) mostrando o anel de 8 membros. À direita, vista do eixo z, ilustrando o anel de 12 membros. Os átomos escuros representam átomos de alumínio ou silício e os claros representam o oxigênio.....	13
Figura 12:	Esquematização das diferentes cavidades encontradas nas zeólitas X ou Y e das aberturas que dão acesso a essas cavidades. Com 2,2 Å, a abertura que dá acesso ao prisma hexagonal; com 6,5 Å, a caixa sodalita; com 12,4 Å, a supercavidade α ; e com 7,5 Å, a abertura que dá acesso à supercavidade α	15
Figura 13:	À esquerda, um esquema mostrando a formação da caixa sodalita a partir de unidades tetraédricas. A estrutura final das zeólita Y (mostrada à direita) é o resultado da combinação de unidades sodalita com prismas hexagonais.....	15
Figura 14:	Posições possíveis para os cátions de compensação ocuparem dentro e nas proximidades da caixa sodalita e dos prismas hexagonais.....	16
Figura 15:	Esquema de formação dos sítios ácidos de Brønsted.....	17
Figura 16:	Formação de 4 grupos silanol após desaluminização por remoção de átomo de alumínio em uma zeólita.....	22
Figura 17:	Círculo do goniômetro do difratômetro de pó da Bruker, modelo D8 Focus.....	37

Figura 18: ASAP 2020 (Accelerated Surface Area and Porosimetry System), Micrometrics.....	39
Figura 19: Espectrômetro Nicolet, modelo 6700.....	40
Figura 20: Espectrômetro de FRX/EDX da Shimadzu, modelo EDX-720.....	41
Figura 21: Espectrômetro Mercury Plus de 7,05 T da Varian.....	43
Figura 22: Esquema simplificado do sistema de adsorção de piridina gasosa.....	45
Figura 23: Equipamento de análise elementar CHN, modelo 2400, série II, da Perkin Elmer.....	46
Figura 24: Equipamento de análise termogravimétrica SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA, da TA Instruments.....	47
Figura 25: Cromatógrafo gasoso, modelo 2010 da Shimadzu.....	49
Figura 26: Difratogramas da zeólita ZSM-5 pura calcinada (H-ZSM-5) e desaluminizadas 5, 10, 15 e 20%.....	51
Figura 27: Difratogramas da zeólita mordenita pura calcinada (H-MOR) e desaluminizadas 5, 10, 15 e 20%.....	52
Figura 28: Difratogramas da zeólita Y pura calcinada (H-Y) e desaluminizadas 5, 10, 15 e 20%.....	52
Figura 29: Difratograma de Raio X para a zeólita ZSM-5 calcinada evidenciando picos usados no cálculo de cristalinidade.....	53
Figura 30: Difratograma de Raio X da zeólita mordenita calcinada evidenciando picos usados no cálculo de cristalinidade.....	53
Figura 31: Difratograma de Raio X da zeólita Y calcinada evidenciando picos usados no cálculo de cristalinidade.....	53
Figura 32: Cristalinidade das amostras ZSM-5 em função do grau de desaluminização.....	54
Figura 33: Cristalinidades da ZSM-5, MOR e Y em função do grau de desaluminização (a 80 °C).....	55
Figura 34: Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ gasoso nas zeólitas estudadas evidenciando a presença de histerese apenas para ZSM-5 e mordenita.....	61
Figura 35: Derivada da área superficial em função do tamanho de poro, mostrando a distribuição de meso e macroporos da H-ZSM-5 e suas modificadas à 80 °C.....	62
Figura 36: Derivada da área superficial em função do tamanho de poro, mostrando a distribuição de meso e macroporos da H-MOR e suas modificadas à 80 °C.....	62
Figura 37: Derivada da área superficial em função do tamanho de poro, mostrando a distribuição de meso e macroporos da H-Y e suas modificadas à 80 °C.....	62
Figura 38: Resumo das bandas estruturais das zeólitas. O espectro de infravermelho exemplificado é o da zeólita Y.....	63
Figura 39: Espectro de infravermelho da região estrutural da zeólita ZSM-5 pura protonada e das desaluminizadas a 5, 10, 15 e 20% a 80 °C.....	64
Figura 40: Espectro de infravermelho da região estrutural da zeólita MOR pura	

	protonada e das desaluminizadas a 5, 10, 15 e 20% a 80 °C.....	64
Figura 41:	Espectro de infravermelho da região estrutural da zeólita Y pura protonada e das desaluminizadas a 5, 10, 15 e 20% a 80 °C.....	65
Figura 42:	Espectro deconvoluídos de MAS RMN de ²⁹ Si da zeólita H-ZSM-5.....	68
Figura 43:	Espectros deconvoluídos de MAS RMN de ²⁹ Si da zeólita ZSM-5 desaluminizada à 80 °C em 5% (à esquerda) e em 10% (à direita).....	69
Figura 44:	Espectros deconvoluídos de MAS RMN de ²⁹ Si da zeólita ZSM-5 desaluminizada à 80 °C em 15% (à esquerda) e em 20% (à direita).....	69
Figura 45:	Espectro deconvoluído de MAS RMN de ²⁹ Si da zeólita H-MOR.....	70
Figura 46:	Espectros deconvoluídos de MAS RMN de ²⁹ Si da zeólita MOR desaluminizada à 80 °C em 10% (à esquerda) e em 20% (à direita).....	70
Figura 47:	Tipo de integração realizada para as faixas dos sinais de RMN de ²⁷ Al.....	72
Figura 48:	Gráfico ilustrando a modificação da distribuição de ambientes de alumínio ao longo da desaluminização da zeólita ZSM-5.....	73
Figura 49:	Gráfico ilustrando a modificação da distribuição de ambientes de alumínio ao longo da desaluminização da zeólita mordenita em 10 e 20% e a 80 °C.....	74
Figura 50:	Gráfico ilustrando a modificação da distribuição de ambientes de alumínio ao longo da desaluminização da zeólita Y.....	75
Figura 51:	Espectros de infravermelho na região onde aparecem as bandas da piridina adsorvida nas amostras H-ZSM-5 e nas desaluminizadas a 5, 10, 15 e 20% a 80 °C.....	77
Figura 52:	Espectros de infravermelho na região onde aparecem as bandas da piridina adsorvida nas amostras H-MOR e nas desaluminizadas a 5, 10, 15 e 20% a 80 °C.....	77
Figura 53:	Espectros de infravermelho na região onde aparecem as bandas da piridina adsorvida nas amostras H-Y e nas desaluminizadas a 5, 10, 15 e 20% a 80 °C.....	78
Figura 54:	Gráfico da quantidade de piridina adsorvida (química e fisicamente) por grama de zeólita ao longo da desaluminização, sendo que “Z orig.” se refere a zeólita original pura e calcinada.....	81
Figura 55:	Gráfico produzido na análise termogravimétrica (em N ₂) da zeólita H-ZSM-5 com piridina adsorvida.....	82
Figura 56:	Gráfico produzido na análise termogravimétrica (em N ₂) da amostra Z(80)10 com piridina adsorvida.....	83
Figura 57:	Gráfico produzido na análise termogravimétrica (em N ₂) da zeólita H-MOR com piridina adsorvida.....	83
Figura 58:	Gráfico produzido na análise termogravimétrica (em N ₂) da amostra M(80)5 com piridina adsorvida.....	84
Figura 59:	Gráfico produzido na análise termogravimétrica (em N ₂) da zeólita H-Y com piridina adsorvida.....	84
Figura 60:	Gráfico produzido na análise termogravimétrica (em N ₂) da amostra Y(80)5 com piridina adsorvida.....	85

Figura 61:	Curvas cromatográficas dos álcoois utilizados para as reações de desidratação.....	87
Figura 62:	Cromatogramas obtidos ao longo das reações de desidratação de metanol, etanol, propanol e terc-butanol utilizando a zeólita Y(80)5 como catalisador.....	88
Figura 63:	Gráfico com as conversões de metanol em dimetiléter, etanol em etileno, propanol em propileno e terc-butanol em isobutileno com temperatura reacional de 300 °C para as amostras H-ZSM-5 e desaluminizadas em 5, 10, 15 e 20% a 80 °C.....	89
Figura 64:	Gráfico com as conversões de metanol em dimetiléter, etanol em etileno, propanol em propileno e terc-butanol em isobutileno com temperatura reacional de 300 °C para as amostras H-MOR e desaluminizadas em 5, 10, 15 e 20% a 80 °C.....	89
Figura 65:	Gráfico com as conversões de metanol em dimetiléter, etanol em etileno, propanol em propileno e terc-butanol em isobutileno com temperatura reacional de 300 °C para as amostras H-Y e desaluminizadas em 5, 10, 15 e 20% a 80 °C.....	90
Figura 66:	Gráfico com os valores de TON para as conversões de metanol em dimetiléter, etanol em etileno, propanol em propileno e terc-butanol em isobutileno com temperatura reacional de 300 °C para as amostras H-ZSM-5 e desaluminizadas em 5, 10, 15 e 20% a 80 °C.....	90
Figura 67:	Gráfico com os valores de TON para as conversões de metanol em dimetiléter, etanol em etileno, propanol em propileno e terc-butanol em isobutileno com temperatura reacional de 300 °C para as amostras H-MOR e desaluminizadas em 5, 10, 15 e 20% a 80 °C.....	91
Figura 68:	Gráfico com os valores de TON para as conversões de metanol em dimetiléter, etanol em etileno, propanol em propileno e terc-butanol em isobutileno com temperatura reacional de 300 °C para as amostras H-Y e desaluminizadas em 5, 10, 15 e 20% a 80 °C.....	91

Capítulo 1

Introdução & Objetivos

1. INTRODUÇÃO

1.1. Contexto Histórico

O termo zeólita foi primeiramente utilizado para designar uma família de minerais silicatos encontrados na natureza (em rochas vulcânicas e em depósitos sedimentares) que apresentavam propriedades particulares, como a troca iônica e a dessorção reversível de água. Essa última característica levou a nomeação de “zeólita” para esses materiais, um termo que tem origem na língua grega, “zeo” e “lithus”, pedra que ferve (quando exposta à uma chama de maçarico, a pedra liberava água – ‘fervia’).^{1,2}

O primeiro registro histórico das zeólitas surgiu em 1756 (muito antes do termo “catálise” ser criado por Berzelius, em 1836) quando o mineralogista sueco Axel Fredrik Cronstedt (Figura 1), descobriu a estilbita, um mineral que intumescia quando aquecido. Dois anos depois publicou anonimamente o ensaio “*An Essay Towards a System Mineralogy*”, onde introduziu a classificação mineralógica das zeólitas.³⁻⁵

No entanto, por cerca de dois séculos, esses sólidos eram conhecidos quase que somente por sua beleza (encontrados em museus e utilizados para ornamentação – Figura 2), sendo que Cronstedt, na verdade, ficou primariamente famoso pela descoberta do elemento Níquel. O conhecimento de características importantes desses materiais, como a capacidade adsortiva, só viria mais tarde, a partir de 1920, quando a estrutura e a relação entre porosidade e seletividade foram estudadas.⁴⁻⁶



Ainda nesta década, Weigel e Steinhoff atribuíram à zeólita a existência de porosidade, que possibilitava a inserção seletiva de substâncias com determinada dimensão (menores que os poros do mineral) e a exclusão de moléculas maiores (Figura 3). Devido a este comportamento peculiar, McBain, em 1932, criou o conceito de “peneira molecular” para caracterizar materiais, tal como as zeólitas, que exibissem uma adsorção seletiva de compostos.⁵⁻⁷



Figura 2. Exemplos de zeólitas naturais encontradas em museus. À esquerda, os cristais em forma de agulha da zeólita natrolita comumente encontrada nos basaltos do Reino Unido. À direita, a zeólita heulandita encontrada em Kilmalcolm na Escócia.^{8,9}

Ainda no início da década de 1930, Taylor e Pauling estudaram as estruturas cristalinas da analcima, da natrolita e da cancrinita, graças aos avanços nas técnicas cristalográficas com raios X na década anterior. Foi identificado que a estrutura era formada por aluminossilicatos que formavam canais e poros, onde “escondiam” moléculas de água e cátions alcalinos, que, por sua vez, balanceavam cargas negativas.⁶

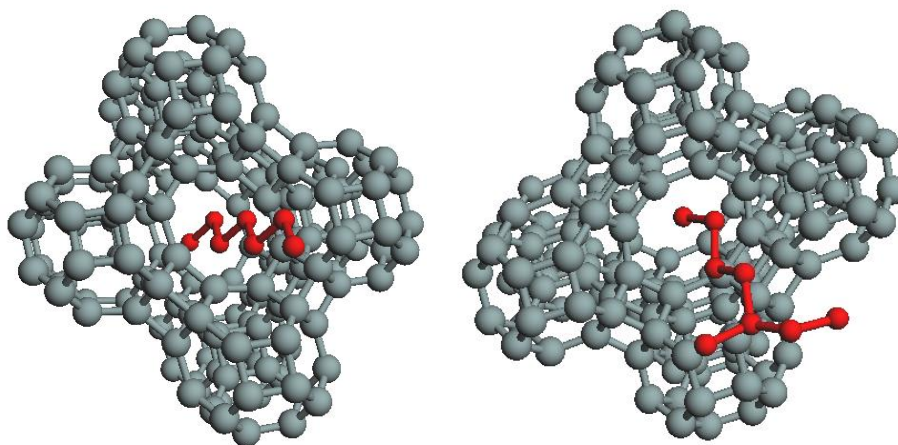


Figura 3. Zeólita A como peneira molecular. À esquerda, a molécula-prova linear entra nos canais da zeólita, mas, à direita, a molécula ramificada é incapaz de entrar na estrutura.⁵

Em 1949, foram desenvolvidas as primeiras zeólitas sintéticas, começando com a mordenita e depois zeólitas A (ou LTA de “Linde Type A”), X (LTX de “Linde Type X”) e Y (LTY de “Linde Type Y”). O auge dessa produção ocorreu nas décadas de 80 e 90 quando espécies com microporos eram desenvolvidas para atender as exigências das mais variadas reações, o que

nem sempre era possível com as zeólitas naturais, já que apresentam muitos defeitos e impurezas ao longo de suas estruturas.^{6,7}

As principais aplicações encontradas para as primeiras zeólitas sintetizadas foram em adsorção (retirada da água de gás natural e separação de n-isobutano), catálise (isomerização e craqueamento) e troca iônica (em detergentes, substituindo os polifosfatos causadores da eutrofização). Para essas três aplicações eram necessários cristalitos de tamanho bem pequeno (adsorção e catálise inferior a 1 µm e troca iônica para detergentes de 3 a 4 µm) que, a partir do desenvolvimento das técnicas de síntese das zeólitas, puderam ser facilmente obtidos. Além do tamanho de cristalitos, também foi possível através da síntese otimizar a polaridade, acidez, composição e hidrofobicidade a depender da aplicação desejada (uma vantagem enorme em relação às zeólitas naturais).²

De 1965 a 1975, as indústrias Mobil e Union Carbide obtiveram uma grande variedade de zeólitas ZSM (“*Zeolite Socony Mobil*”) a partir da inclusão de moléculas orgânicas maiores como “*template*” (agente direcionador para formação de uma determinada estrutura) nos processos de síntese. Novos processos petroquímicos também foram criados tendo como princípio a seletividade geométrica ou de forma (“*shape-selectivity*”), relacionada ao conceito de peneira molecular. O primeiro deles foi o “*Selectoforming*”, desenvolvido pela Mobil, em 1968, para craquear componentes n-alcano da gasolina fazendo uso de uma zeólita natural, a erionita.^{2,7}

A Tabela 1 mostra resumidamente os marcos históricos das zeólitas. De acordo com levantamentos realizados no ano de 2005,¹⁰ cerca de 56 zeólitas de ocorrência natural já foram caracterizadas, sendo que os maiores depósitos estão na China. Elas são utilizadas principalmente na indústria de materiais de construção, mas são também encontradas em caixas de dejetos de animais e como adsorventes de resíduos na água.

Ainda nessa mesma pesquisa de 2005, foi visto que em torno de 150 zeólitas sintéticas já foram desenvolvidas, e 60% destas são utilizadas em detergentes para tratamento de águas duras. No ano de 2010, já haviam sido sintetizadas quase 200 zeólitas com estruturas variadas. Inúmeros artigos científicos também já foram publicados tendo como foco as propriedades

desses materiais e a sua flexibilidade de uso tanto na adsorção quanto na catálise, características que revolucionaram sua aplicação na indústria.^{2,11}

Tabela 1. Resumo dos marcos históricos das zeólitas.^{1,2,4-6}

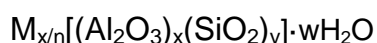
1756	Cronstedt descreveu as zeólitas naturais;
1840	Damour observou a desidratação reversível das zeólitas;
1858	Eichhorn reportou as propriedades de troca iônica;
1896	Friedel propôs uma estrutura aberta e esponjosa para as zeólitas ao observar sorção de líquidos orgânicos;
1909	Grandjean reportou a sorção de gases (NH ₃ , ar e H ₂);
1925	Weigel e Steinhoff observaram o efeito de peneira molecular na chabazita;
1930	Taylor e Pauling fizeram a primeira descrição estrutural das zeólitas analcima e natrolita;
1932	McBain: introdução do conceito de peneira molecular;
1932 - 1940's	Barrer e Sameshima realizaram trabalhos pioneiros em síntese, adsorção, troca iônica e desidratação;
1948 - 1954	Milton e Breck: descoberta e síntese das zeólitas A, X e Y;
1954	Union Carbide comercializou as zeólitas A, X e Y para aplicações em secagem e separação de n-/isoalcanos, catálise em isomerização (Union Carbide, 1959), catálise em craqueamento (Mobil, 1962) e troca iônica usando a zeólita A como substituinte dos fosfatos em detergentes (Henkel, 1974);
1955 - 1962	Mobil comercializou a zeólita X com terras raras para catálise no craqueamento e sintetiza zeólitas com cátions orgânicos;
1962 - 1980's	Mobil e Union Carbide: síntese de zeólitas com alto teor de sílica (MFI e BEA) e aplicação na conversão de metanol em gasolina (1970 e comercializado na Nova Zelândia em 1986), dewaxing (1981) e isomerização de xilenos (1974);
1968	Foi descoberta a seletividade de forma;
1980's	Pós-síntese (desaluminização e substituição isomórfica);
1985	Mobil: conversão de metanol em gasolina usando ZSM-5;
1994 - 1998	Corma: zeólitas nanocristalinas;

Ao longo da história, várias características vantajosas foram, aos poucos, sendo descobertas nesses materiais zeolíticos, como: elevada área

superficial e proporcional capacidade adsortiva; canais e cavidades de dimensões favoráveis para reações envolvendo a maioria das moléculas de uso industrial; e a possibilidade de criação de sítios ativos com força e concentração otimizadas para uma determinada aplicação.⁵ Por esses e outros motivos, as zeólitas se tornaram os catalisadores mais largamente utilizados na indústria química.¹²

1.2. Composição e Estrutura

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos, constituídos de tetraedros do tipo TO_4 (unidades primárias de construção, onde T pode ser Si, Al, B, Ga, Ge, Fe, P, Co, ...) ligados entre si por um átomo de oxigênio. Uma fórmula genérica que pode representar a composição química das zeólitas é



onde n é a valência do cátion M (que pode ser um metal dos grupos 1 ou 2 da tabela periódica ou um composto orgânico); x+y é o número total de tetraedros de SiO_4 e AlO_4^- por malha elementar; e w é o número de moléculas de água.^{4,5,7,13,14} A razão de átomos de Si e Al na rede, Si/Al, varia de 1 até infinito. Tal fato pode ser explicado pela Regra de Lowenstein, que proíbe a existência de átomos de alumínio adjacentes (Al-O-Al), limitação decorrente da alta repulsão eletrostática entre cargas negativas.^{4,15}

Quando essas unidades de tetraedros se unem umas às outras, formam-se as chamadas unidades secundárias de construção (SBU, de “*Secondary Building Units*”) mostradas na Figura 4. As SBU são não quirais, de forma a evitar ambiguidades enantioméricas. No entanto elas são meramente teóricas, não sendo, assim, formadas no processo de cristalização da zeólita.^{1,7}

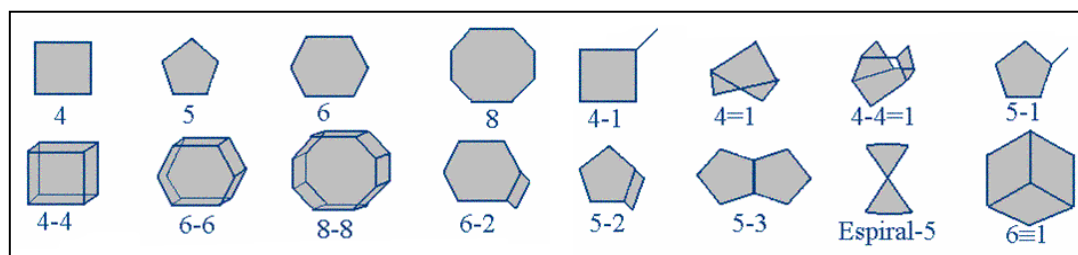


Figura 4. As Unidades Secundárias de Construção (SBU) encontradas nas mais diferentes zeólitas.¹⁶

Outra forma de explicar o esqueleto de material zeolítico é através das Subunidades de Construção (SSU de “*Structural SubUnits*”), como as unidades sodalita e pentasil, ilustradas na Figura 5. Elas são formadas a partir de combinações das SBU e possuem a vantagem de fornecer possíveis precursores para o crescimento de cristais. Dessa forma, as subunidades servem como base para o desenvolvimento de estruturas zeolíticas totalmente inéditas por meio da junção dos mais variados precursores.⁷

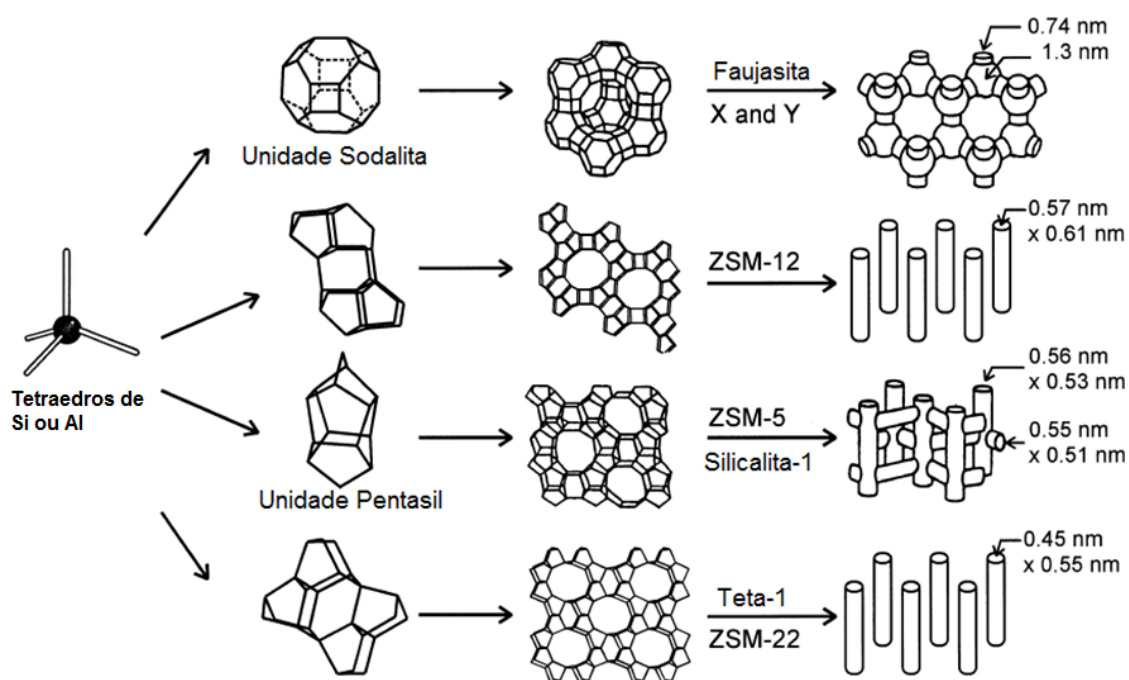


Figura 5. Esquema mostrando a formação de algumas zeólitas a partir de tetraedros, que formam, a seguir, as subunidades de construção (SSU), como a sodalita e a pentasil.¹³

As diferentes combinações de SBU com SSU geram os mais variados tipos estruturais, ricos em cavidades e canais, os quais são responsáveis pela porosidade da zeólita. Dentro desses poros, são encontrados íons e moléculas de água, que podem se movimentar livremente, fato que permite a realização de trocas iônicas e de processos de desidratação reversíveis.⁶

Em geral, os materiais porosos podem ser classificados, de acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC de “*International Union of Pure and Applied Chemistry*”), em: microporosos, diâmetro $d < 2$ nm; mesoporosos, $2 < d < 50$ nm; e macroporosos, $d > 50$ nm.¹² Além disso, o sistema de poros pode ser uni, bi ou tridimensional, uma característica muito

importante para prever informações sobre o potencial para desativação do material durante uma determinada reação.⁵ A Tabela 2 mostra exemplos de zeólitas de diferentes dimensionalidades e seus tamanhos de microporo.

Tabela 2. Classificação quanto ao tamanho de microporo para algumas zeólitas, com suas respectivas informações sobre a dimensionalidade.^{1,5,6,17}

Tamanho de microporo	Diâmetro de poro (Å)	Nome comum	Símbolo estrutural ¹	Dimensionalidade ²
Pequeno	4,1	Zeólita A	LTA	3
	4,6 x 3,6	Heulandita	HEU	2
Médio	5,3 x 5,6	ZSM-5	MFI	3
	5,5 x 6,2	ZSM-12	MTW	1
Grande	5,9 x 7,1	Mordenita	MOR	1
	7,4	Zeólita Y	FAU	3
	~6 x ~7	Zeólita β	*BEA	3
Supergrande	13,2 x 4,0	Cloverita	CLO	3

¹ Tal codificação foi estabelecida pela IUPAC e pode ser facilmente encontrada no Atlas de Tipos Estruturais Zeolíticos ("Atlas of Zeolites Structure Types"). O código se baseia no uso de três letras maiúsculas relacionadas, em geral, com o nome real do material ou com os pesquisadores envolvidos (e.g. FAU para faujasita e BEA para beta).

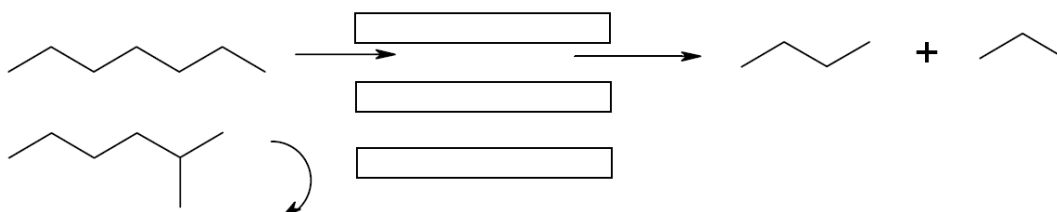
² Dimensionalidade: 1 = canais unidirecionais; 2 = canais cruzados; 3 = canais nas três direções x, y e z.

A presença desses poros nas zeólitas é, como já mencionado anteriormente, o que as torna membros do grupo das peneiras moleculares. Elas são capazes de adsorver seletivamente moléculas externas a depender do diâmetro de seus poros comparados às dimensões das moléculas. Essa exclusão por tamanho ficou conhecida por seletividade de forma, e ela pode ser classificada em três tipos (Figura 6): seletividade de reagente, de produto e de estado de transição.⁵

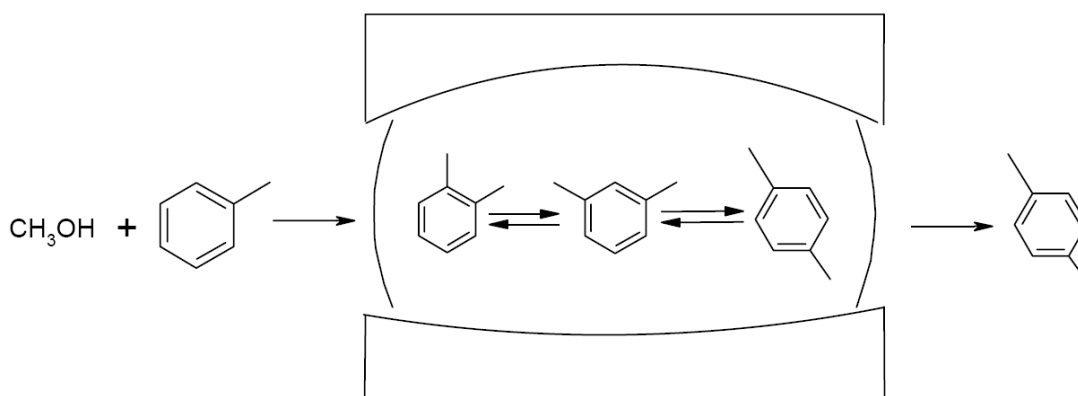
No primeiro caso, pode-se imaginar a situação da Figura 3, com uma molécula ramificada (o reagente) tentando entrar na estrutura da zeólita e sendo barrada. Isso ocorre devido a um impedimento geométrico, pois a dimensão do reagente é maior que o diâmetro do poro. No segundo caso, seletividade de produto, a molécula inicial (reagente) consegue passar pelos canais da zeólita, reage dentro das cavidades, mas, devido às diferentes formas que seus produtos podem adquirir, apenas um deles consegue sair pelos poros. Por fim, na seletividade de estado de transição, as moléculas

reagentes, que poderiam reagir e formar dois ou mais estados de transição, são limitadas com o espaço das cavidades onde a reação ocorre. Dessa forma, uma determinada geometria é favorecida.^{2,5}

Seletividade de reagente:



Seletividade de produto:



Seletividade do estado de transição:

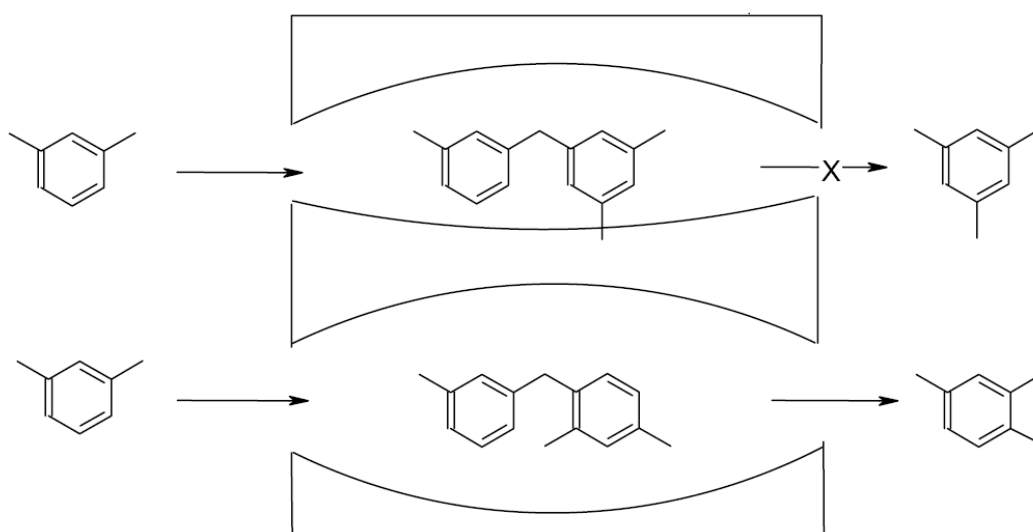


Figura 6. Os tipos de seletividade de forma encontrados nas peneiras moleculares.⁵

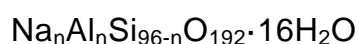
Além da porosidade existente nas zeólitas, outra questão é de extrema relevância: a presença de átomos de alumínio e os efeitos que ela proporciona.

Cada AlO_4^- na estrutura é responsável por criar uma carga negativa, que é contrabalanceada por cátions (cátions de compensação, facilmente trocáveis e que se movimentam livremente pelos canais da zeólita). A razão Si/Al é a forma mais utilizada para representar a quantidade de alumínio na rede e afeta diretamente a distribuição de cargas negativas, a capacidade de troca iônica, a quantidade e força de sítios ácidos, estabilidade térmica, hidrofobicidade e, até mesmo, as dimensões da cela unitária.⁷ Mais adiante, neste trabalho, tais efeitos causados pela presença dos átomos de alumínio na rede (e fora da rede) zeolítica serão melhor detalhados.

Neste trabalho, três zeólitas foram foco de estudo: ZSM-5, mordenita e Y. As zeólitas mordenita e Y fazem parte da geração de materiais com baixa razão Si/Al e, conseqüentemente, alta capacidade de troca iônica. Devido à polarizabilidade das frequentes ligações Si-O-Al, elas possuem um alto efeito higroscópico, sendo, por isso, muito usadas como dessecantes. Já a zeólita ZSM-5 pertence a uma segunda geração de zeólitas, cuja característica marcante é o alto teor de silício. Por isso, ela é efetiva para adsorver moléculas orgânicas, mesmo em baixas concentrações, alta umidade e elevadas temperaturas.⁷ A seguir, uma descrição mais aprofundada das estruturas das zeólitas ZSM-5, mordenita e Y é apresentada.

1.2.1. Zeólita ZSM-5

A ZSM-5 faz parte da família pentasil (MFI, de “*Mobil-five*”), cuja característica marcante é o alto teor de silício (as razões Si/Al podem ir de 15 até infinito). Pertence aos grupos C_5-T_1 e $Pnma$ e, quando sódicas, possuem a seguinte fórmula para a célula unitária:^{1,7}



A unidade básica de formação da ZSM-5 é constituída por 8 anéis, formados por 5 tetraedros. A associação dessas unidades forma cadeias, e a união destas gera lâminas (ver Figura 7). A combinação dessas lâminas, sempre de forma que uma esteja relacionada à outra pelo centro de inversão, gera a estrutura tridimensional de simetria ortorrômbica da ZSM-5, mostrada na Figura 8.¹ Entretanto já foi relatado que, quando essa zeólita é

submetida a tratamentos térmicos para calcinação, ocorre a transição da simetria ortorrômbica para a monoclínica.⁷

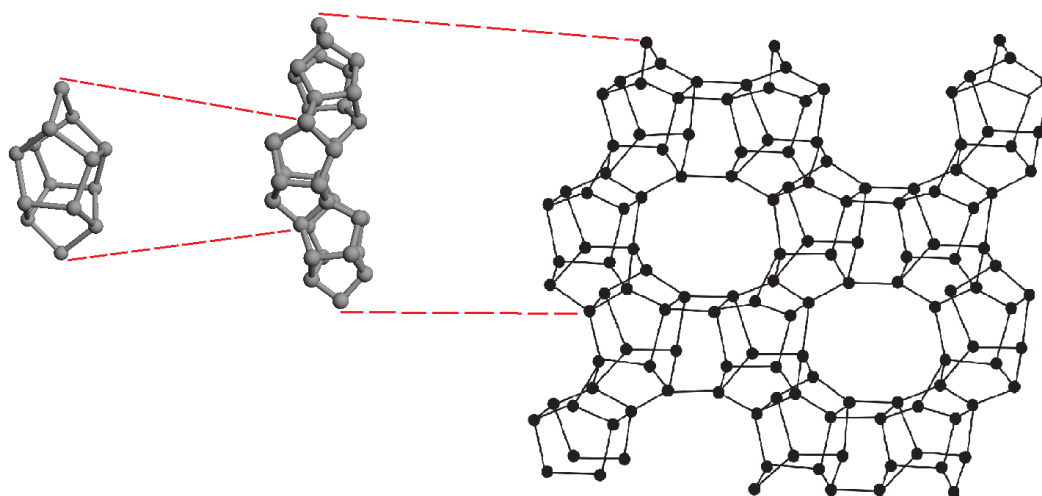


Figura 7. Unidades de construção básica da zeólita ZSM-5.¹

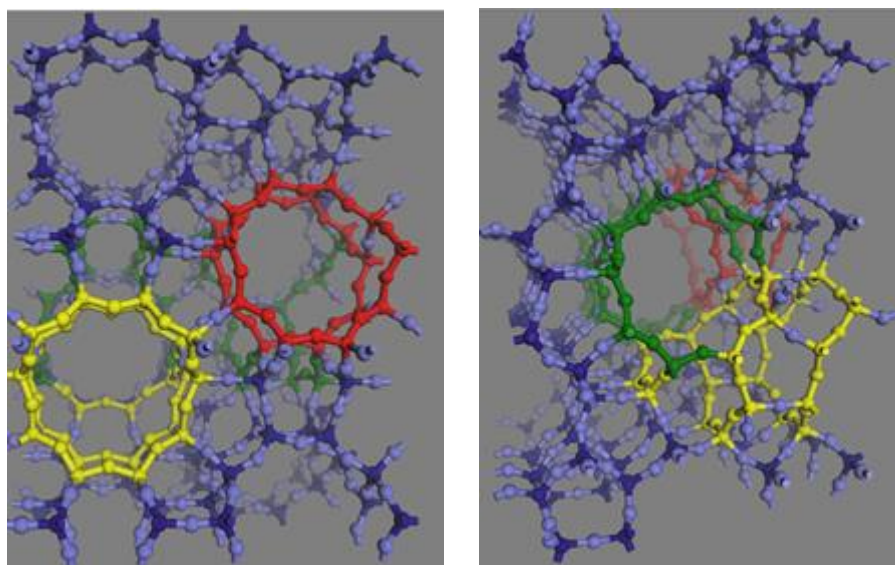


Figura 8. Estrutura final da ZSM-5 mostrando, à esquerda, os canais vistos do eixo x e, à direita, o canal visto do eixo y.¹⁸

Essa estrutura final possui um sistema de canais elípticos entrecruzados, sendo um retilíneo, paralelo à vista [100] e com poros de dimensões de 5,1 x 5,5 Å, e outro sinusoidal (vista [010]), com dimensões de 5,3 x 5,6 Å (Figura 9). As cavidades formadas pela junção desses canais medem cerca de 9 Å. Os canais são acessíveis por aberturas formadas por anéis de 10 átomos de oxigênio (medindo 6 Å). A depender da razão Si/Al,

a ZSM-5 pode apresentar os seguintes parâmetros de cela: $a = 20,10 - 20,07$, $b = 19,90 - 19,86$, $c = 13,40 - 13,36$.¹⁸

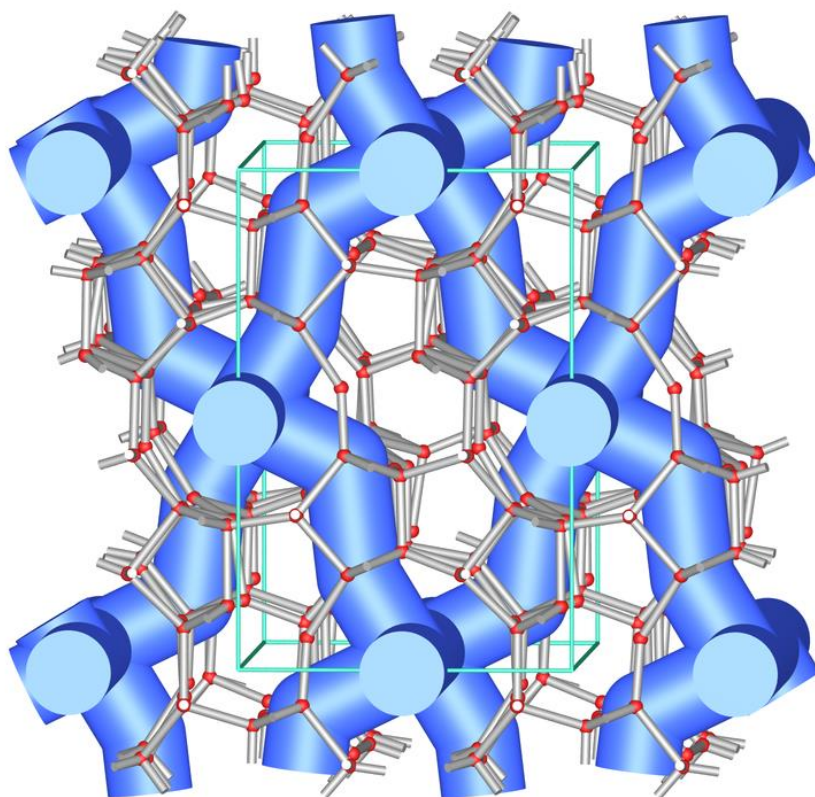


Figura 9. Sistema de canais entrecruzados da ZSM-5.¹⁹

1.2.2. Zeólita Mordenita

A mordenita possui razão Si/Al maior ou igual a 5, valor que reflete em sua resistência a tratamentos térmicos e químicos. De geometria ortorrômbica, pertence ao grupo espacial $Cmcm$ e possui unidades básicas formadas por anéis de 5 tetraedros (Figura 10a), ligados entre si por anéis de 4 tetraedros (Figura 10b). A partir de então, os arranjos se repetem até formarem cadeias (Figura 10c), que se unem para formar lâminas características da zeólita com 4 diferentes tipos de tetraedros cristalograficamente não equivalentes, T1, T2, T3 e T4 (Figura 10d). Cerca de 66,7% dos tetraedros constituintes da célula unitária (total de 48) são distribuídos igualmente para T1 e T2; os 33,3% restantes são igualmente divididos em T3 e T4.^{1,7,20}

A combinação das lâminas gera a estrutura mostrada na Figura 11, com canais de abertura elíptica bidimensionais (se propagam em duas direções) que se interceptam entre si:⁷

- Na direção [001] existem: um canal reto, cuja abertura é formada por um anel de 12 átomos de oxigênio com dimensões de 6,5 x 7,0 Å; e um segundo canal com poros de 8 átomos de oxigênio (dimensões de 2,6 x 5,7 Å);
- Na direção [010], são identificados canais com poros de 8 átomos de oxigênio com dimensões de 3,4 x 4,8 Å.

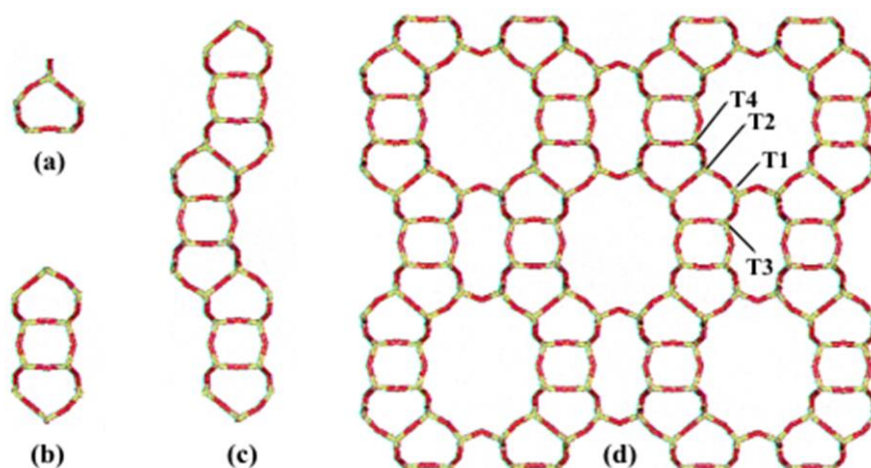


Figura 10. Esquema de construção para a zeólita mordenita.²⁰

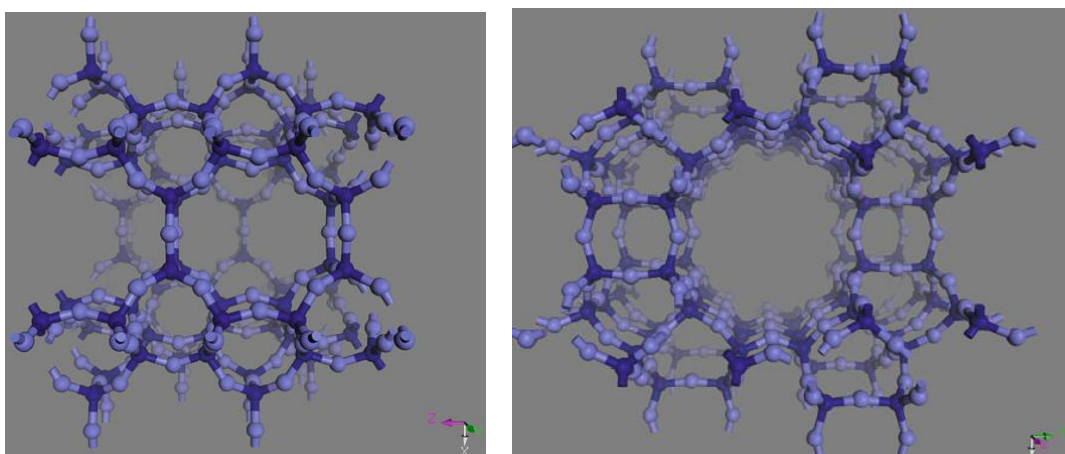
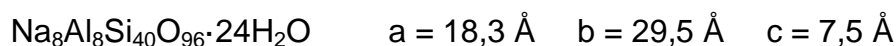


Figura 11. Representação da mordenita vista do eixo y (esquerda) mostrando o anel de 8 membros. À direita, vista do eixo z, ilustrando o anel de 12 membros. Os átomos escuros representam átomos de alumínio ou silício e os claros representam o oxigênio.¹⁸

Dessa forma, a zeólita proporciona a difusão de moléculas pequenas, como N₂ e O₂, bidimensionalmente ao longo de sua estrutura. Já moléculas maiores podem se difundir apenas unidimensionalmente, o que representa uma desvantagem em termos catalíticos uma vez que ela pode ser mais facilmente desativada. A fórmula para célula unitária da mordenita sódica completamente hidratada é apresentada a seguir, onde a, b e c são os parâmetros da célula unitária:¹



1.2.3. Zeólita Y

A zeólita Y (ou Linde Y) e a X (ou Linde X) possuem uma estrutura cristalina idêntica, diferenciando-se somente pela razão Si/Al intrarreticular (maior que 2,5 para a Y e em torno de 1 a 1,5 para a X). Pertencem à simetria espacial Fd3m com sistema cúbico de face centrada e, quando sódicas e hidratadas, possuem parâmetros de célula entre 25 e 24,2 dependendo da razão Si/Al. Possuem 192 tetraedros por célula unitária e, da mesma forma que a zeólita A, têm a cavidade sodalita (ou β) como unidade construtora básica. Mas nas zeólitas X e Y essas caixas sodalita são unidas através de suas faces hexagonais por meio de anéis duplos de seis membros (prismas hexagonais), com diâmetro de 2,2 Å. Já a zeólita A tem as unidades sodalita ligadas por anéis de 4 membros.^{1,7}

A união dessas caixas sodalitas pelos anéis hexagonais forma um poliedro com a chamada supercavidade α, com diâmetro interno de 12,4 Å e com aberturas formadas por anéis de 12 membros de oxigênio (7,4 Å). A Figura 12 mostra, de forma esquematizada, o diâmetro das aberturas e das cavidades. A combinação das caixas sodalitas com as supercavidades α forma a estrutura final da zeólita Y (Figura 13) com a fórmula geral (NH₄)₅₈Al₅₈Si₁₃₄O₃₈₄·240H₂O.^{1,7,17}

Como a estrutura possui uma variedade de locais de acesso de diferentes diâmetros, foram determinadas por difração de raios X (DRX) quatro posições diferentes em que os cátions de compensação podem ser encontrados, conforme a Figura 14. A posição I, onde o cátion está no

centro do prisma hexagonal, está presente em 16 sítios de uma cela unitária; a posição I', dentro da caixa sodalita, mas cercado a base do prisma hexagonal, é encontrada em 32 sítios por cela; a posição II, no mesmo eixo de I e I', mas dentro da supercavidade α , também tem 32 sítios por cela; e, por fim, a posição II', simétrica aos precedentes, mas mais distante das faces hexagonais da caixa sodalita, também com 32 sítios por cela.¹

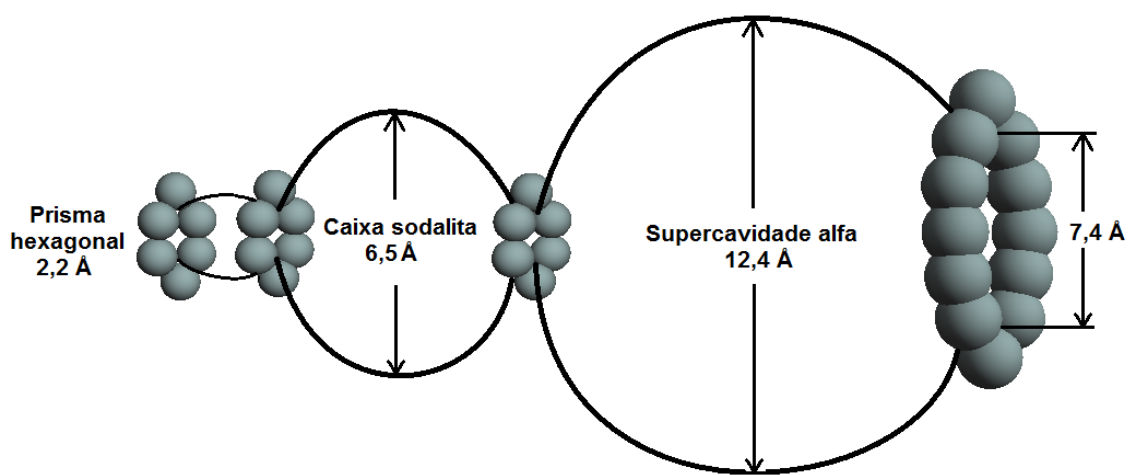


Figura 12. Esquematização das diferentes cavidades encontradas nas zeólitas X ou Y e das aberturas que dão acesso a essas cavidades. Com 2,2 Å, a abertura que dá acesso ao prisma hexagonal; com 6,5 Å, a caixa sodalita; com 12,4 Å, a supercavidade α ; e com 7,5 Å, a abertura que dá acesso à supercavidade α .^{1,7,21}

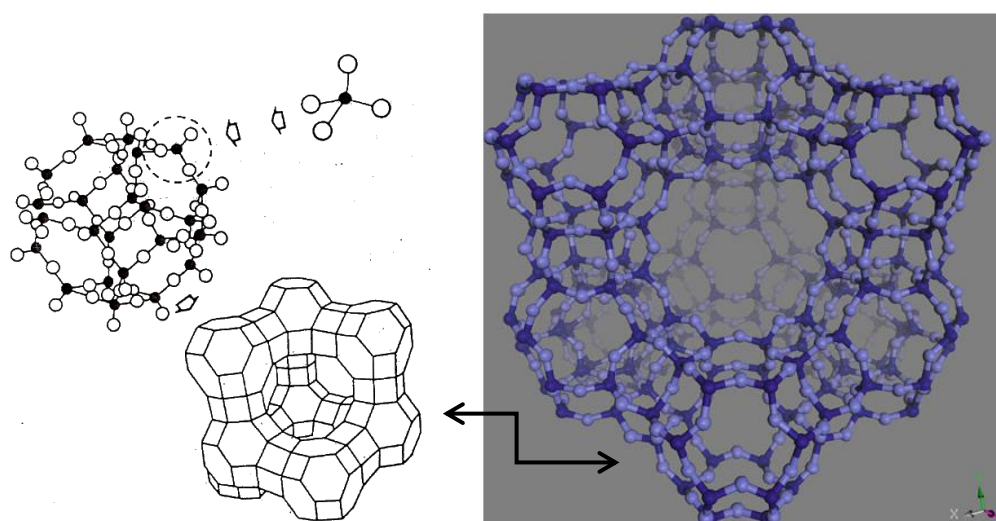


Figura 13. À esquerda, um esquema mostrando a formação da caixa sodalita a partir de unidades tetraédricas. A estrutura final das zeólita Y (mostrada à direita) é o resultado da combinação de unidades sodalita com prismas hexagonais.^{5,18,21}

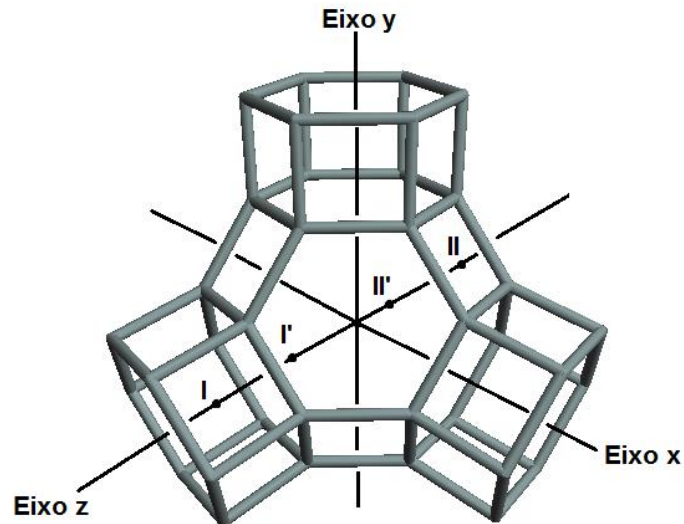


Figura 14. Posições possíveis para os cátions de compensação ocuparem dentro e nas proximidades da caixa sodalita e dos prismas hexagonais.¹

1.3. Centros Ativos de Materiais Zeolíticos

Devido à grande variedade de zeólitas com as mais diferentes composições, elas podem ser usadas como catalisadores ácidos, básicos, ácido-básicos, redox ou bifuncionais. No entanto, na maioria das aplicações as zeólitas são utilizadas como catalisadores ácidos ou bifuncionais.⁴ Neste trabalho, o foco foi mantido na catálise ácida, considerando a grande quantidade de sólidos ácidos que são utilizados em processos comerciais e em plantas piloto.^{5,14}

As zeólitas, quando comparadas a um ácido como o sulfúrico (H_2SO_4), apresentam a enorme vantagem de serem facilmente armazenadas, transportadas e manuseadas, já que a acidez desses materiais é interna. Além disso, algumas zeólitas podem ainda apresentar uma acidez 10 milhões de vezes superior ao ácido sulfúrico concentrado.^{5,22} Essas qualidades somadas fazem das zeólitas, materiais alvo de vários estudos.

1.3.1. Sítios Ácidos

De acordo com Corma,¹⁴ a acidez de um material é definida de forma relativa à base utilizada na interação ácido/base. Então, na definição da acidez de Brønsted, o sólido ácido deve ser capaz de doar, ou ao menos transferir parcialmente, um próton, que se associa à superfície do ânion. Já na acidez de Lewis, o sólido ácido deve ser capaz de aceitar um par de elétrons, formando assim uma ligação coordenada com a base de Lewis (diferentemente de uma reação oxidação-redução em que ocorre uma transferência completa de elétrons).¹⁴

Uma maneira de se entender o porquê da ocorrência de acidez em zeólitas é imaginar uma estrutura zeolítica contendo tetraedros TO_4 , com T sendo somente silício. Nesse caso, o material seria neutro e nenhuma acidez seria encontrada. Ao substituir isomorficamente átomos de Si^{4+} por átomos de alumínio Al^{3+} , uma carga negativa residual é formada. Para compensar essa carga, um próton se liga ao oxigênio vizinho a um silício e a um alumínio, formando o chamado grupo hidroxila, responsável pela acidez de Brønsted.¹⁴ A Figura 15 mostra a formação de sítios de Brønsted a partir de uma zeólita sódica.

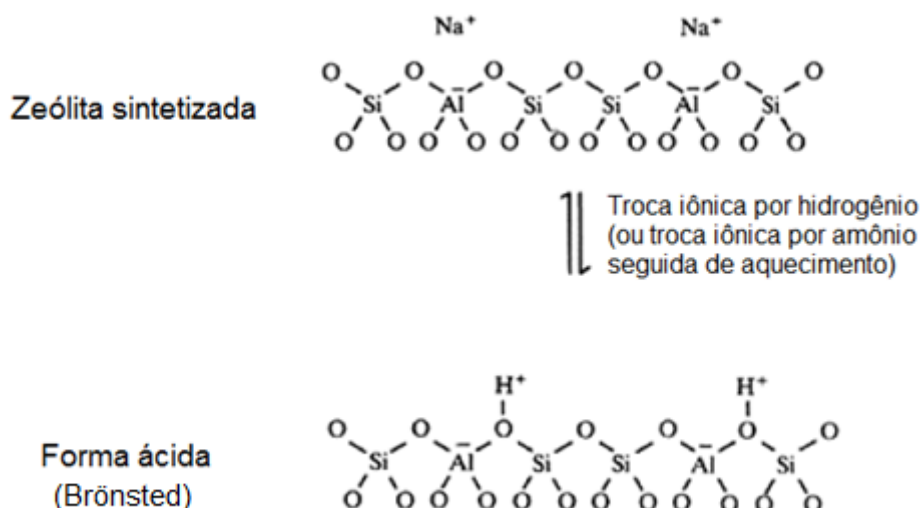
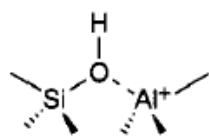
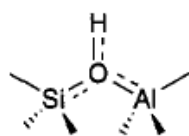


Figura 15. Esquema de formação dos sítios ácidos de Brønsted.¹⁰

A primeira proposta de estrutura para as hidroxilas em ponte era baseada na explicação de sítios ácidos fortes dos aluminossilicatos amorfos (dessa forma, o oxigênio não estaria ligado efetivamente ao alumínio). Posteriormente, outra proposta foi criada considerando que tanto o silício quanto o alumínio estão quimicamente ligados ao oxigênio, de forma que essas ligações Si-O e Al-O podem ser consideradas equivalentes do ponto de vista global da estrutura.¹⁴



1ª proposta



2ª proposta

Quando a segunda proposta foi criada, tornou-se possível explicar a maior acidez das zeólitas quando comparadas aos aluminossilicatos amorfos. Para tanto, as Leis de Gutmann precisam ser levadas em consideração.¹⁴ São elas:

1ª. O comprimento da ligação mais próxima ao sítio em que a interação doador-receptor ocorre aumenta quanto maior for a força desta interação.

2ª. O comprimento da ligação aumenta com o aumento do seu caráter iônico.

3ª. O comprimento da ligação formada em um sítio de coordenação aumenta quando o número de coordenação aumenta.

Então, a coordenação do oxigênio com o alumínio aumentará o comprimento da ligação OH (de acordo com a 3ª Lei de Gutmann) e, conseqüentemente, haverá uma maior força ácida no sítio. Da mesma forma, o aumento da eletronegatividade na vizinhança da hidroxila induz uma transferência de densidade eletrônica do hidrogênio para o oxigênio (do menos para o mais eletronegativo), aumentando o caráter iônico da ligação e, pela 2ª Lei de Gutmann, tornando o comprimento da ligação maior e intensificando a acidez.¹⁴

No entanto, de forma similar aos aluminossilicatos amorfos, as zeólitas tendem a aumentar a força ácida com o aumento da razão Si/Al.²³ Por esse motivo, muitos estudos sobre processos de desaluminização (retirada de alumínio da rede) têm sido realizados e foram tratados mais a frente nesta dissertação.

Para obter um material com o maior número possível de centros ácidos, é preciso partir de uma zeólita com alto teor de alumínio, pois o número máximo de sítios protônicos será igual ao número de átomos de Al na rede. Como já foi explicado, a regra de Lowenstein proíbe a existência de átomos de alumínio adjacentes (Al-O-Al) e, por isso, o número máximo de centros protônicos é obtido com uma razão Si/Al = 1. Mas uma zeólita com um teor de alumínio tão alto não pode ser puramente protônica devido a troca iônica incompleta, desidroxilação e desaluminização, que pode ocorrer durante a ativação do material a altas temperaturas.^{4,15}

Entretanto é importante frisar a relação entre a quantidade de sítios ácidos de zeólitas puramente protônicas e a força ácida exercida por esses centros. Um átomo de alumínio possui menor eletronegatividade que um átomo de silício e, por isso, o oxigênio ligado ao Al tem uma maior carga negativa, o que aumenta a interação OH e reduz a força ácida. Ou seja, quanto maior a quantidade de alumínio presente na rede zeolítica menor será a força ácida desses centros.²⁴

Um exemplo prático é o da zeólita faujasita (H-FAU) com razões de Si/Al crescentes (ou seja, diminuição de átomos de alumínio e, conseqüentemente, menos sítios ácidos de Brønsted). Nesse caso, observa-se um aumento da carga parcial do hidrogênio dos grupos hidroxila. Isso acontece porque, quando há menos alumínio na rede, ocorre uma maior transferência de densidade eletrônica negativa do átomo de oxigênio para o de silício e, da mesma maneira, do hidrogênio para o oxigênio. Dessa forma, o caráter iônico da ligação OH aumenta, intensificando, por sua vez, a força ácida desse sítio. Então, para zeólitas puramente protonadas quanto mais isolados os átomos de alumínio estejam uns dos outros, mais ácidos serão esses sítios.⁴

A força ácida também depende do ângulo da ligação (T-O-T): quanto maior for essa angulação, mais ácidos são esses centros. A Tabela 3 mostra a variação desses ângulos para as zeólitas MOR, FAU e MFI protonadas. Como

a mordenita apresenta uma elevada angulação dessas ligações, sua força ácida é maior, explicando o fato de ser mais ativa para algumas reações, como isomerização de alcanos leves, do que a faujasita.⁴

Tabela 3. Ângulos da ligação T-O-T para as zeólitas H-MOR, H-FAU e H-MFI.⁴

Zeólita	Ângulo T-O-T
H-MOR	143 – 180°
H-FAU	138 – 147°
H-MFI	133 – 177°

Essas relações de força ácida com razão Si/Al e angulação T-O-T são válidas somente para zeólitas puramente protônicas, diferentes das zeólitas comerciais. Estas, por sua vez, mostram comportamentos anômalos, como na H-FAU comercial com alto teor de alumínio, mas com uma atividade bastante elevada. Isso acontece devido a interação (efeito de polarização) entre centros protônicos e espécies catiônicas extra-rede, que são conhecidas como sítios ácidos de Lewis.^{4,14}

Essas espécies podem ser formadas devido à desaluminização do material quando submetido a processos de ativação mediante tratamento térmico. Nesse caso, são conhecidas como espécies EFAL (alumínio fora da rede, do inglês “*Extra Framework Aluminium*”) e podem assumir diferentes formas, como Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, AlO^+ , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{AlO}(\text{OH})$ e $\text{Al}(\text{OH})_3$. Esses sítios de Lewis podem exercer um efeito indutivo sobre os sítios protônicos (de Brönsted), aumentando, assim, a força ácida desses sítios e melhorando a atividade do material.^{4,24,25}

No entanto, devido a natureza e estrutura variáveis, o comportamento de cada uma das espécies EFAL pode variar de forma significativa, sendo possível tanto aumentar como diminuir a atividade do catalisador mediante uma determinada reação.⁴ Então, fica claro como os procedimentos de tratamento pós-síntese podem interferir no potencial catalítico do sólido, uma vez que definem tanto a quantidade quanto o tipo de espécies EFAL geradas.¹⁴ A seguir foi abordado o tema “Modificação de Zeólitas” com foco em um dos tratamentos pós-síntese que mais vem sendo estudado como forma de otimizar a estrutura zeolítica: a desaluminização.

1.4. Modificações Estruturais

Como já mencionado, a razão Si/Al da rede de uma zeólita influencia diretamente no caráter hidrofílico/hidrofóbico e na quantidade e força de sítios ácidos. Por isso, muitos estudos sobre técnicas de modificação de zeólitas estão sendo realizados com a finalidade de ajustar suas propriedades físicas e químicas para uma reação específica. Tais modificações podem ser feitas tanto em processos de síntese ou de pós-síntese.^{25,26}

Dentre as técnicas de tratamento pós-síntese podem ser citadas a troca iônica (que pode melhorar não só a atividade como a estabilidade do material) e a desaluminização (que consiste na remoção total ou parcial de átomos de alumínio da rede zeolítica sem afetar consideravelmente a estrutura microporosa do sólido).^{1,27} Reconhecidas pela elevada resistência térmica e pela seletividade, as zeólitas desaluminizadas têm sido largamente utilizadas como catalisadores ou suportes catalíticos para reações de interesse industrial (como craqueamento, hidrocraqueamento e isomerização).²⁸

A técnica de desaluminização como modificação de zeólitas foi primeiramente descrita por Barrer e Makki, na década de 1960, depois que observaram o aumento da razão Si/Al da clinoptilita após tratamento ácido. Com o tempo, foi visto que esses materiais, que passavam por processos de retirada de átomos de alumínio da rede (ou que tiveram a razão Si/Al aumentada), possuíam maior resistência a posteriores tratamentos térmicos e hidrotérmicos.²⁵ Os processos de desaluminização podem ser divididos em dois tipos:¹

- a) Desaluminização por troca: os átomos de alumínio retirados da rede zeolítica são substituídos por átomos de silício provenientes de um agente externo, como o tetracloreto de silício, SiCl_4 , ou o hexafluorsilicato de amônio (HFSA), $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. Esse método, a princípio, mantém a estrutura e cristalinidade do material intactas;

b) Desaluminização por remoção: o alumínio retirado não é substituído por nenhum outro átomo de agente externo, resultando na formação de vacâncias na estrutura com possível perda de cristalinidade (a Figura 16 mostra a formação de grupos silanóis na rede zeolítica após a retirada de um átomo de alumínio via tratamento ácido). No entanto esses espaços vazios podem ser preenchidos por átomos de silício extra-rede (cuja origem não é bem conhecida), levando a uma recristalização simultânea à desaluminização.

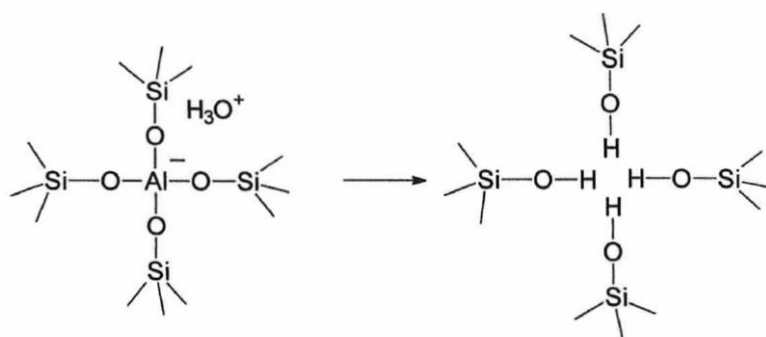


Figura 16. Formação de 4 grupos silanol após desaluminização por remoção de átomo de alumínio em uma zeólita.²³

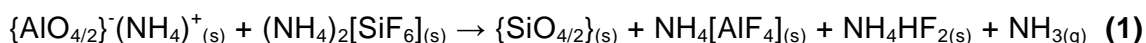
O presente trabalho fez uso da desaluminização por substituição isomórfica de alumínio por silício, cuja fonte escolhida foi o HFSA. Esse método foi primeiramente utilizado por Skeels e Breck para desaluminização de zeólitas em solução aquosa. O princípio dessa técnica é a trifuncionalidade do HFSA: ele deve extrair o alumínio da rede; fornecer ligantes para o átomo de alumínio, de maneira que um complexo solúvel seja formado; e, finalmente, ser uma fonte de átomos de silício que preencha as vacâncias formadas pela retirada de alumínio.²⁹

O HFSA é considerado um agente externo para desaluminização moderada que gera amostras praticamente livres de espécies EFAL, o que é bastante desejável uma vez que os poros ficam, assim, desobstruídos, deixando os sítios ativos acessíveis.³⁰ Então, é possível encontrar vários artigos da literatura fazendo uso da desaluminização com HFSA em solução aquosa.^{28,30-32}

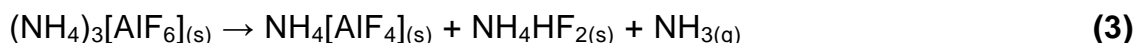
No entanto algumas limitações surgem nesse método, como a dificuldade em controlar o grau de desaluminização e a sensibilidade da cristalinidade do material resultante frente à acidez formada pela hidrólise do agente desaluminizante. A reação também inclui variados parâmetros a serem controlados, o que dificulta ainda mais a sua reprodutibilidade.²⁹

Então, em 1994, uma nova técnica foi desenvolvida em que a desaluminização era feita com o HFSA em sua forma cristalina. Ou seja, nesse método o agente desaluminizante é misturado com a zeólita, ambos em estado sólido. A mistura é então submetida a tratamento térmico (temperaturas abaixo de 100°C, para favorecer a atuação do HFSA) e, posteriormente, lavada.^{29,33} O uso de temperatura elevada é importante para que haja energia necessária para a extração do alumínio e para a inserção do silício (lembrando que essas etapas não têm necessariamente a mesma energia de ativação). A lavagem do processo não deve ser subestimada. Ela é de real importância para que não fiquem impurezas que possam eventualmente prejudicar a caracterização das amostras finais.³⁴

A reação envolvida na desaluminização de estado sólido pode ser representada pela reação (1), onde $\{\text{AlO}_{4/2}\}^-$ e $\{\text{SiO}_{4/2}\}$ são as unidades tetraédricas da zeólita. Os compostos $\text{NH}_4[\text{AlF}_4]$ e NH_4HF_2 são solúveis em água, podendo ser removidos no processo de lavagem.



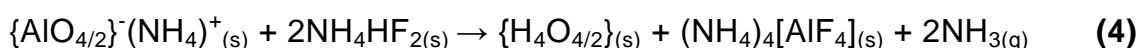
Esta reação pode ser dividida em duas etapas: a primeira é a reação principal (2), que deve entrar em equilíbrio para que a segunda (3) ocorra. Esta, por sua vez, gera subprodutos que podem levar à ocorrência de reações secundárias dependendo das condições utilizadas.^{21,35}



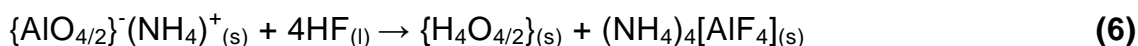
Um fator importante na reação (3) é o controle de saída da amônia. Pál-Borbély e Beyer ressaltam que uma remoção forçada de amônia pode provocar uma desaluminização sem troca efetiva de átomos de alumínio

pelo silício (formando sílica amorfa) ou então a remoção de silício e/ou alumínio que reagem, em sequência, com $(\text{NH}_4)_3[\text{AlF}_6]_{(s)}$ e $\text{NH}_4\text{HF}_{2(s)}$. Por esse motivo, a condição ótima para o experimento seria o uso de um sistema fechado, mas não de forma hermética para que, dessa forma, o excesso de amônia possa sair do sistema.³⁵

Outro fator que pode acabar provocando outras reações secundárias é a presença de água na estrutura zeolítica. Nesse caso, o NH_4HF_2 pode atacar o alumínio coordenado tetraedricamente, de acordo com a reação (4), onde $\{\text{H}_4\text{O}_{4/2}\}$ se refere a grupos hidroxila, $\equiv\text{Si}-\text{OH}$, conectados via oxigênio a mais três átomos de silícios da estrutura, podendo ser também representados por $\text{Si}(3\text{Si},1\text{OH})$.^{29,35}



Ainda na presença de água, o complexo $(\text{NH}_4)_4[\text{AlF}_4]$ pode sofrer hidrólise, como mostrado em (5), formando o HF, que, em seguida, na reação (6), ataca o alumínio da rede zeolítica.²⁹



Fica claro, então, que o controle dos mais variados parâmetros, como temperatura e tempo de desaluminização,³⁴ presença de água na estrutura,²⁹ controle da saída de amônia³⁵ e quantidade de agente desaluminizante,³⁴ é vital para o desenvolvimento de um produto final de qualidade para ser utilizado em uma determinada reação.

1.5. Desidratação de Álcoois

A desidratação catalítica de álcoois é um dos processos alcoolquímicos que vem sendo muito estudado, dada a grande relevância de seus produtos para a indústria petroquímica. Etileno, propileno e isobutileno estão entre as

substâncias de destaque formadas com a desidratação de álcoois (etanol, propanol e terc-butanol, respectivamente) e muito utilizadas na produção de plásticos, tintas acrílicas, fibras, borrachas, entre outros.^{36,37}

O etileno (ou eteno) é a principal matéria-prima do polietileno e do cloreto de polivinila (PVC). Também pode ser obtido através do craqueamento da nafta em forno de pirólise ou a partir do etano proveniente do gás natural. No entanto o etileno obtido pela desidratação de etanol pode ser utilizado para a produção do polietileno verde, que recebe esse nome devido a sua capacidade de fixar até 2,5 toneladas de CO₂ atmosférico para cada tonelada produzida.³⁷

Já a desidratação de metanol forma o dimetil éter (DME), que tem recebido uma atenção extra devido ao seu elevado potencial para substituir o diesel, apresentando baixo índice de emissão de particulados (fuligem) e NO_x. Além disso, o DME possui características semelhantes ao GLP (gás liquefeito de petróleo), podendo ser estocado e transportado com tecnologias já bem conhecidas. Atualmente, sua principal aplicação é em aerossóis, mas por um longo período seu único uso industrial foi a fabricação do dimetil sulfato (DMS).^{38,39}

O processo usualmente utilizado para formação desses produtos é o craqueamento a altas temperaturas (de 600 a 1000 °C). A reação de desidratação com catalisadores torna as condições do processo mais brandas e, por isso, mais viáveis.⁴⁰ Por exemplo, o ácido sulfúrico é capaz de fazer a conversão de etanol em eteno em temperaturas em torno de 170 °C.⁴¹ No entanto, este é um catalisador homogêneo que, apesar de bons valores de conversão, produz grandes quantidades de substâncias tóxicas durante o processo. As zeólitas, como catalisadores heterogêneos, além de serem facilmente manuseadas e ambientalmente amigáveis, podem ser recuperadas com tratamentos simples para então serem reutilizadas.⁴²

No presente trabalho, o estudo da reação de desidratação foi realizado com metanol, etanol, propanol e t-butanol. Dessa forma, foi possível estudar os efeitos negativos causados pelas dimensões da molécula reagente (com o aumento da cadeia do álcool) nos valores de conversão, estabelecendo a relação entre tamanho de poro do catalisador zeolítico e difusão do reagente.

Objetivos do Trabalho

Neste trabalho, três tipos de zeólitas, ZSM-5, MOR e Y, foram submetidas à desaluminização em reação de estado sólido para retirada de 5, 10, 15 ou 20% de alumínio da rede zeolítica. Esse processo foi realizado com a finalidade de aumentar a força ácida dos materiais por meio da diminuição da quantidade e da proximidade dos átomos de alumínio da rede. Também foram variadas as temperaturas em que esse processo era realizado para a zeólita ZSM-5, começando de 60 °C até 180 °C (variando de 20 em 20 °C), totalizando 39 amostras.

Em seguida as amostras foram caracterizadas textural e estruturalmente, e também foram obtidas informações sobre suas propriedades ácidas para que, dessa forma, fosse possível compreender a resistência de cada um dos materiais à processos termoquímicos e as modificações que ocorreram de fato. As técnicas utilizadas foram: difração de raios X (DRX), infravermelho (FT-IR), análise textural via adsorção física de N₂ gasoso, ressonância magnética nuclear de estado sólido (MAS RMN) de ²⁹Si e ²⁷Al, fluorescência de raios X (EDX/FRX), adsorção gasosa de piridina, análise termogravimétrica (TG/DTG/DTA) e análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN).

Posteriormente, os materiais foram testados na reação de desidratação de quatro tipos de álcool diferentes (metanol, etanol, propanol e terc-butanol), utilizando um reator pulsado acoplado a um CG/FID. Por meio da integração dos picos ilustrados nos cromatogramas foi possível obter valores de conversão e atividade para que, assim, fosse estudado o comportamento cinético de cada material frente as reações com álcoois de diferentes tamanhos.

Capítulo 2

Experimental

2. METODOLOGIA

2.1. Materiais Utilizados

- Zeólita ZSM-5 (CBV5524G) da Zeolyst International com as seguintes características:
 - Cátion de compensação: NH_4^+ ;
 - Razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (molar): 50;
 - Porcentagem de Na_2O (% massa): 0,05;
 - Área superficial (m^2/g): 425.
- Zeólita Mordenita (CBV 10A) da Zeolyst International com as características a seguir:
 - Cátion de compensação: Na^+ ;
 - Razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (molar): 13;
 - Porcentagem de Na_2O (% massa): 6,5;
 - Área superficial (m^2/g): 425.
- Zeólita Y (CBV 300) da Zeolyst International:
 - Cátion de compensação: NH_4^+ ;
 - Razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (molar): 5,1;
 - Porcentagem de Na_2O (% massa): 2,8;
 - Área superficial (m^2/g): 925.
- Hexafluorsilicato de amônio, $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, da Aldrich Chemical Company Inc. (pureza de 98%);
- Água destilada (pH 6,4);
- Nitrato de prata, AgNO_3 , da Fluka (pureza $\geq 99,5\%$);
- Piridina, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, da Aldrich Chemical Co. (pureza $> 99\%$);
- Brometo de potássio, KBr , da Merck (pureza $\geq 99,5\%$);
- Ácido Bórico, H_3BO_3 , da Vetec (pureza $\geq 99,5\%$);
- Metanol P. A. ACS da Vetec Química Fina (pureza 99,8%);
- Etanol P. A. ACS da Vetec Química Fina (pureza 99,8%);
- Propanol da Sigma Aldrich (pureza $\geq 99,8\%$);
- Terc-Butanol P. A. da Vetec (pureza 99%);

- Ar sintético (ar comprimido) 5.0, fid, da White Martins (pureza = 99,999%);
- Hélio comprimido 5.0, analítico, da White Martins (pureza = 99,999%);
- Nitrogênio comprimido 5.0, analítico, da White Martins (pureza = 99,999%);
- Hidrogênio comprimido 5.0, analítico, da White Martins (pureza = 99,999%);
- Oxigênio comprimido 6.0 da White Martins (pureza = 99,9999%).

2.2. Preparação de Catalisadores

2.2.1. Troca Iônica

Antes de realizar a desaluminização, a zeólita mordenita sódica foi submetida a uma troca iônica com NH_4Cl de forma a substituir os cátions Na^+ por amônio NH_4^+ . Para tanto, foi preparada uma solução 1 mol/L de NH_4Cl , utilizando a proporção de 0,04 g de zeólita para cada 1 mL de solução.²⁰ Esse sistema foi mantido em agitação constante por 24 h, tempo depois do qual foi realizada a troca da solução por decantação. Esse processo foi repetido mais duas vezes e a amostra resultante foi filtrada e lavada com água destilada até que não fossem mais detectados íons cloreto na solução com uma solução 0,1 mol/L de nitrato de prata (Teste de Cloreto). A efetividade da troca iônica foi determinada pela análise do teor de Na por fluorescência de raios X.

2.2.2. Desaluminização

As zeólitas ZSM-5 (CBV5524G da Zeolyst, amoniacal), MOR (CBV10A da Zeolyst, amoniacal após a troca iônica) e Y (CBV300 da Zeolyst, amoniacal) e foram submetidas à desaluminização em reação de estado sólido com o agente desaluminizante hexafluorsilicato de amônio, $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, na temperatura de 80 °C e em diferentes porcentagens de desaluminização (5, 10, 15 e 20%). Para tanto, cada zeólita, para cada uma das porcentagens de

desaluminização, foi submetida ao seguinte procedimento: os sólidos (zeólita e agente desaluminizante) foram pesados (de acordo com os cálculos mostrados mais adiante) e macerados em gral e pistilo para, depois, serem depositados em uma placa de petri. Esta, por sua vez, foi colocada em um forno a vácuo na temperatura de 80 °C por 2 h. Ao fim desse tempo, a zeólita foi lavada com aproximadamente 1 L de água a 80 °C, utilizando um filtro de microfibras de vidro (GF/F 125 mm \varnothing 25 Circles da Whatman™), e, depois, seca em estufa a 120 °C.

Ainda foi realizado um estudo mais extenso com a zeólita ZSM-5 alternando as temperaturas de desaluminização (foram elas: 80, 100, 120, 140, 160 e 180 °C), seguindo o mesmo procedimento anterior. Todas essas modificações foram realizadas tentando manter as mesmas condições experimentais do estudo prévio de desaluminização da zeólita Y, realizado por Borges em 2011.²¹ Dessa forma, foi possível analisar a variação das características dos materiais a medida que as condições do procedimento se tornavam mais severas.

Todas as amostras pós desaluminização foram calcinadas em mufla a 550 °C por 8 h para que fosse realizada a retirada de templates residuais das zeólitas e a liberação da amônia, tornando-as protônicas.

2.2.2.1. Cálculos para Desaluminização da ZSM-5

De acordo com o site “Database of Zeolite Structures”,¹⁷ a fórmula química referente à zeólita ZSM-5 sódica é

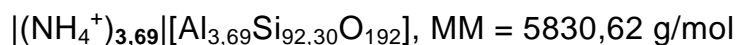


Mas sabe-se que o cátion de compensação do material utilizado é o amônio (NH_4^+). Além disso, a razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dessa zeólita é de 50. Então, é possível descobrir o valor de Si/Al e, conseqüentemente, o valor de n por um sistema simples de duas incógnitas.

$$50 \times \left(\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}\right) \times \left(\frac{\text{Si}}{\text{SiO}_2}\right) \times \left(\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{2\text{Al}}\right) \rightarrow \frac{\text{Si}}{\text{Al}}_{total} = \frac{50}{2} = 25 \text{ ou } \text{Si} = 25\text{Al}$$

Como o número de oxigênios é igual a 192, a quantidade de tetraedros na estrutura é de 96. Essa dedução é feita sabendo que cada um desses tetraedros possui dois oxigênios compartilhados com outro tetraedro, ou seja, a metade do número de oxigênios resulta no número de tetraedros. Resolvendo o sistema abaixo, os valores de alumínio e silício foram determinados e foi possível substituir o valor de n na fórmula química da zeólita e descobrir a massa molar do material. É importante observar que, nesses cálculos iniciais, a massa de água não foi considerada já que esta seria devidamente calculada por análise termogravimétrica (TG/DTG).

$$\begin{cases} Al + Si = 96 \\ Si = 25Al \end{cases}$$



A partir desses valores foram realizados os cálculos para determinação da quantidade de agente desaluminizador que deveria ser utilizado para retirar da estrutura uma determinada porcentagem de alumínio. Primeiro, calcula-se a quantidade total de mols de alumínio, como mostrado a seguir.

$$\begin{aligned} 1 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol de zeólita}}{5830,62 \text{ g}} \times \frac{3,69 \text{ mol de Al}}{1 \text{ mol de zeólita}} \\ = 6,33 \times 10^{-4} \text{ mols de Al em 1 grama de zeólita} \end{aligned}$$

Então, para desaluminizar 5% desse sólido, é preciso remover $3,16 \times 10^{-5}$ mols de alumínio. Sabendo que a massa molar do $(NH_4)_2SiF_6$ é 178,14 g/mol e que para cada 1 mol de agente desaluminizante utilizado 1 mol de alumínio é retirado, a massa necessária de hexafluorsilicato de amônio é facilmente obtida pelo cálculo abaixo. Mas também é preciso considerar a pureza do complexo, que é de 98%.

$$\begin{aligned} 3,16 \times 10^{-5} \text{ mols de Al} \times \frac{1 \text{ mol de Si}}{1 \text{ mol de Al}} \times \frac{1 \text{ mol de } (NH_4)_2SiF_6}{1 \text{ mol Si}} \times \frac{178,14 \text{ g de } (NH_4)_2SiF_6}{1 \text{ mol de } (NH_4)_2SiF_6} \\ = 5,64 \times 10^{-3} \text{ g de } (NH_4)_2SiF_6 \end{aligned}$$

$$5,64 \times 10^{-3} \text{ g} \times \frac{100\%}{98\%} = 5,75 \times 10^{-3} \text{ g de } (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$$

O valor acima, de $5,75 \times 10^{-3}$, corresponde à quantidade de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ em gramas para desaluminizar em 5% apenas 1 grama de zeólita. Então, esse valor foi multiplicado por 12 para que ao fim do processo houvesse em torno de 12 gramas de zeólita desaluminizada. A Tabela 4 resume as massas que foram pesadas para cada porcentagem de desaluminização da zeólita NH_4 -ZSM-5.

Tabela 4. Valores de massa de hexafluorsilicato de amônio utilizados para desaluminizar 5, 10, 15 e 20% de 12 gramas da zeólita NH_4 -ZSM-5.

Porcentagens (%)	Massa de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (gramas)
5	0,0690
10	0,1382
15	0,2030
20	0,2762

Por fim, foi realizada a correção para a quantidade de água presente na zeólita ZSM-5 amoniacal através da análise térmica (Anexo A). A porcentagem de água foi de 5,946. Então, sabendo que os valores da Tabela 4 calculados foram para 12 gramas de zeólita (desconsiderando a água), na verdade, foi utilizada uma quantidade maior de zeólita (ver cálculo abaixo) para que se compensasse a presença de água na amostra.

$$12 \text{ g} \times \frac{100,000\%}{94,054\%} = 12,7586 \text{ g de zeólita}$$

2.2.2.2. Cálculos para Desaluminização da Mordenita

De acordo com o site “Database of Zeolite Structures”,¹⁷ a fórmula química referente à zeólita mordenita sódica é

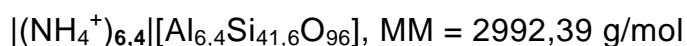


Mas sabe-se que o cátion de compensação do material após troca iônica é o amônio (NH_4^+). Além disso, a razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dessa zeólita é de 13 e, então, com esse valor foi possível descobrir o valor de Si/Al.

$$13 \times \left(\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}\right) \times \left(\frac{\text{Si}}{\text{SiO}_2}\right) \times \left(\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{2\text{Al}}\right) \rightarrow \frac{\text{Si}}{\text{Al}}^{\text{total}} = \frac{13}{2} = 6,5 \text{ ou } \text{Si} = 6,5\text{Al}$$

Como o número de oxigênios é igual a 96, a quantidade de tetraedros na estrutura é de 48. Resolvendo o sistema abaixo, os valores de alumínio e silício foram determinados e foi possível descobrir a massa molar do material.

$$\begin{cases} \text{Al} + \text{Si} = 48 \\ \text{Si} = 6,5\text{Al} \end{cases}$$



A partir desses valores, foram realizados os cálculos para determinação da quantidade de agente desaluminizador que deveria ser utilizado para retirar da estrutura uma determinada porcentagem de alumínio. Primeiro, calculou-se a quantidade total de mols de alumínio:

$$\begin{aligned} 1 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol de zeólita}}{2992,39 \text{ g}} \times \frac{6,4 \text{ mol de Al}}{1 \text{ mol de zeólita}} \\ = 2,14 \times 10^{-3} \text{ mols de Al em 1 grama de zeólita} \end{aligned}$$

Então, para desaluminizar 5% desse sólido, era preciso remover $1,07 \times 10^{-4}$ mols de alumínio. Sabendo que a massa molar do $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ é 178,14 g/mol e que para cada 1 mol de agente desaluminizante utilizado 1 mol de alumínio é retirado, a massa necessária de hexafluorsilicato de amônio pode ser obtida pelo cálculo abaixo. Mas também é preciso considerar a pureza do complexo, que é de 98%.

$$\begin{aligned} 1,07 \times 10^{-4} \text{ mols de Al} \times \frac{1 \text{ mol de Si}}{1 \text{ mol de Al}} \times \frac{1 \text{ mol de } (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6}{1 \text{ mol Si}} \times \frac{178,14 \text{ g de } (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6}{1 \text{ mol de } (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6} \\ = 1,90 \times 10^{-2} \text{ g de } (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 \end{aligned}$$

$$1,90 \times 10^{-2} \text{ g} \times \frac{100\%}{98\%} = 1,94 \times 10^{-2} \text{ g de } (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$$

O valor acima, de $1,94 \times 10^{-2}$, corresponde à quantidade de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ em gramas para desaluminizar em 5% apenas 1 grama de zeólita. Então, esse valor foi multiplicado por 12 para que ao fim do processo houvesse em torno de 12 gramas de zeólita desaluminizada. A Tabela 5 resume as massas que foram pesadas para cada porcentagem de desaluminização da zeólita NH_4 -MOR.

Tabela 5. Valores de massa de hexafluorsilicato de amônio utilizados para desaluminizar 5, 10, 15 e 20% de 12 gramas da zeólita NH_4 -MOR.

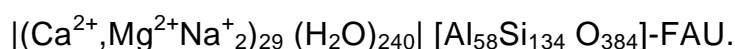
Porcentagens (%)	Massa de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (gramas)
5	0,2333
10	0,4665
15	0,6998
20	0,9331

Por fim, foi realizada a correção para a quantidade de água presente na zeólita mordenita amoniacal através da análise termogravimétrica (Anexo A). Então, sabendo que os valores da Tabela 5 são para 12 gramas de zeólita (desconsiderando a água), na verdade, foi utilizada uma quantidade maior de zeólita (ver cálculo abaixo) para que se compensasse a presença de água na amostra.

$$12 \text{ g} \times \frac{100,000\%}{89,51\%} = 13,4063 \text{ g de zeólita}$$

2.2.2.3. Cálculos para Desaluminização da Y

De acordo com o site “Database of Zeolite Structures”,¹⁷ a fórmula química referente à zeólita Y é

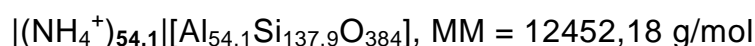


Mas, sabendo que o cátion de compensação é o amônio (NH_4^+) e que a razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dessa zeólita é de 5,1, foi possível descobrir o valor de Si/Al.

$$5,1 \times \left(\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}\right) \times \left(\frac{\text{Si}}{\text{SiO}_2}\right) \times \left(\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{2\text{Al}}\right) \rightarrow \frac{\text{Si}}{\text{Al}} \text{ total} = \frac{5,1}{2} = 2,55 \text{ ou } \text{Si} = 2,55\text{Al}$$

Como o número de oxigênios é igual a 384, a quantidade de tetraedros na estrutura é de 192. Resolvendo o sistema abaixo, os valores de alumínio e silício foram determinados e foi possível descobrir a massa molar do material e a quantidade total de mols de alumínio em uma grama de zeólita.

$$\begin{cases} \text{Al} + \text{Si} = 192 \\ \text{Si} = 2,55\text{Al} \end{cases}$$



$$\begin{aligned} 1 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol de zeólita}}{12452,18 \text{ g}} \times \frac{54,1 \text{ mol de Al}}{1 \text{ mol de zeólita}} \\ = 4,34 \times 10^{-3} \text{ mols de Al em 1 grama de zeólita} \end{aligned}$$

Então, para desaluminizar 5% desse sólido, era preciso remover $2,17 \times 10^{-4}$ mols de alumínio. Sabendo que a massa molar do $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ é 178,14 g/mol e que para cada 1 mol de agente desaluminizante utilizado 1 mol de alumínio seria retirado, a massa necessária de hexafluorsilicato de amônio foi facilmente obtida pelo cálculo abaixo. Mas também foi preciso considerar a pureza do complexo que é de 98%.

$$\begin{aligned} 2,17 \times 10^{-4} \text{ mols de Al} \times \frac{1 \text{ mol de Si}}{1 \text{ mol de Al}} \times \frac{1 \text{ mol de } (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6}{1 \text{ mol Si}} \times \frac{178,14 \text{ g de } (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6}{1 \text{ mol de } (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6} \\ = 3,87 \times 10^{-2} \text{ g de } (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 \end{aligned}$$

$$3,87 \times 10^{-2} \text{ g} \times \frac{100\%}{98\%} = 3,95 \times 10^{-2} \text{ g de } (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$$

O valor acima, de $3,95 \times 10^{-2}$, corresponde à quantidade de $(\text{NH}_4)\text{SiF}_6$ em gramas para desaluminizar em 5% apenas 1 grama de zeólita. Então, esse valor foi multiplicado por 12 para que ao fim do processo houvesse em torno de 12 gramas de zeólita desaluminizada. A Tabela 6 resume as massas que foram pesadas para cada porcentagem de desaluminização da zeólita $\text{NH}_4\text{-Y}$.

Tabela 6. Valores de massa de hexafluorsilicato de amônio utilizados para desaluminizar 5, 10, 15 e 20% de 12 gramas da zeólita $\text{NH}_4\text{-Y}$.

Porcentagens (%)	Massa de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (gramas)
5	0,4738
10	0,9476
15	1,4215
20	1,8954

Por fim, foi realizada a correção para a quantidade de água presente na zeólita Y amoniacal através da análise termogravimétrica (Anexo A). Então, sabendo que os valores da Tabela 6 são para 12 gramas de zeólita (desconsiderando a água), na verdade, foi utilizada uma quantidade maior de zeólita (ver cálculo abaixo) para que se compensasse a presença de água na amostra.

$$12 \text{ g} \times \frac{100,000\%}{78,27\%} = 15,3315 \text{ g de zeólita}$$

2.3. Identificação das Amostras

Os sólidos, antes da desaluminização, foram nomeados de forma a diferenciar seu cátion de compensação (sódica representada pelo prefixo “Na-”, amoniacal na forma “ $\text{NH}_4\text{-}$ ” e catiônica, “H-”) seguido da abreviação da zeólita (ZSM-5, MOR e Y).

As amostras desaluminizadas foram nomeadas usando o seguinte código: primeiro a letra inicial do nome da zeólita (Z, M, ou Y para ZSM-5,

mordenita ou Y, respectivamente); depois, entre parênteses, o valor de temperatura utilizado no processo (80, 100, 120, ..., 180 °C); e, por fim, a porcentagem de desaluminização (5, 10, 15 ou 20%). A Tabela 7 mostra listagem de amostras originais utilizadas e suas respectivas especificações.

Tabela 7. Listagem de zeólitas utilizadas para a desaluminização e suas respectivas especificações.

Amostra	Cátion de Compensação	Especificações
NH ₄ -ZSM-5	NH ₄ ⁺	ZSM-5 amoniacal do frasco adquirido da Zeolyst.
H-ZSM-5	H ⁺	ZSM-5 protônica obtida com a calcinação da NH ₄ -ZSM-5.
Na-MOR	Na ⁺	Mordenita sódica do frasco adquirido da Zeolyst.
NH ₄ -MOR	NH ₄ ⁺	Mordenita amoniacal obtida com a troca iônica da Na-MOR.
H-MOR	H ⁺	Mordenita protônica obtida com a calcinação da NH ₄ -MOR.
NH ₄ -Y	NH ₄ ⁺	Y amoniacal do frasco adquirido da Zeolyst.
H-Y	H ⁺	Y protônica obtida a partir da calcinação da NH ₄ -Y.

2.4. Técnicas de Caracterização Estrutural

Várias técnicas foram utilizadas para verificar as modificações na estrutura da zeólita a medida que a desaluminização era efetuada a diferentes graus e em diferentes zeólitas. Dessa forma, foi possível comparar a resistência dos materiais a processos químicos e térmicos, observando a integridade estrutural por meio de parâmetros, como cristalinidade, porosidade, presença de bandas no infravermelho características da rede cristalina e sinais no RMN referentes a sítios de Si ou Al.

2.4.1. Difração de Raios X (DRX)

A DRX é uma técnica importante para revelar detalhes sobre a estrutura cristalina, necessários para explicar as propriedades de um dado material e sua performance em uma determinada aplicação. O método é

simples e bastante útil para materiais com cristais de arranjos atômicos repetitivos ao longo de sua estrutura, caso em que serão facilmente identificados gerando uma impressão digital única.⁴³

Os difratogramas contidos nessa dissertação foram obtidos por meio de um difratômetro de pó da Bruker, modelo D8 Focus, com radiação proveniente de um tubo de cobre com $K\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$ a 40 kV e 30 mA. A Figura 17 mostra o círculo do goniômetro, no qual se encontram a fonte de raios X (à esquerda) e o detector (à direita). A varredura foi feita a $1^\circ/\text{min}$ e os valores de 2θ foram analisados na região de 2 a 50° .



Figura 17. Círculo do goniômetro do difratômetro de pó da Bruker, modelo D8 Focus.⁴⁴

O equipamento utilizado possui configuração θ - 2θ , ou seja, a mesa do porta-amostra gira no centro do goniômetro, o que consiste numa desvantagem para análises quantitativas, uma vez que é difícil manter um padrão de empacotamento nas amostras. Para evitar ao máximo a interferência desse erro na análise, os seguintes cuidados foram tomados:

- as amostras foram preparadas sempre por uma única pessoa, seguindo a mesma técnica de esfregamento;
- o porta-amostra foi colocado na mesa central do goniômetro sempre na mesma posição;

- as análises de zeólitas de uma mesma série de temperatura juntamente com a pura foram realizadas no mesmo dia, ou no período da manhã ou da tarde, para evitar que oscilações de energia aumentassem significativamente as intensidades provenientes das amostras;
- foram determinados os erros analíticos para as análises nas condições realizadas.

Para determinar as variações da cristalinidade das zeólitas a medida em que eram desaluminizadas, foi realizado o seguinte cálculo:

$$\%C = \frac{[Intensidades\ da\ amostra]}{[Intensidades\ do\ padrão]} \times 100 \quad (7)$$

No entanto nem todos os picos foram considerados para realizar tal cálculo porque alguns deles (principalmente os que aparecem em ângulos baixos) sofrem grandes variações influenciadas pelo grau de hidratação da zeólita.^{1,16,21} Foram utilizados os picos de uso aconselhado pelo método da ASTM (“American Society for Testing and Materials”) D5758 para ZSM-5.⁴⁵ Já para as zeólitas Y e mordenita foram utilizados os métodos apresentados por Giannetto¹ e Sawa e colaboradores,⁴⁶ respectivamente.

Os parâmetros de cela (a, b e c) das zeólitas foram obtidos através do software EVA, que compara o difratograma da amostra com um padrão já contido na biblioteca do programa.

2.4.2. Análise Textural

A análise textural tem grande importância no sentido de fornecer informações complementares sobre a estrutura do material. Podem ser estudados, por exemplo, o diâmetro do poro, o volume deste e a área superficial do sólido, de forma que eventuais modificações internas e externas da zeólita sejam melhor evidenciadas.

Para tanto, foi utilizado o equipamento ASAP 2020 (Accelerated Surface Area and Porosimetry System) da ‘Micrometrics’ (Figura 18)

baseado na fisissorção de N₂ gasoso à 77K (-196°C) pela amostra a ser analisada para obtenção de uma isoterma de adsorção.



Figura 18. ASAP 2020 (Accelerated Surface Area and Porosimetry System), Micromeritics.⁴⁷

Antes da obtenção dessa isoterma, é preciso fazer um tratamento prévio da amostra a ser analisada, desgaseificando-a e retirando a água através do aquecimento com evacuação (pressão alvo de 10 µmHg) à temperatura de 300 °C por 4 h. Depois disso, quantidades sucessivas de nitrogênio são introduzidas na amostra e a quantidade adsorvida é determinada volumetricamente quando se atinge o equilíbrio para cada valor de pressão (faz-se uso da lei dos gases ideais, $P \times V = n \times R \times T$, sabendo previamente os valores de volume V e pressão P e sabendo que a temperatura T é constante e R é a constante dos gases ideais).⁴⁸

Para descrição quantitativa das isotermas obtidas para cada amostra, foram utilizadas as equações de BET (Brunauer, Emmet e Teller), t-Plot, BJH (Barrett, Joyner e Halenda) e MP-Method.

2.4.3. Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Através da técnica de espectroscopia de infravermelho na região de vibração estrutural (de 1300 a 300 cm^{-1}), é possível obter diversos dados sobre modificações estruturais por meio da análise da variação de intensidade das vibrações de ligações entre tetraedros. O infravermelho também possibilita a retirada de informações sobre a manutenção de cristalinidade da amostra e, até mesmo, sobre a razão Si/Al intrareteicular.¹

Os espectros de FT-IR da região estrutural das amostras calcinadas foram obtidos por meio de um espectrômetro da Nicolet, modelo 6700 (Figura 19), e foram analisados pelo programa OPUS[®] da Bruker. Os gráficos foram plotados no programa Matlab[®].



Figura 19. Espectrômetro Nicolet, modelo 6700.⁴⁹

As aquisições de espectros foram feitas em temperatura ambiente, com 128 varreduras, numa resolução de 4 cm^{-1} . Todos os materiais foram preparados com 1 mg de amostra e misturando (usando gral e pistilo) 100 mg de brometo de potássio (KBr) seco. Então, por meio dessa diluição com KBr (invisível no IR), é possível analisar as bandas características da zeólita sem que fiquem excessivamente intensas a ponto de ultrapassar a escala.

2.4.4. Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX/EDX)

Essa é uma técnica capaz de quantificar átomos de silício e alumínio no material, sendo possível, então, calcular a razão Si/Al global da amostra. No entanto é importante frisar que essa razão difere consideravelmente daquela da rede zeolítica. Isso porque existem átomos de Si e Al fora da rede assumindo a forma de óxidos e contribuindo, também, para os valores obtidos através da fluorescência. Entretanto, como será visto posteriormente, a partir dos dados obtidos com essa técnica também é possível chegar, de forma indireta, na razão Si/Al da rede (para tanto, o FRX/EDX é usado de forma complementar a dados de RMN de ^{27}Al).

Para os experimentos, foi utilizado o espectrômetro de FRX/EDX da Shimadzu, modelo EDX-720 (Figura 20), que analisa a faixa de elementos que vai do sódio ($_{11}\text{Na}$) ao urânio ($_{92}\text{U}$) e cujo alvo dos raios X é o átomo de ródio (Rh). A análise das linhas de energia (K_{α} , K_{β} , L_{α} e L_{β}) dos átomos de Si e de Al foi realizada pelo programa EDX *software*, DXP-700E versão 1.00, disponível no computador do próprio equipamento.



Figura 20. Espectrômetro de FRX/EDX da Shimadzu, modelo EDX-720.⁵⁰

As análises foram feitas de duas maneiras distintas e para cada caso uma preparação de amostras diferente foi realizada. No primeiro caso, as amostras puras foram previamente maceradas e peneiradas para que ficassem uniformes. Depois, foram colocadas nos porta-amostras do equipamento utilizando filme de polipropileno (PP) na base e no topo. Em seguida, é feita uma pequena perfuração no filme, já que a análise é realizada em atmosfera

de vácuo. Então, o método escolhido para essa primeira série de análises foi o qualitativo-quantitativo (Quali-Quanti), que faz uso de uma curva analítica realizada com um padrão metálico (aço 750) para determinar o teor de elementos no material.

Em um segundo momento, as análises das amostras foram realizadas com um método quantitativo, utilizando uma curva analítica para o silício previamente realizada por Borges (2011) para zeólitas Y desaluminizadas.²¹ Dessa forma, as amostras de ZSM-5 e mordenita puras e desaluminizadas foram diluídas com ácido bórico (H_3BO_3 , invisível no EDX) até que elas ficassem dentro da curva analítica da zeólita Y, uma vez que possuem teores de silício bem maiores.

2.4.5. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) no Estado Sólido com Rotação de Ângulo Mágico (MAS) de ^{29}Si e ^{27}Al

A espectroscopia de RMN no estado sólido é um método analítico quantitativo altamente empregado para obter informações sobre a estrutura local de um núcleo, de forma a complementar a difração de raios X, que fornece dados da rede zeolítica como um todo. Os resultados de RMN, então, dependem do ambiente que cerca esse núcleo, sendo possível inferir a presença de defeitos ou substituições de átomos em sua vizinhança.⁵¹

Os resultados de RMN no estado sólido deste trabalho foram obtidos em um espectrômetro Mercury Plus de 7,05 T da Varian (Figura 21) equipado com um *probe* CP/MAS de 7 mm. Os espectros de RMN de ^{27}Al (78,188 MHz) foram realizados numa velocidade de 6 KHz, duração do pulso de 1,0 μs com intervalo entre pulsos de 0,5 s, adquirindo no mínimo 2000 aquisições para cada espectro. A referência utilizada foi o íon complexo hexaquolúminio(III), $Al(H_2O)_6^{3+}$, em solução 1,1 mol/L de nitrato de alumínio e água deuterada (meio ácido, DCl). Já os espectros de RMN de ^{29}Si (59,615 MHz) foram obtidos numa velocidade de 3 KHz, duração do pulso de 5,5 μs com intervalo entre pulsos de 20 s e 500 aquisições. A referência utilizada foi o TMS (referência primária e externa).

Fazendo uso do programa SpecManager 4.0, aplicou-se a Transformada de Fourier para converter o sinal do decaimento livremente induzido ou FID (de “Free Induction Decay”) no espectro de RMN, que, posteriormente, foi deconvoluído com o auxílio do programa OMNIC, da Thermo Fisher Scientific. Este mesmo programa é capaz de calcular a intensidade referente a cada curva deconvoluída, que é diretamente proporcional à quantidade de uma dada unidade estrutural existente na amostra.⁵²

Como as zeólitas são formadas unicamente por tetraedros de SiO_4 e AlO_4^- conectados, somente cinco ambientes de silício são encontrados, $\text{Si}(\text{OSi})_{4-n}(\text{OAl})_n$, com ‘n’ sendo um número inteiro de 0 a 4, e apenas um ambiente de alumínio, $\text{Al}(\text{OSi})_4$. Para simplificação, os ambientes de silício serão tratados como $\text{Si}(n\text{Al})$, ou seja, $\text{Si}(0\text{Al})$ é o mesmo que $\text{Si}(\text{OSi})_4$, $\text{Si}(1\text{Al})$ representa $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OAl})$, $\text{Si}(2\text{Al})$ é, na verdade, $\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OAl})_2$ e assim por diante. Então, com a deconvolução do espectro de RMN, é possível determinar a quantidade de cada um desses ambientes e calcular a razão de Si/Al tetraédricos na estrutura zeolítica com a equação (8).



Figura 21. Espectrômetro Mercury Plus de 7,05 T da Varian.

$$\left(\frac{Si}{Al}\right)_{rede} = \frac{\sum_{n=0}^4 I_{Si(nAl)}}{\sum_{n=0}^4 \frac{n}{4} [I_{Si(nAl)}]} \quad (8)$$

O termo $I_{Si(nAl)}$ representa a intensidade do pico relativo à unidade $Si(nAl)$. Para que essa equação esteja correta é preciso considerar que se tenha sido feita uma interpretação correta das unidades $Si(nAl)$ e que nenhuma ligação $Al-O-Al$ esteja presente, conforme Regra de Lowenstein. Cada grupo $Si-O-Al$ de um ambiente $Si(nAl)$ possui $\frac{1}{4}$ de átomo de Al e, portanto, uma unidade de Al é $n/4$ átomos de silício, explicando o termo no denominador da equação.^{4,52}

Já o RMN de ^{27}Al é capaz de determinar a quantidade de Al na rede (tetraédrico) na faixa de 50 a 80 ppm e fora da rede (octaédrico) na faixa de 0 a 22 ppm. Através dessa técnica também é possível calcular a razão de Si/Al da rede da zeólita utilizando a equação (9), sendo que a razão $(Si/Al)_{total}$ pode ser obtida pela análise de fluorescência de raios X.⁵²

$$\left(\frac{Si}{Al}\right)_{rede} = \left(\frac{Si}{Al}\right)_{total} \times \frac{[I_{Al(tetra)} + I_{Al(octa)}]}{I_{Al(tetra)}} \quad (9)$$

Os espectros de RMN somente foram obtidos para análise das zeólitas ZSM-5 e mordenita, uma vez que esses experimentos já haviam sido realizados para a Y , podendo ser consultados na literatura.²¹

2.5. Técnica de Caracterização Ácida por Adsorção Gasosa de Piridina

A constatação da existência de sítios ácidos nas zeólitas é proveniente da capacidade desses materiais de adsorver moléculas básicas, como a piridina. Esses sítios são também conhecidos como centros ativos por serem o local onde ocorre a catálise de uma dada

reação. Dessa forma, a quantificação (e qualificação) desses sítios é muito importante para a comparação entre materiais e para ser possível explicar a diferença entre eles quando aplicados em uma reação.⁵³

O processo de adsorção foi realizado em um sistema¹⁶ como mostrado na Figura 22. As amostras foram previamente maceradas e colocadas em panelinhas de alumínio, que, depois, foram posicionadas dentro do forno tubular. Ainda antes de começar o processo, colocou-se a piridina previamente destilada no balão. O sistema foi então conectado a um cilindro de gás N_2 com fluxo constante e o gás passou, primeiramente, em um dessecador (“drierite”) para retirada de água residual. O forno foi, então, aquecido até $300\text{ }^\circ\text{C}$ para retirar a água do material (por 1 h) e, em seguida, abaixou-se a temperatura para $150\text{ }^\circ\text{C}$ para iniciar a passagem de piridina gasosa pela amostra (também por 1 h). Para tanto, o gás N_2 serve como carreador da molécula-prova, “assoprando” a superfície do líquido (e não borbulhando) de forma a tentar manter constante o fluxo da passagem das moléculas pelas amostras. Por fim, ainda a $150\text{ }^\circ\text{C}$, deixou-se passar apenas N_2 por 1 h para remover, assim, o excesso de moléculas de piridina adsorvidas fisicamente.

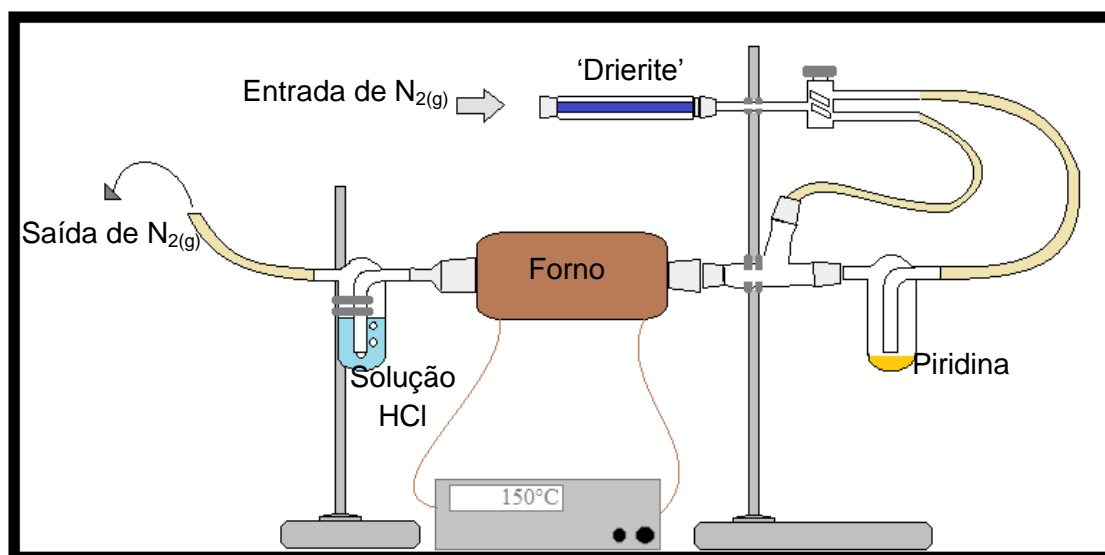


Figura 22. Esquema simplificado do sistema de adsorção de piridina gasosa.

Então, após a adsorção gasosa de piridina, as 39 amostras foram submetidas a análises pelas técnicas de infravermelho, para obtenção de

dados qualitativos (tipo de sítios ácidos). Um total de 15 amostras (H-ZSM-5, H-MOR e H-Y, juntamente com as desaluminizadas em 5, 10, 15 e 20% a 80 °C) foi analisado por CHN, para obtenção de resultados quantitativos de piridina adsorvida, e por TG, para valores quantitativos de piridina física e quimicamente adsorvida.

2.5.1. Caracterização Qualitativa por Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) Pós Adsorção Gasosa de Piridina

Por meio do infravermelho das amostras com piridina adsorvida, é possível identificar os diferentes sítios ácidos presentes na zeólita, observando a região de 1600 a 1400 cm^{-1} . Essa identificação foi realizada neste trabalho de forma qualitativa, por meio da análise da variação da área das bandas relacionadas a um determinado sítio ao longo de uma modificação estrutural.

Os espectros de FT-IR da região estrutural dessas amostras foram obtidos e processados utilizando o mesmo equipamento e programas descritos na seção 2.4.3. No entanto, para o caso das amostras com piridina, a diluição realizada com o KBr é menor (10 mg de amostra para 100 mg de KBr). Dessa forma, é possível identificar com maior clareza os picos menos intensos relativos aos diferentes sítios ácidos.

2.5.2. Caracterização quantitativa por Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN)

O equipamento utilizado foi um CHN da Perkin Elmer, série II, modelo 2400, mostrado na Figura 23. Por meio da análise elementar, é possível calcular o número de moléculas de piridina adsorvida por grama de material zeolítico adsorvente, uma vez que a única fonte de carbono ou nitrogênio das amostras previamente calcinadas é a piridina. Assim, é possível comparar a quantidade de sítios presentes em cada uma das amostras e a variação desse parâmetro ao longo das desaluminizações.



Figura 23. Equipamento de análise elementar CHN, modelo 2400, série II, da Perkin Elmer.⁵⁴

Para esse experimento, as amostras utilizadas haviam sido expostas à piridina na mesma semana da análise, de forma a tentar manter constante a quantidade de piridina fisicamente adsorvida. Esta já consiste em uma desvantagem evidente da técnica, uma vez que ela não faz distinção entre moléculas física ou quimicamente adsorvidas.

Para a análise, a amostra foi primeiramente pesada em uma microbalança (cerca de 2,5 mg) usando cadinhos de estanho, facilmente dobráveis de forma a fechar a amostra que foi colocada, a seguir, no carretel do equipamento para análise. O padrão utilizado para as análises foi a acetanilida.

2.5.3. Caracterização Quantitativa por Análise Termogravimétrica (TG)

A análise de TG consiste no aquecimento gradativo da amostra até altas temperaturas de forma que, aos poucos, ocorra a liberação de água física e quimicamente adsorvida e amônia. Também podem ocorrer reações durante o aquecimento, como a desidroxilação. Todas essas modificações estruturais e químicas que ocorrem com o fornecimento de energia térmica podem ser detectadas pela curva de decaimento de massa ao longo do

tempo e da temperatura. A quantificação de uma dada substância que é liberada é feita com o auxílio da derivada da curva termogravimétrica (DTG de “*Differential Termogravimetry*”), que mostra a temperatura exata em que ocorreu uma modificação no material. Já a análise térmica diferencial (DTA de “*Differential Thermal Analysis*”) fornece informações qualitativas sobre entalpia da reação, ou seja, se esta é endotérmica ou exotérmica.

O equipamento utilizado foi o *SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA*, da *TA Instruments* (Figura 24) e o *software* usado foi o “*TA Analysis*”. A amostra a ser analisada e a referência (α -alumina) foram, primeiramente, pesadas (cerca de 15 mg) em cadinhos de platina (Pt). Já dentro do forno do equipamento, o fluxo de gás nitrogênio foi aberto e mantido constante (100 ml/min) ao mesmo tempo que o aquecimento ocorreu a partir da temperatura ambiente (em torno de 25 °C) até 1000 °C à uma taxa de 10 °C/min.



Copyright © 1999-2011 Artisan Scientific

Figura 24. Equipamento de análise termogravimétrica SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA, da TA Instruments.⁵⁵

Para a quantificação de moléculas de piridina é preciso realizar a análise das amostras antes e depois da exposição à molécula-prova. Então, essa é uma técnica que demanda mais tempo, maior quantidade de amostra e gases de fluxo. No entanto a grande vantagem do TG/DTG/DTA em relação à análise elementar de CHN é a possibilidade de diferenciar as moléculas de piridina física e quimicamente adsorvidas.

2.6. Atividade Catalítica dos Materiais

Para testar a atividade catalítica dos materiais preparados, foi escolhida a reação de desidratação de álcool, fazendo uso de quatro álcoois diferentes: metanol, etanol, propanol e terc-butanol. Dessa forma, foi possível estudar a existência ou não de uma melhora na atividade de catalisadores desaluminizados em reações de desidratação de álcoois com cadeias gradativamente maiores. Antes da reação, as amostras foram peletizadas de forma que as dimensões dos grânulos fossem uniformes.

2.6.1. Reator de Pulso

O sistema utilizado para o experimento consiste de um reator de pulso construído no laboratório [REF = L. D. Borges, J. M. Müller, J. L. Macedo, Ind. Eng. Chem. Res., a ser submetido, 2013] e acoplado em um cromatógrafo gasoso (CG), utilizado na detecção das substâncias formadas na reação.

O catalisador a ser analisado foi colocado dentro do reator, ativado a 300 °C por 30 min e, em seguida, foi realizada uma bateria de injeções na seguinte ordem: 10 injeções de metanol; 10 injeções de etanol; 10 injeções de propanol; e, por fim, 10 injeções de terc-butanol. Para cada injeção foi gerado um cromatograma para ser analisado e, dessa forma, a cada intervalo de tempo entre uma corrida e outra, uma injeção de álcool era feita no catalisador (por isso a denominação de reator de pulso). Depois de testadas as 39 amostras, as 3 que obtiveram as melhores conversões foram escolhidas para testar a influência da variação de temperatura da reação (de 300 °C para 250 °C e 200 °C) na atividade catalítica.

2.6.2. Análise por Cromatografia Gasosa (CG-FID)

O cromatógrafo utilizado foi um CG-FID (com detector de ionização de chama), modelo 2010, da Shimadzu (Figura 25). A coluna utilizada foi a

Restek de fase Rtx[®]-Wax com as dimensões de 30m, 0,25mm e 0,25 μ m. O gás carreador utilizado foi o hélio (He). A medida que os produtos eram formados na reação, eles eram injetados na coluna cromatográfica até chegar ao detector para gerar no software GC Solution um pico para uma dada substância.



Figura 25. Cromatógrafo gasoso, modelo 2010 da Shimadzu.⁵⁶

Os picos do cromatograma gerado foram, então, integrados com o auxílio do software OPUS[®] da Bruker. Considerando que a soma das integrações de todos os picos de um cromatograma é igual a 100%, foi possível calcular os valores de conversão para cada injeção efetuada, sendo que, por fim, foi feita uma média das 10 injeções realizadas.

REFERÊNCIAS

1. Giannetto, G.; *Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales*, Editorial Innovación Tecnológica: Caracas, 1990.
2. Guisnet, M.; Gilson, J.; *Zeolites for Cleaner Technologies, Catalytic Science Series*, V. 3, G. J. Imperial College Press: Londres, 2002.
3. http://en.wikipedia.org/wiki/Axel_Fredrik_Cronsted, acessado em abril de 2012.
4. Guisnet, M.; Ribeiro, F. R.; *Zeolitos: Um Nanomundo ao Serviço da Catálise*, Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 2004.
5. Luna, F. J.; Schuchardt, U. *Quim. Nova* **2001**, 24, nº 6, 885.
6. Heaney, P. J.; Prewitt, C. T.; Gibbs, G. E.; *Silica, Physical Behavior, Geochemistry and Materials Applications*, Book Crafters, Inc.: Washington, D.C., 1994.
7. Braga, A. A. C.; Morgon, N. H. *Quim. Nova* **2007**, 30, nº1, 178.
8. <http://www.nmni.com/um/Collections/Natural-Sciences---Geology/Minerals>, acessado em janeiro de 2013.
9. <http://www.bza.org/Templatemag/Templa4.html>, acessado em janeiro de 2013.
10. Smart, L. E.; Moore, E.; *A Solid State Chemistry: An Introduction*, 3ª Ed., Taylor & Francis Group: Londres, 2005.
11. Cejka, J.; Corma, A.; Zones, S.; *Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Londres, 2010.
12. Corma, A. *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2373.
13. Weitkamp, J. *Solid State Ionics* **2000**, 131, 175.
14. Corma, A. *Chem. Rev.* **1995**, 95, n. 3, 559.
15. Costa, A. A.; *Tese de Doutorado*, Universidade de Brasília, Brasil, 2011.
16. Macedo, J. L. de; *Tese de Doutorado*, Universidade de Brasília, Brasil, 2007.
17. <http://www.iza-online.org/>, acessado em novembro de 2012.
18. Niwa, M.; Katada, N.; Okumura, K.; *Characterization and Design of Zeolite Catalysts: Solid Acidity, Shape Selectivity and Loading Properties*, Springer: Berlim, 2010.
19. http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/silicate_8_9.html, acessado em janeiro de 2012.
20. Macedo, J. L. de; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de Brasília, Brasil, 2003.
21. Borges, L. D.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de Brasília, Brasil, 2011.
22. Thomas, J. citado no artigo de Luna, F. J.; Schuchardt, U. *Quim. Nova* **2001**, 24, nº 6, 885.
23. Augustine, R. L.; *Heterogeneous Catalysts for the Synthetic Chemist*, Marcel Dekker, Inc.: New Jersey, 1996.

24. Ribeiro, F. R.; Alvarez, F.; Henriques, C.; Lemos, F.; Lopes, J. M.; Ribeiro, M. F. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1995**, 96, 245.
25. Lutz, W.; Rüscher, C. H.; Heidemann, D. *Microporous Mesoporous Mater.* **2002**, 55, 193.
26. Kumar, S.; Sinha, A. K.; Hedge, S. G.; Sivasanker, S. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2000, 154, 115.
27. Müller, M.; Harvey, G.; Prins, R. *Microporous and Mesoporous Materials* 2000, 34, 135.
28. Cherif, L.; El-Berrichi, F.-Z.; Bengueddach, A.; Tougne, P.; Fraissard, J. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 2003, 220, 83.
29. Pál-Borbély, G.; Beyer, H. K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2003, 5, 2145.
30. Triantafillidis, C. S.; Vlessidis, A. G.; Nalbandian, L.; Evmiridis, N. P. *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, 47, 369.
31. Marques, J. P.; Gener, I.; Ayrault, P.; Bordado, J. C.; Lopes, J. M.; Ribeiro, F. R.; Guisnet, M. *Microporous and Mesoporous Materials* 2003, 60, 251.
32. Léger, C. L.; Herreros, B.; Hepp, M. A.; Thoret, J.; Potvin, C.; Man, P. P.; Fraissard, J. *J. Chim. Phys* 1994, 91, 916.
33. http://en.wikipedia.org/wiki/Ammonium_fluorosilicate, acessado em dezembro de 2012.
34. Garralón, G.; Fornés, V.; Corma, A. *Zeolites* 1988, 8, 268.
35. Pál-Borbély, G.; Beyer, H. K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2003, 5, 5544.
36. Aquino, A. D.; Tese de Doutorado, Unicamp, Brasil, 1989.
37. <http://www.braskemnews.com.br/Home/permalink.aspx>, acessado em fevereiro de 2013.
38. <http://www.biodieselbr.com/noticias/energia/r1-dimetil-eter-surge-como-uma-opcao-ao-diesel-22-03-06.htm>, acessado em fevereiro de 2013.
39. Oliveira, T.; Dissertação de Mestrado, UFRJ, Brasil, 2005.
40. Zhang, X.; Wang, R.; Yang, X.; Zhang, F. *Microporous and Mesoporous Materials* 116 (2008) 210.
41. <http://www.chemguide.co.uk/mechanisms/elim/dhethanol.html>, acessado em março de 2013.
42. Figueiredo, J. L.; Ribeiro, F. R.; *Catálise Heterogênea*, 1st ed., Fund. Calouste Gulbenkian:Lisboa, 1987.
43. Clearfield, A.; Reibenspies, J. H.; Bhuvanesh, N.; *Principles and Applications of Powder Diffraction*, John Wiley and Sons: United Kingdom, 2008.
44. http://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/8-PDF-Docs/X-rayDiffraction_ElementalAnalysis/XRD/Brochures/D8_FOCUS_DOC-B88-EXS010_low.pdf, acessado em novembro de 2012.
45. <http://www.astm.org/>, acessado em novembro de 2012.
46. Sawa, M.; Niwa, M.; Murakami, Y. *Applied Catalysis* 1989, 53, 169.

47. <http://www.micromeritics.it/Prodotti/ASAP-2020-Physisorption.html>, acessado em novembro de 2012.
48. Figueiredo, J. L. e Orfão, J. J. M.; *Fisissorção em sólidos macro e microporosos* disponível na apostila do 2º Curso Ibero-Americano sobre *Caracterização de Catalisadores e Adsorventes*, São Carlos, Brasil, Cooperacion Iberoamericana CYTED - Ciencia y Tecnologia Para el Desarrollo, 2001, pp. 1-24.
49. <http://www.thermoscientific.com/ecommerce/servlet/productsdetail?storeId=11152&categoryId=82243&productId=11961710>, acessado em janeiro de 2013.
50. <http://www.directindustry.com/prod/shimadzu-europe/energy-dispersive-x-ray-fluorescence-edxrf-spectrometers-25210-212079.html>, acessado em janeiro de 2013.
51. Chester, A. W.; Derouane, E. G.; *Zeolite Characterization and Catalysis: A tutorial*, Springer: New York, 2009.
52. Engelhardt, G.; Michel, D.; *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*, John Wiley & Sons: Great Britain, Norwich, 1987.
53. <http://portuguese.alibaba.com/product-tp/perkin-elmer-pe-2400-series-ii-chns-o-analyzer-135272771.html>, acessado em janeiro de 2013.
54. <https://www.artisan-scientific.com/NavCategory/AnalyticalInstruments.htm?Page=9>, acessado em janeiro de 2013.
55. <http://www.shimadzu.com/about/pressrelease/5iqj1d0000005sp0.html>, acessado em janeiro de 2013.
56. Treacy, M. M. J.; Higgins, J. B.; *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, 4th Ed., em *Structure Commission of the International Zeolite Association*: Amsterdam, London, New York, Oxford, Paris, Shannon, Tokyo, 2001.
57. <http://www.astm.org/Standards/D3906.htm>, acessado em fevereiro de 2013.
58. <http://www.zeolyst.com/our-products/standard-zeolite-powders/zeolite-y.aspx>, acessado em fevereiro de 2013.
59. Webb, P. A.; Orr, C.; *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, Micrometrics: Norcross, USA, 1997.
60. Gil, V. M. S.; Geraldés, C. F. G. C.; *Ressonância Magnética Nuclear: Fundamentos, Métodos e Aplicações*, Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 1987.
61. Menezes, S. M. C.; *Ressonância Magnética Nuclear no Estado sólido Aplicada a Catalisadores* disponível na apostila do 2º Curso Ibero-Americano sobre *Caracterização de Catalisadores e Adsorventes*, São Carlos, Brasil, Cooperacion Iberoamericana CYTED - Ciencia y Tecnologia Para el Desarrollo, 2001, pp. 201-217.
62. Martins, R. L.; *Espectroscopia ao infravermelho - Acidez de catalisadores*, disponível na apostila do 2º Curso Ibero-Americano sobre *Caracterização de Catalisadores e Adsorventes*, São Carlos, Brasil, Cooperacion Iberoamericana CYTED - Ciencia y Tecnologia Para el Desarrollo, 2001, pp. 218-243.

63. Dias, S. C. L.; Macedo, J. L. de; Dias, J. A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 5574.

ANEXO 1

A. Gráficos das Análise Termogravimétrica das Zeólitas Amoniacais

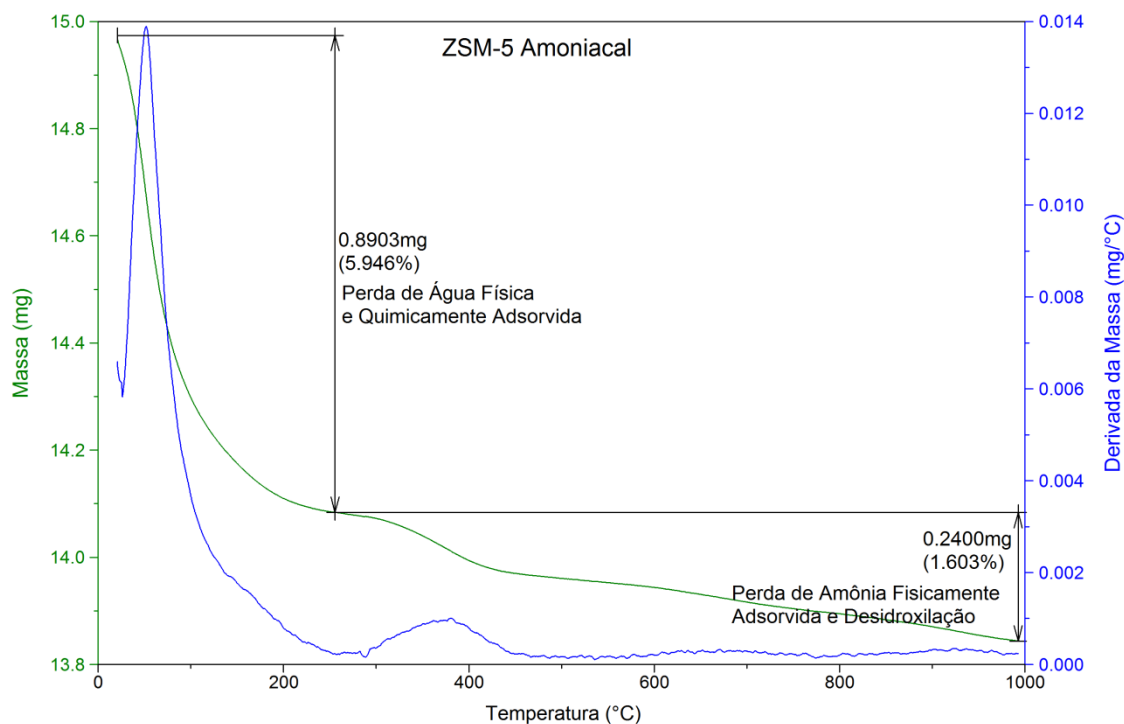


Figura A-1. Gráfico produzido na análise termogravimétrica da amostra NH₄-ZSM-5, mostrando a curva de decaimento da massa, de derivada da massa e da diferença de temperatura ao longo do aquecimento até 1000 °C.

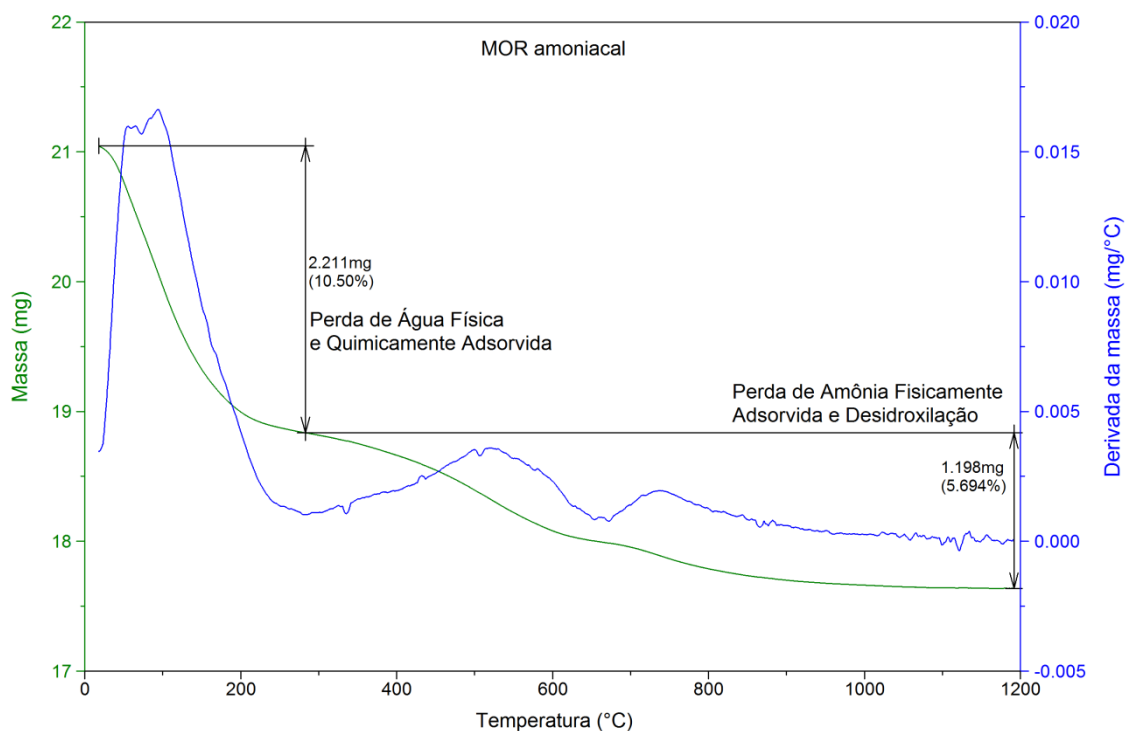


Figura A-2. Gráfico produzido na análise termogravimétrica da amostra NH₄-MOR, mostrando a curva de decaimento da massa, de derivada da massa e da diferença de temperatura ao longo do aquecimento até 1000 °C.

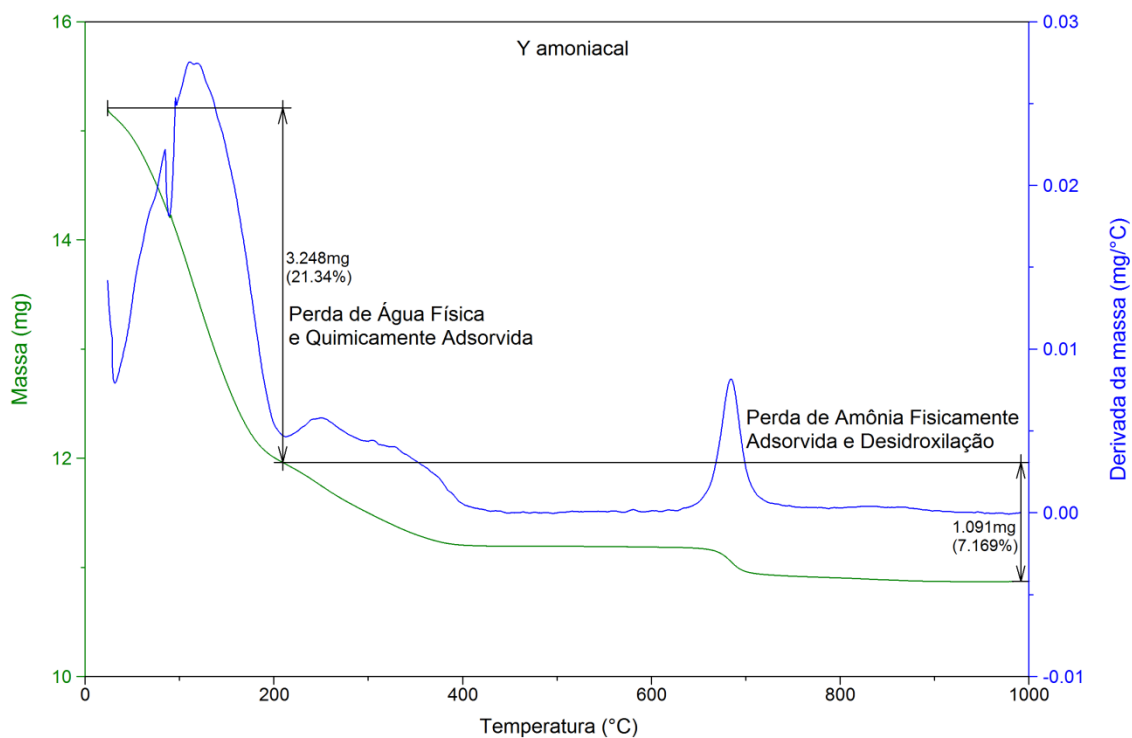


Figura A-3. Gráfico produzido na análise termogravimétrica da amostra $\text{NH}_4\text{-Y}$, mostrando a curva de decaimento da massa, de derivada da massa e da diferença de temperatura ao longo do aquecimento até 1000 °C.

B. Difratogramas das Amostras de ZSM-5 Desaluminizadas a 60, 100, 120, 140, 160 e 180 °C em 5, 10, 15 e 20%.

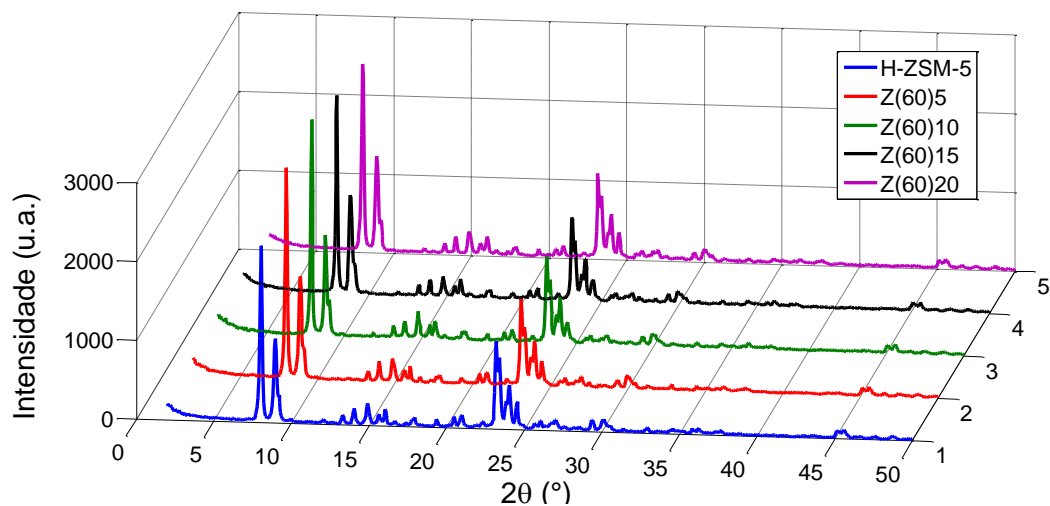


Figura B-1. Difratogramas da zeólita ZSM-5 pura calcinada e desaluminizadas 5, 10, 15 e 20% à 60 °C.

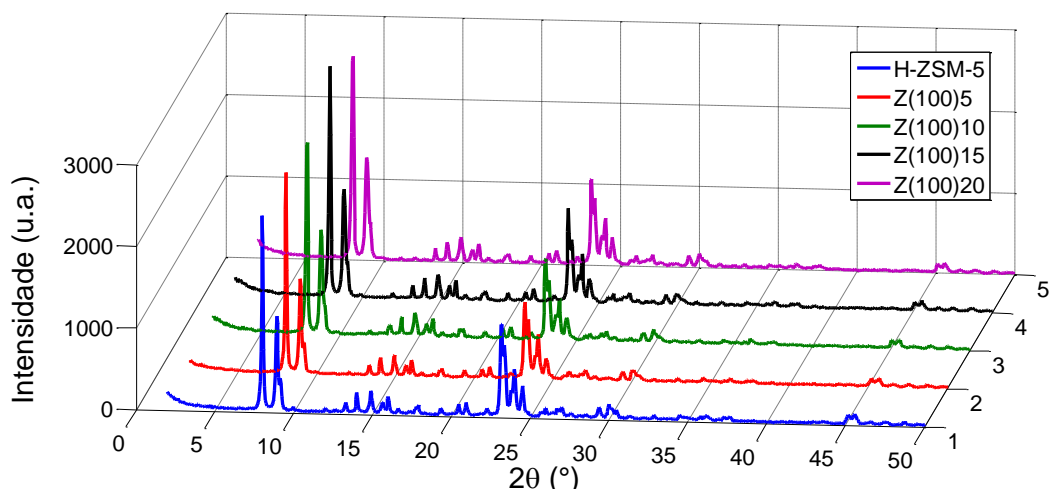


Figura B-2. Difratogramas da zeólita ZSM-5 pura calcinada e desaluminizadas 5, 10, 15 e 20% à 100 °C.

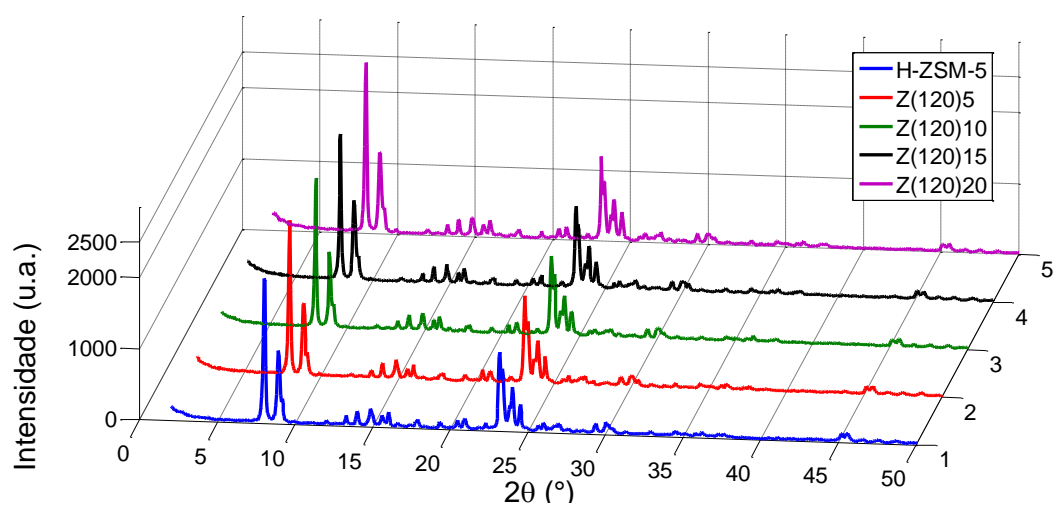


Figura B-3. Difratogramas da zeólita ZSM-5 pura calcinada e desaluminizadas 5, 10, 15 e 20% à 120 °C.

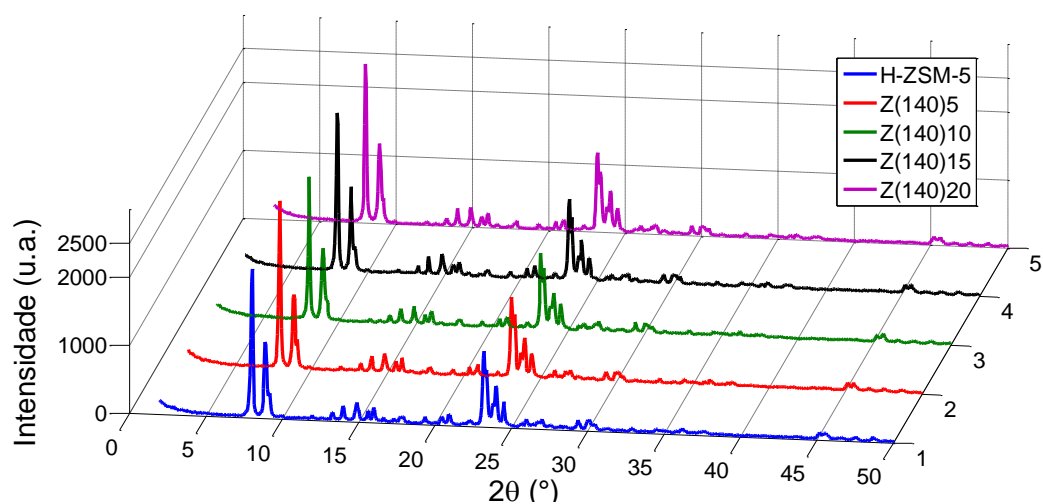


Figura B-4. Difratogramas da zeólita ZSM-5 pura calcinada e desaluminizadas 5, 10, 15 e 20% à 140 °C.

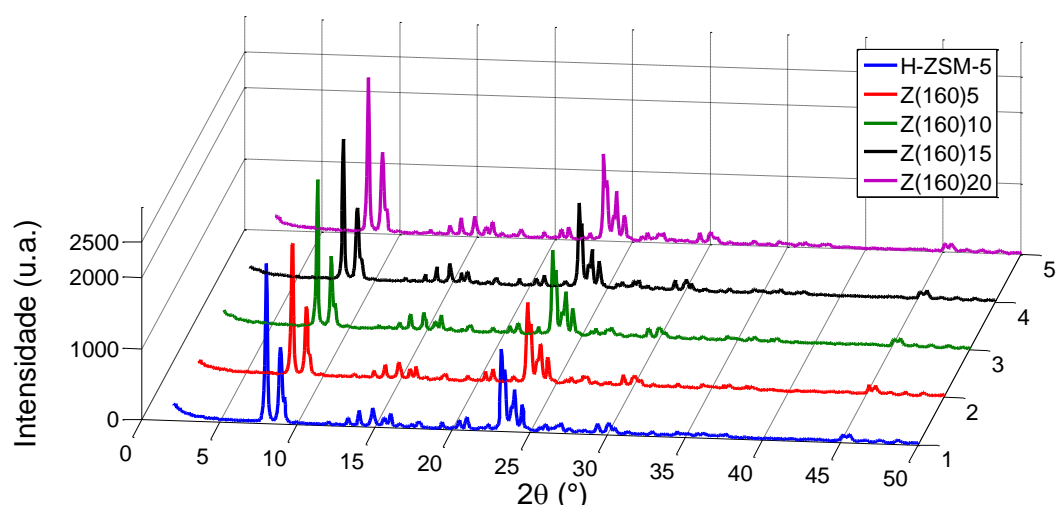


Figura B-5. Difratogramas da zeólita ZSM-5 pura calcinada e desaluminizadas 5, 10, 15 e 20% à 160 °C.

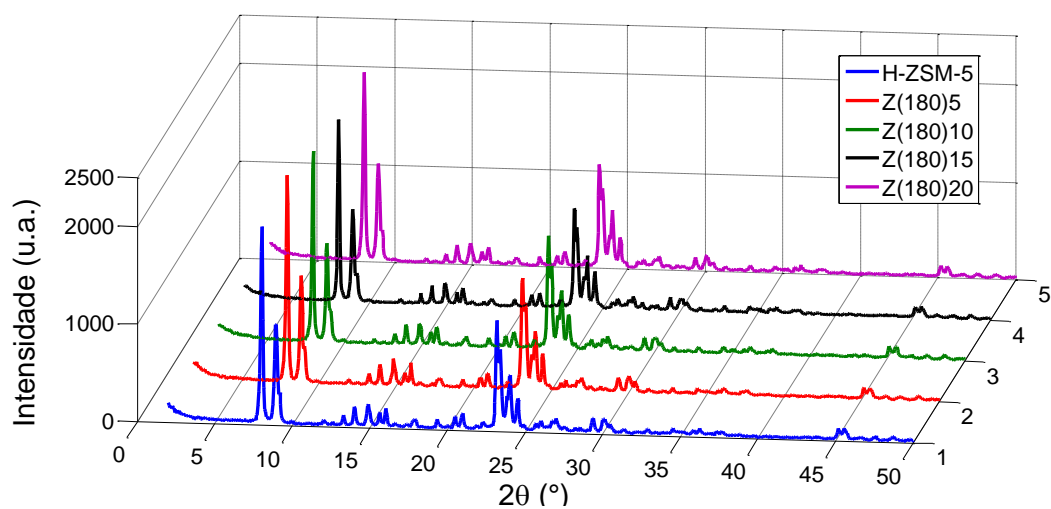


Figura B-6. Difratogramas da zeólita ZSM-5 pura calcinada e desaluminizadas 5, 10, 15 e 20% à 180 °C.

C. Parâmetros de Cella para Amostras ZSM-5 Desaluminizadas

Tabela C-1. Parâmetros “a”, “b”, “c” e “ β ” da cela monoclinica da zeólita ZSM-5 calculados com o programa EVA.

Amostra	a	b	c	β
H-ZSM-5	19,84	20,01	13,36	90,33
Z(60)5	19,84	20,04	13,36	90,33
Z(60)10	19,85	20,04	13,36	90,29
Z(60)15	19,88	20,08	13,36	90,33
Z(60)20	19,84	20,04	13,34	90,25
Z(80)5	19,83	20,00	13,33	90,33
Z(80)10	19,84	20,04	13,36	90,33
Z(80)15	19,80	20,00	13,32	90,33
Z(80)20	19,80	20,00	13,33	90,33
Z(100)5	19,78	19,95	13,30	90,33
Z(100)10	19,88	20,05	13,37	90,33
Z(100)15	19,84	20,04	13,36	90,33
Z(100)20	19,84	20,01	13,36	90,33
Z(120)5	19,88	20,04	13,37	90,33
Z(120)10	19,84	20,00	13,34	90,33
Z(120)15	19,86	20,04	13,39	90,33
Z(120)20	19,86	20,04	13,39	90,33
Z(140)5	19,86	20,04	13,36	90,25
Z(140)10	19,83	20,00	13,33	90,25
Z(140)15	19,84	20,00	13,37	90,25
Z(140)20	19,84	20,00	13,36	90,25
Z(160)5	19,83	20,00	13,36	90,29
Z(160)10	19,87	20,04	13,36	90,25
Z(160)15	19,83	20,00	13,34	90,22
Z(160)20	19,85	20,04	13,36	90,25
Z(180)5	19,84	20,00	13,37	90,29
Z(180)10	19,83	20,00	13,34	90,25
Z(180)15	19,80	20,00	13,32	90,25
Z(180)20	19,80	20,00	13,33	90,22

D. Dados da Análise Textural para as amostras de ZSM-5 Desaluminizadas

Tabela D-1. Resultados da análise textural para as amostras H-ZSM5 e as desaluminizadas a 60, 80, 100, 120, 140, 160 e 180 °C.

Amostras	Área Superficial BET (m ² /g)	Área de microporos - t-Plot (m ² /g)	Área superficial externa - t-Plot (m ² /g)	Volume de microporos - t-Plot (cm ³ /g)	Diâmetro de poro médio - BJH (nm)	Tamanho de poro - BET (nm)	Área superficial acumulativa BJH (m ² /g)	Diâmetro de poro - MP-Method (nm)	Volume de poro - MP-Method (cm ³ /g)	Área Superficial Acumulativa MP-Method (m ² /g)
H-ZSM-5	408,3	253,3	173,0	0,109	5,33	2,53	93,3	0,384	0,174	452,8
Z(60)5	372,7	248,8	123,9	0,114	6,11	2,76	91,0	0,380	0,164	430,5
Z(60)10	390,1	245,8	144,2	0,112	5,11	2,68	113,8	0,381	0,166	435,0
Z(60)15	400,1	250,4	149,7	0,114	5,09	2,68	117,9	0,381	0,170	445,4
Z(60)20	396,1	251,9	144,2	0,115	5,13	2,67	113,9	0,382	0,167	437,6
Z(80)5	391,3	241,9	149,3	0,111	5,01	2,72	122,5	0,382	0,165	433,5
Z(80)10	386,4	226,4	160,0	0,105	4,88	2,70	123,6	0,381	0,164	430,5
Z(80)15	394,6	242,6	145,3	0,111	5,10	2,69	114,8	0,381	0,165	434,0
Z(80)20	390,7	248,3	142,4	0,114	5,19	2,69	113,0	0,380	0,166	436,8
Z(100)5	366,8	234,0	132,8	0,107	5,44	2,72	103,4	0,380	0,155	407,3
Z(100)10	356,5	226,4	130,2	0,103	5,82	2,85	101,3	0,382	0,150	393,9
Z(100)15	392,9	248,3	144,6	0,113	5,13	2,66	112,2	0,384	0,167	434,2
Z(100)20	395,5	250,4	145,1	0,114	5,10	2,63	109,5	0,382	0,168	440,2
Z(120)5	409,2	277,1	132,1	0,125	5,92	2,59	88,5	0,381	0,176	462,9
Z(120)10	407,1	276,3	130,8	0,125	5,83	2,58	87,7	0,381	0,175	459,5
Z(120)15	411,9	232,1	179,8	0,108	6,03	2,58	86,2	0,386	0,177	458,1
Z(120)20	417,1	249,8	167,3	0,115	5,91	2,54	85,1	0,388	0,180	463,2
Z(140)5	396,4	226,7	169,6	0,105	5,74	2,61	91,1	0,385	0,169	439,6
Z(140)10	414,3	240,2	174,1	0,111	5,82	2,61	93,8	0,383	0,177	461,3
Z(140)15	395,2	228,8	166,4	0,105	5,87	2,57	84,9	0,388	0,169	435,2
Z(140)20	403,2	269,2	134,1	0,122	5,82	2,60	91,0	0,382	0,171	448,4
Z(160)5	423,3	239,1	184,2	0,110	5,68	2,56	93,7	0,384	0,181	472,1
Z(160)10	425,1	284,9	140,2	0,128	5,85	2,59	93,3	0,382	0,181	474,8

Anexo D

Z(160)15	417,3	289,5	127,8	0,130	5,74	2,57	92,5	0,384	0,178	463,3
Z(160)20	429,7	248,3	181,4	0,114	5,87	2,56	91,5	0,390	0,183	469,7
Z(180)5	417,8	248,4	169,4	0,114	5,98	2,57	88,3	0,387	0,178	459,8
Z(180)10	417,4	243,6	173,9	0,111	5,81	2,55	88,3	0,389	0,178	458,4
Z(180)15	420,5	247,8	172,7	0,114	5,75	2,57	93,2	0,387	0,179	463,3
Z(180)20	406,4	233,2	173,2	0,107	5,90	2,55	84,5	0,390	0,174	445,9

E. Gráficos de Infravermelho para as Amostras de ZSM-5 Desaluminizadas a 60, 100, 120, 140, 160 e 180 °C em 5, 10, 15 e 20%

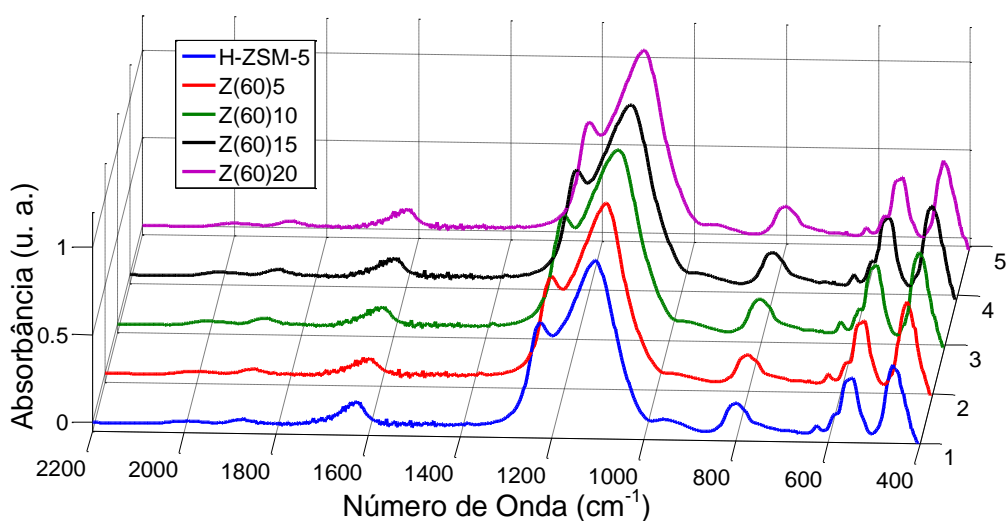


Figura E-1. Espectro de infravermelho da região estrutural da zeólita ZSM-5 pura protonada e das desaluminizadas a 5, 10, 15 e 20% a 60 °C.

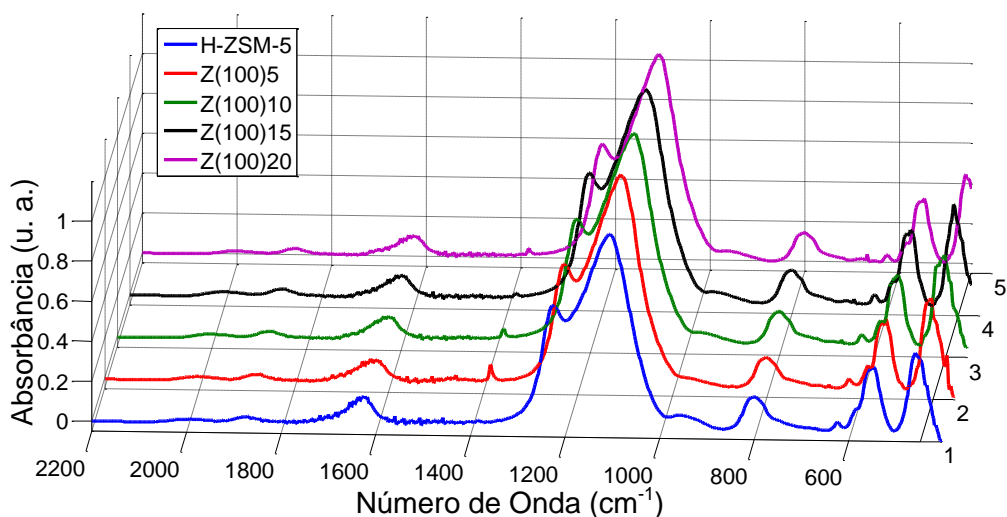


Figura E-2. Espectro de infravermelho da região estrutural da zeólita ZSM-5 pura protonada e das desaluminizadas a 5, 10, 15 e 20% a 100 °C.

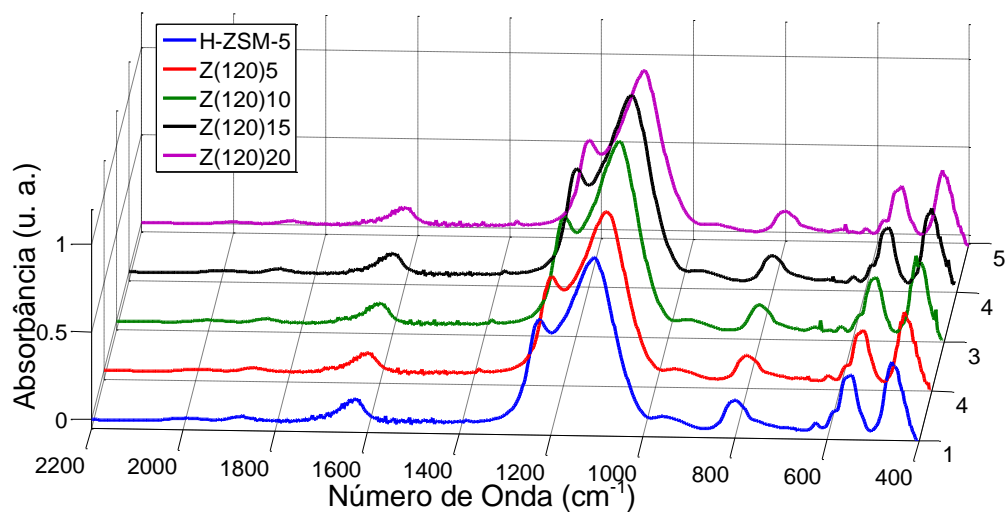


Figura E-3. Espectro de infravermelho da região estrutural da zeólita ZSM-5 pura protonada e das desaluminizadas a 5, 10, 15 e 20% a 120 °C.

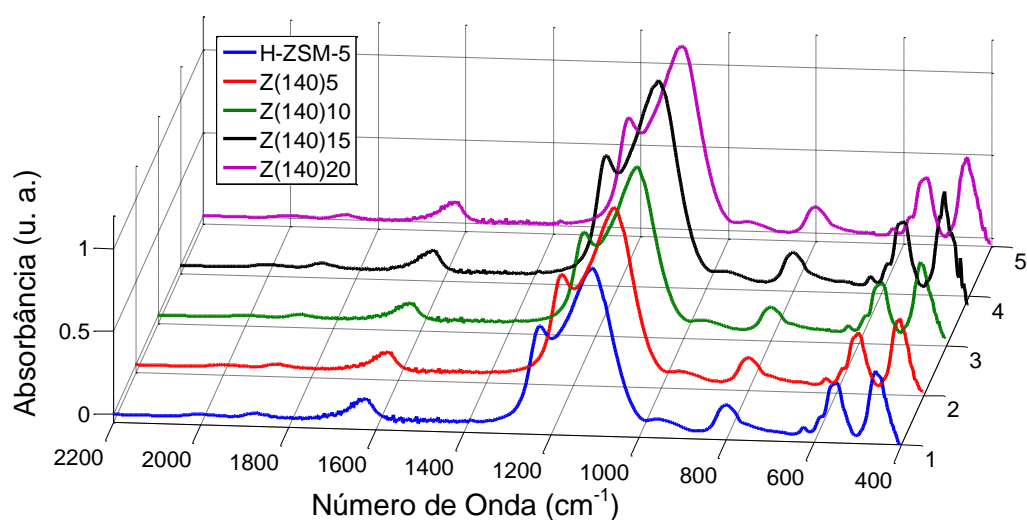


Figura E-4. Espectro de infravermelho da região estrutural da zeólita ZSM-5 pura protonada e das desaluminizadas a 5, 10, 15 e 20% a 140 °C.

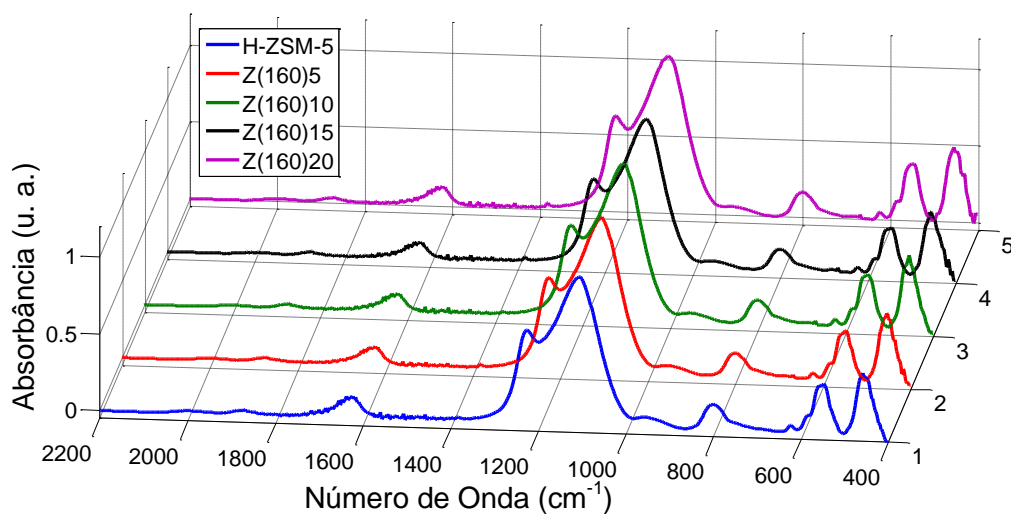


Figura E-5. Espectro de infravermelho da região estrutural da zeólita ZSM-5 pura protonada e das dealuminizadas a 5, 10, 15 e 20% a 160 °C.

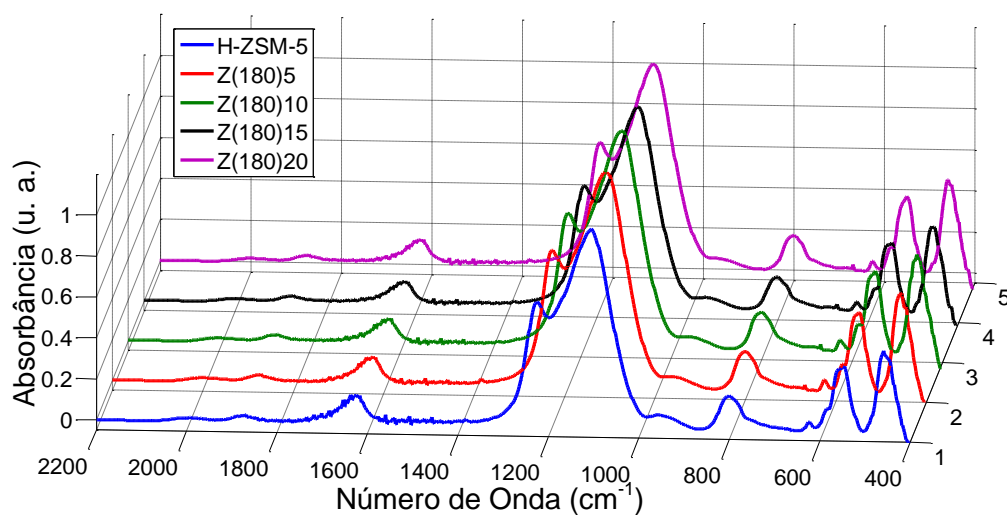


Figura E-6. Espectro de infravermelho da região estrutural da zeólita ZSM-5 pura protonada e das dealuminizadas a 5, 10, 15 e 20% a 180 °C.

F. Variação dos Valores de Número de Onda das Bandas Estruturais das Amostras de ZSM-5 Desaluminizadas

Tabela F-1. Números de onda (em cm^{-1}) das principais bandas estruturais sensíveis à estrutura da zeólita ZSM-5 ao longo da desaluminização de 5, 10, 15 e 20% a diferentes temperaturas.

Amostras	ν assimétrico	ν simétrico	Anel Duplo	Ligação T-O
H-ZSM-5	1105,3	799,7	547,3	459,1
Z(60)5	1229,2	801,3	548,4	455,0
Z(60)10	1229,0	801,2	548,8	456,3
Z(60)15	1229,0	801,4	551,1	455,6
Z(60)20	1228,6	801,4	548,8	459,2
Z(100)5	1229,0	802,1	548,3	452,9
Z(100)10	1229,8	800,8	549,5	451,1
Z(100)15	1229,1	801,1	549,2	458,1
Z(100)20	1228,5	799,9	548,4	459,6
Z(120)5	1226,1	802,3	551,4	458,3
Z(120)10	1226,3	800,5	547,5	460,4
Z(120)15	1227,3	800,6	548,3	455,6
Z(120)20	1227,3	800,7	547,9	459,1
Z(140)5	1226,9	801,9	549,9	454,4
Z(140)10	1226,7	801,4	547,6	459,7
Z(140)15	1227,4	801,2	549,6	455,6
Z(140)20	1227,3	800,3	549,0	456,0
Z(160)5	1226,6	799,8	548,7	454,7
Z(160)10	1227,5	803,0	550,0	455,2
Z(160)15	1226,9	802,6	547,4	458,1
Z(160)20	1227,5	800,3	547,8	455,6
Z(180)5	1227,4	800,9	548,2	456,1
Z(180)10	1227,5	800,5	548,0	456,9
Z(180)15	1227,4	799,7	547,4	459,0
Z(180)20	1227,5	799,9	548,9	457,9

G. Espectros de MAS RMN de ^{29}Si das amostras de ZSM-5 Desaluminizadas a 60, 100 e 120 °C em 5, 10, 15 e 20%.

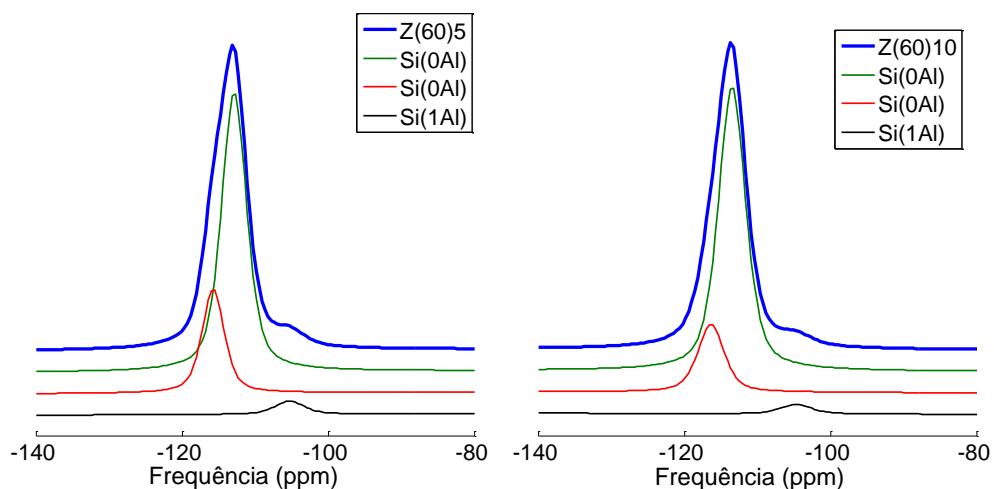


Figura G-1. Espectros deconvoluídos de MAS RMN de ^{29}Si da zeólita ZSM-5 desaluminizada à 80°C em 5% (à esquerda) e em 10% (à direita).

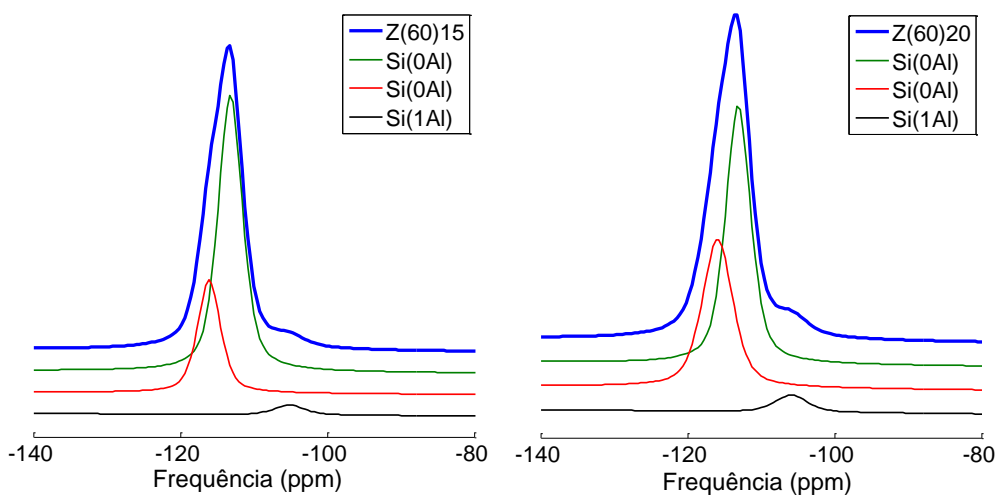


Figura G-2. Espectros deconvoluídos de MAS RMN de ^{29}Si da zeólita ZSM-5 desaluminizada à 80°C em 15% (à esquerda) e em 20% (à direita).

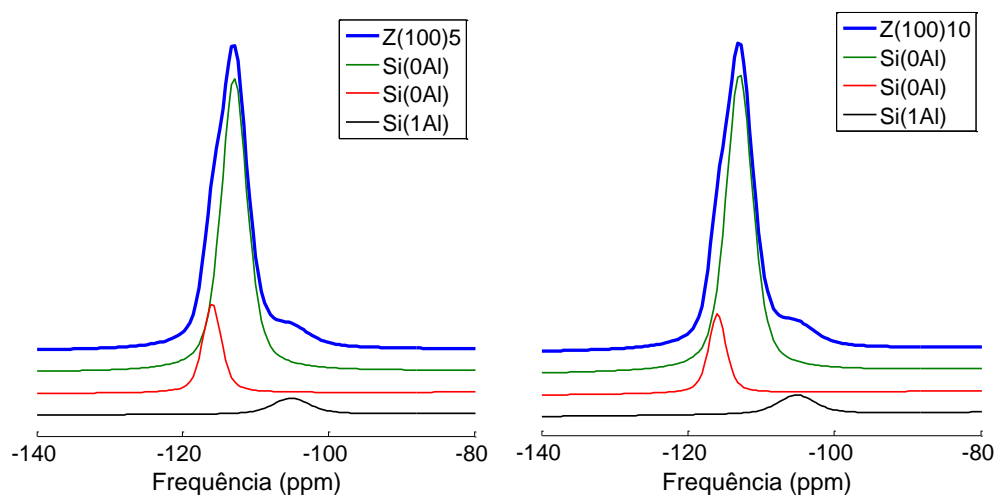


Figura G-3. Espectros deconvoluídos de MAS RMN de ^{29}Si da zeólita ZSM-5 desaluminizada à 100°C em 5% (à esquerda) e em 10% (à direita).

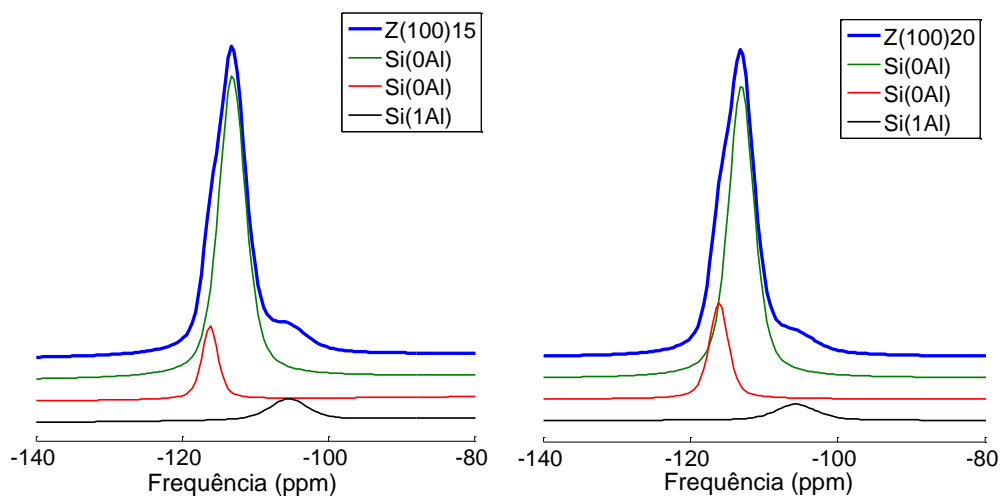


Figura G-4. Espectros deconvoluídos de MAS RMN de ^{29}Si da zeólita ZSM-5 desaluminizada à 100°C em 15% (à esquerda) e em 20% (à direita).

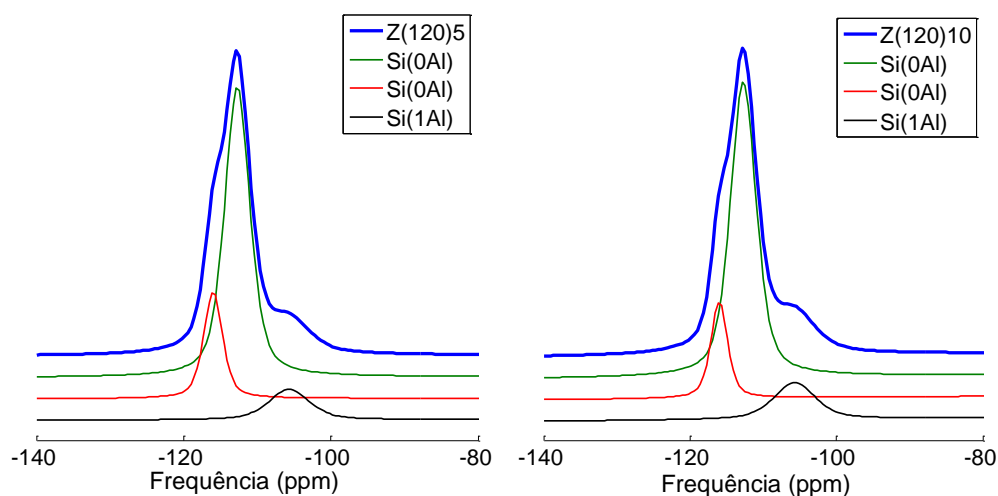


Figura G-5. Espectros deconvoluídos de MAS RMN de ^{29}Si da zeólita ZSM-5 desaluminizada à 120°C em 5% (à esquerda) e em 10% (à direita).

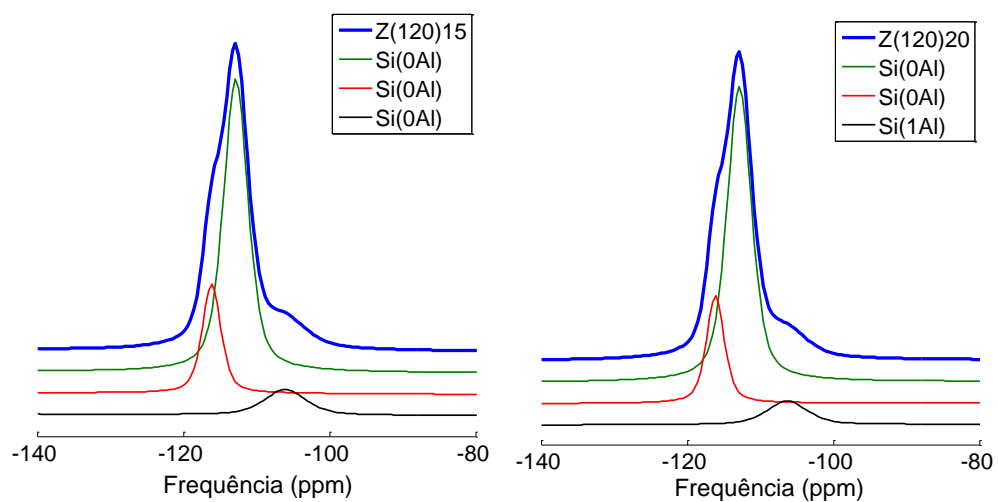


Figura G-6. Espectros deconvoluídos de MAS RMN de ^{29}Si da zeólita ZSM-5 desaluminizada à 120°C em 15% (à esquerda) e em 20% (à direita).

H. Gráficos das Tendências de Variação dos Ambientes de Al para Amostras de MOR e ZSM-5 ao Longo da Desaluminização a 80 °C.

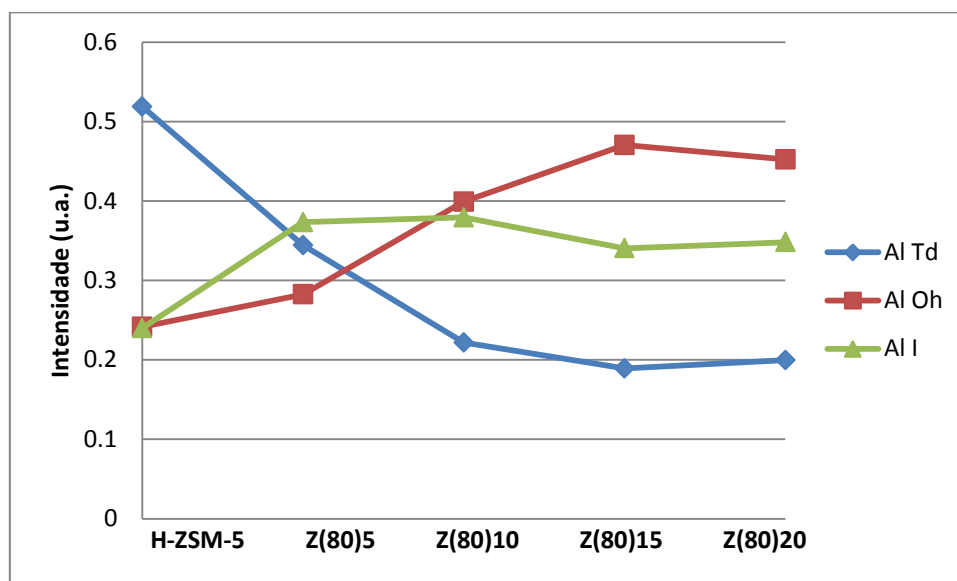


Figura H-1. Gráfico ilustrando a modificação da distribuição de ambientes de alumínio ao longo da desaluminização da zeólita ZSM-5 a 80 °C.

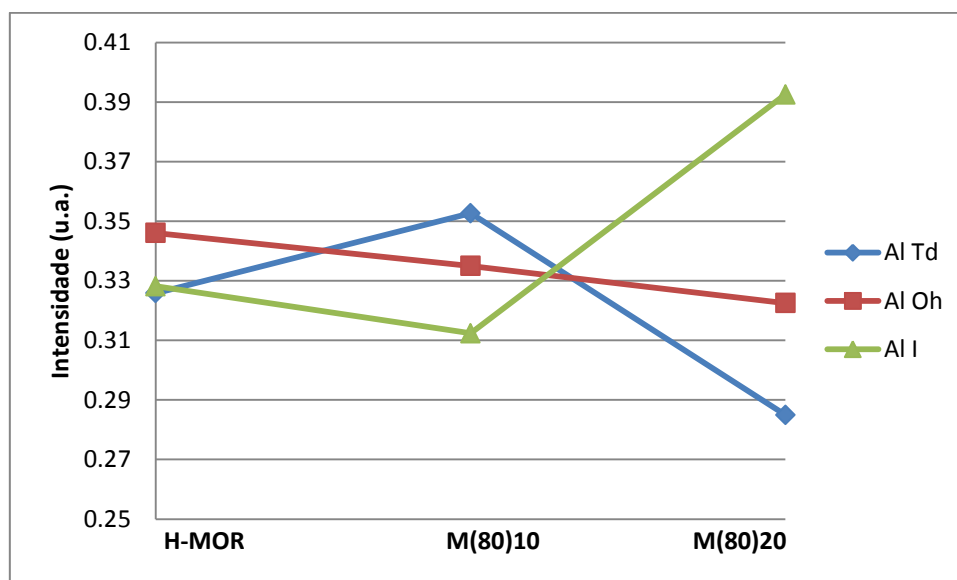


Figura H-2. Gráfico ilustrando a modificação da distribuição de ambientes de alumínio ao longo da desaluminização da zeólita H-MOR a 80 °C.

I. Gráficos com a Distribuição de Alumínio para as Zeólitas ZSM-5 Desaluminizadas a 60 e 100 °C em 5, 10, 15 e 20%.

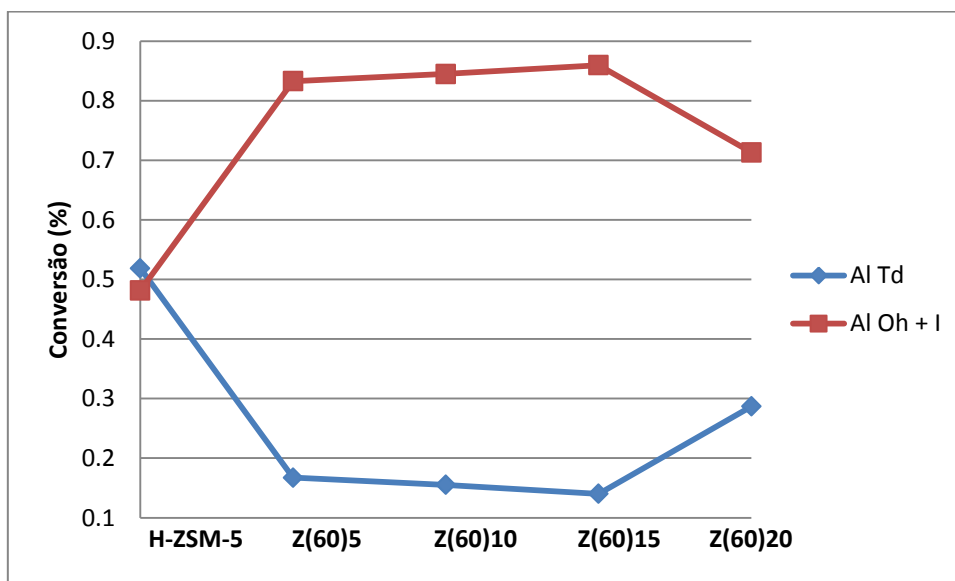


Figura I-1. Gráfico ilustrando a modificação da distribuição de ambientes de alumínio ao longo da desaluminização da zeólita ZSM-5 a 60 °C.

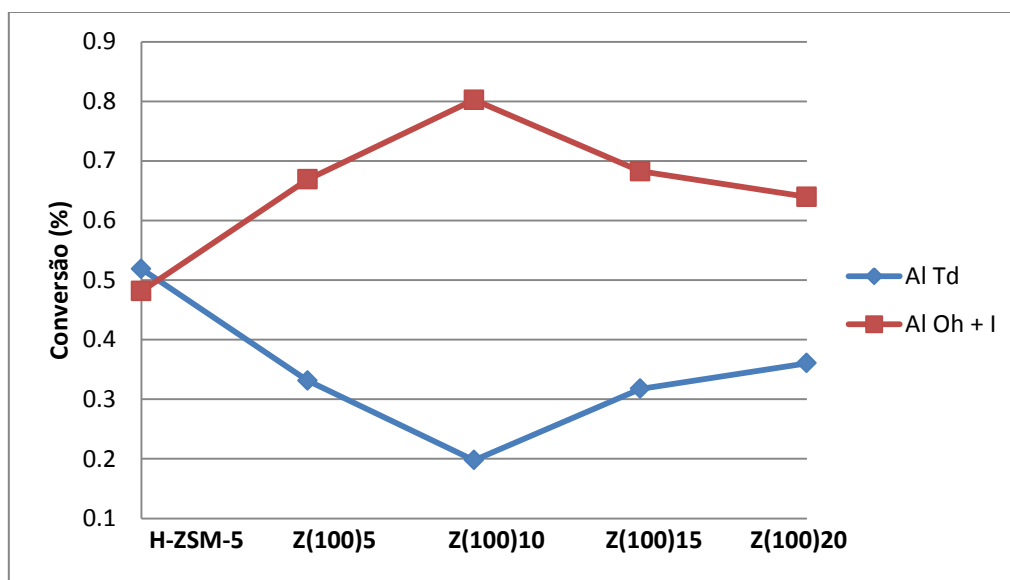


Figura I-2. Gráfico ilustrando a modificação da distribuição de ambientes de alumínio ao longo da desaluminização da zeólita ZSM-5 a 100 °C.

J. Espectros de Infravermelho das Amostras de ZSM-5 Desaluminizadas a 60, 100, 120, 140, 160 e 180 °C em 5, 10, 15 e 20%.

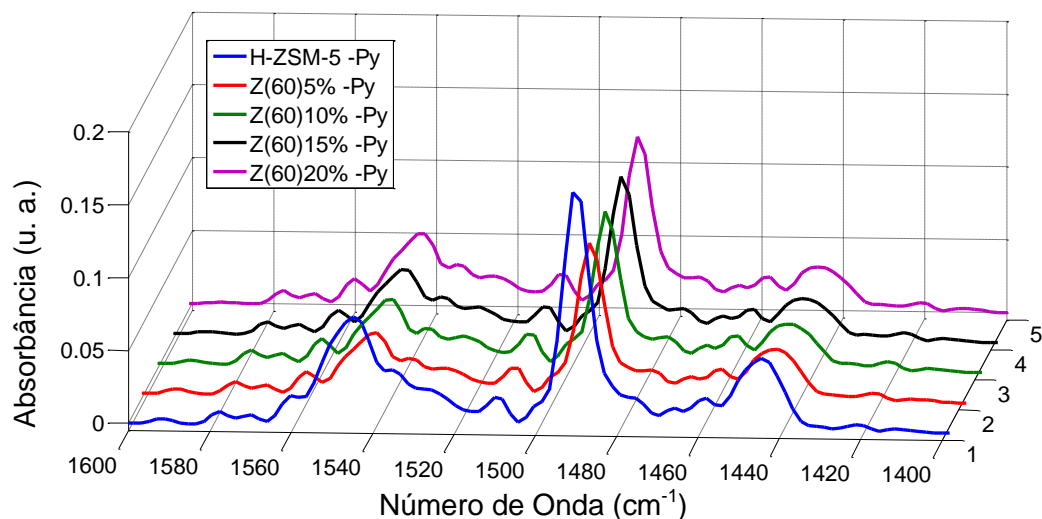


Figura J-1. Espectros de infravermelho na região onde aparecem as bandas da piridina adsorvida nas amostras H-ZSM-5 e nas desaluminizadas a 5, 10, 15 e 20% a 60 °C.

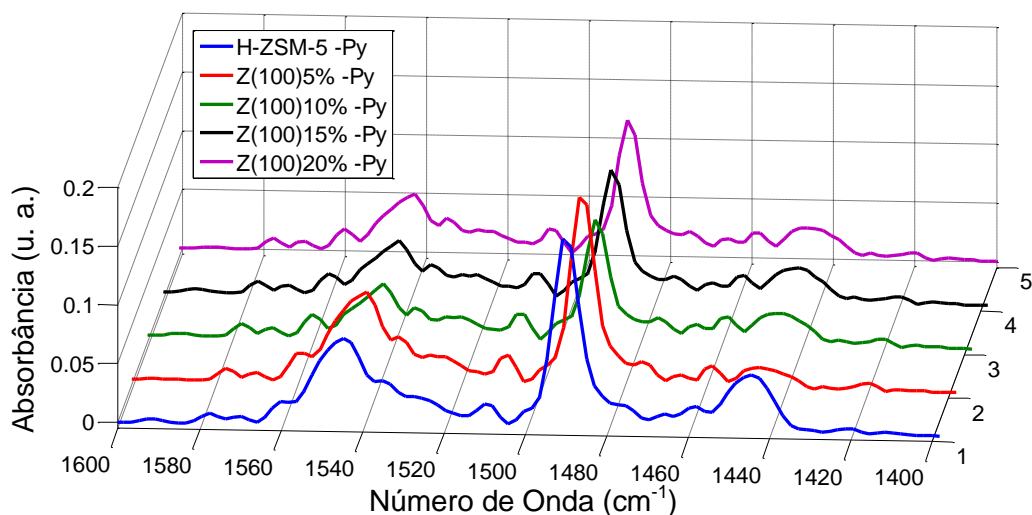


Figura J-2. Espectros de infravermelho na região onde aparecem as bandas da piridina adsorvida nas amostras H-ZSM-5 e nas desaluminizadas a 5, 10, 15 e 20% a 100 °C.

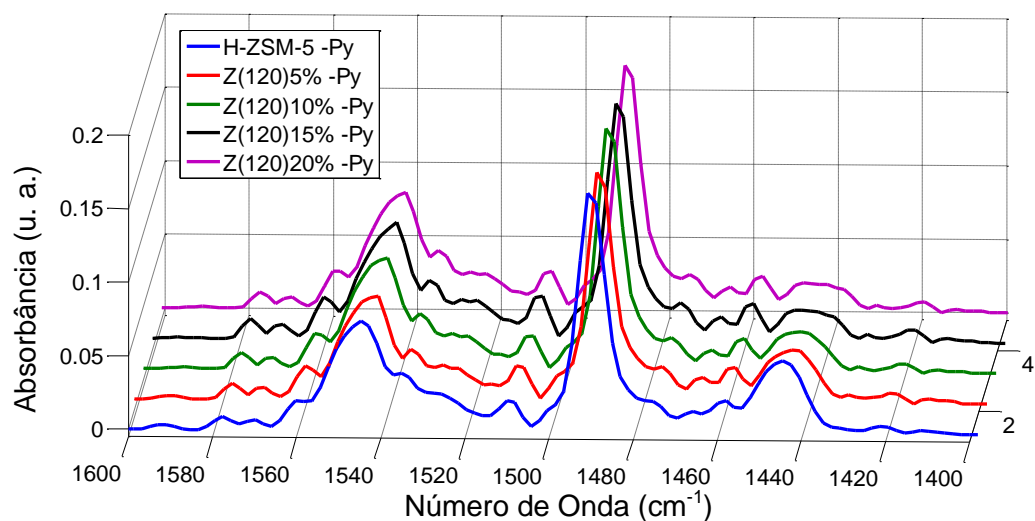


Figura J-3. Espectros de infravermelho na região onde aparecem as bandas da piridina adsorvida nas amostras H-ZSM-5 e nas desaluminizadas a 5, 10, 15 e 20% a 120 °C.

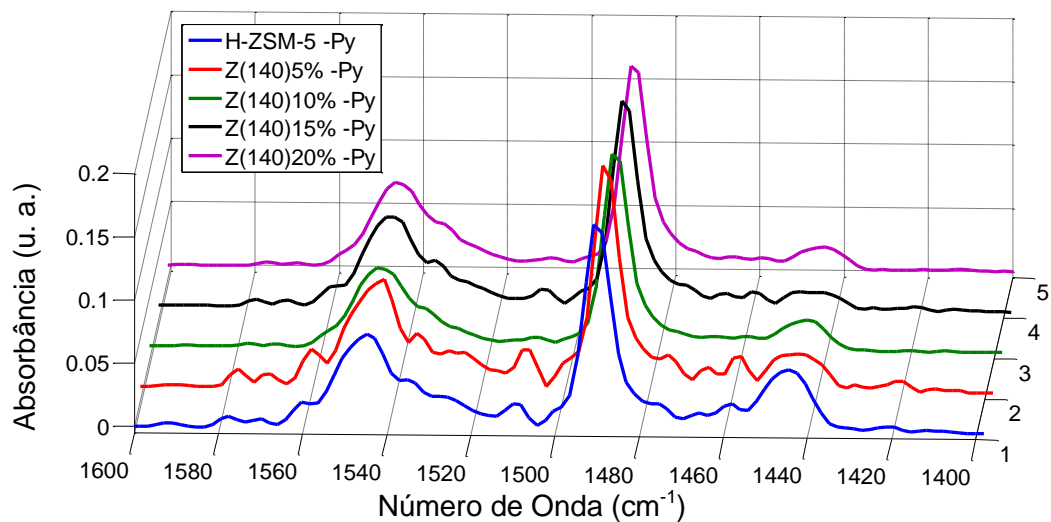


Figura J-4. Espectros de infravermelho na região onde aparecem as bandas da piridina adsorvida nas amostras H-ZSM-5 e nas desaluminizadas a 5, 10, 15 e 20% a 140 °C.

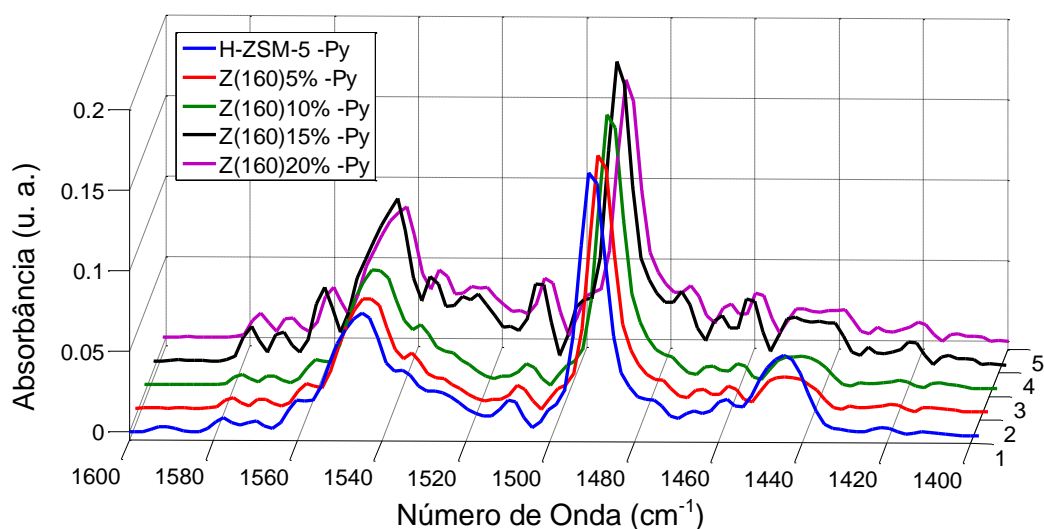


Figura J-5. Espectros de infravermelho na região onde aparecem as bandas da piridina adsorvida nas amostras H-ZSM-5 e nas desaluminizadas a 5, 10, 15 e 20% a 160 °C.

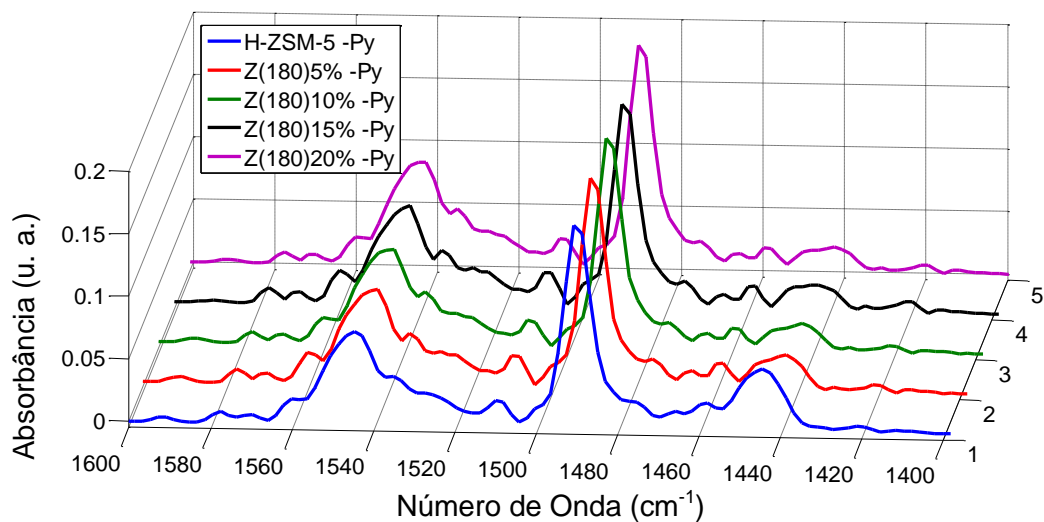


Figura J-6. Espectros de infravermelho na região onde aparecem as bandas da piridina adsorvida nas amostras H-ZSM-5 e nas desaluminizadas a 5, 10, 15 e 20% a 180 °C.

K. Números de Onda das Bandas de Piridina Adsorvida nas Amostras de ZSM-5 Desaluminizadas

Tabela K-1. Número de onda das bandas referentes à piridina adsorvida na H-ZSM-5 e nas desaluminizadas a 60, 80, 100, 120, 140, 160 e 180 °C.

Amostra	Número de onda (cm ⁻¹) referente a cada tipo de sítio ácido					
	Brönsted	Lewis	Brönsted e Lewis	Lewis Lix. ácida	Lewis	Ligação hidrogênio
H-ZSM-5-Py	1544,5	1509,2	1490,0	1465,8	1447,7	1442,0
Z(60)5-Py	1543,5	1509,1	1490,4	1465,8	1448,0	1442,0
Z(60)10-Py	1543,6	1509,1	1490,4	1465,8	1447,9	1441,7
Z(60)15-Py	1543,9	1509,2	1490,4	1465,8	1447,9	1441,5
Z(60)20-Py	1543,7	1509,1	1490,4	1465,8	1447,8	1441,5
Z(80)5-Py	1542,9	1508,9	1490,3	1466,1	1447,0	1440,2
Z(80)10-Py	1542,5	1508,7	1490,2	1466,1	1447,0	1438,5
Z(80)15-Py	1542,7	1508,6	1490,2	1466,1	1446,8	1439,0
Z(80)20-Py	1542,8	1508,8	1490,2	1466,0	1447,0	1439,4
Z(100)5-Py	1543,2	1508,6	1490,0	1465,9	1447,4	1440,5
Z(100)10-Py	1542,9	1509,1	1490,3	1466,0	1447,9	1441,4
Z(100)15-Py	1543,0	1509,0	1490,3	1465,9	1448,0	1441,9
Z(100)20-Py	1543,3	1509,3	1490,3	1466,2	1448,0	1441,3
Z(120)5-Py	1543,6	1509,2	1490,1	1466,0	1448,1	1441,8
Z(120)10-Py	1543,4	1509,0	1490,0	1465,9	1447,9	1441,4
Z(120)15-Py	1543,2	1508,9	1490,0	1466,0	1448,8	1441,1
Z(120)20-Py	1543,4	1508,8	1490,0	1465,9	1449,1	1439,8
Z(140)5-Py	1543,3	1509,0	1490,1	1466,1	1448,4	1441,5
Z(140)10-Py	1546,1	1509,3	1490,0	1466,2	1449,4	1443,4
Z(140)15-Py	1545,8	1509,3	1490,0	1466,3	1449,0	1441,7
Z(140)20-Py	1546,2	1509,6	1489,9	1466,5	1449,6	1443,4
Z(160)5-Py	1545,8	1509,5	1490,0	1466,3	1448,9	1441,9
Z(160)10-Py	1545,9	1509,6	1490,0	1466,3	1448,9	1441,9
Z(160)15-Py	1543,1	1509,1	1490,1	1466,1	1449,2	1440,1
Z(160)20-Py	1543,3	1509,3	1490,2	1466,2	1448,8	1439,8
Z(180)5-Py	1543,5	1509,1	1490,0	1466,1	1449,1	1441,8
Z(180)10-Py	1543,6	1509,3	1490,0	1466,3	1450,0	1441,6
Z(180)15-Py	1543,4	1509,1	1490,0	1466,1	1448,5	1440,7
Z(180)20-Py	1543,7	1509,2	1490,0	1466,3	1449,8	1441,2

L. Razões de Brönsted/Lewis para as amostras de ZSM-5 Desaluminizadas a 60, 100, 120, 140, 160 e 180 °C em 5, 10, 15 e 20%

Tabela L-1. Razão de sítios ácidos de Brönsted e de Lewis para as amostras ZSM-5 e desaluminizadas a 60, 100, 120, 140, 160 e 180 °C.

Amostra	Razão Brönsted/Lewis*
Z(60)5	3,10
Z(60)10	3,26
Z(60)15	3,58
Z(60)20	3,68
Z(100)5	8,32
Z(100)10	3,58
Z(100)15	3,90
Z(100)20	3,83
Z(120)5	4,96
Z(120)10	6,29
Z(120)15	14,78
Z(120)20	4,41
Z(140)5	7,72
Z(140)10	13,70
Z(140)15	11,97
Z(140)20	16,22
Z(160)5	6,44
Z(160)10	7,89
Z(160)15	2,38
Z(160)20	5,27
Z(180)5	8,52
Z(180)10	3,62
Z(180)15	7,63
Z(180)20	3,98

*A razão foi calculada a partir dos valores de integração das áreas de cada uma das bandas.

M. Curvas Termogravimétricas das Amostras de: ZSM-5 Desaluminizada em 5, 15 e 20% (80 °C); MOR Desaluminizada em 10, 15 e 20% (80 °C); e Y Desaluminizada em 10, 15 e 20% (80 °C)

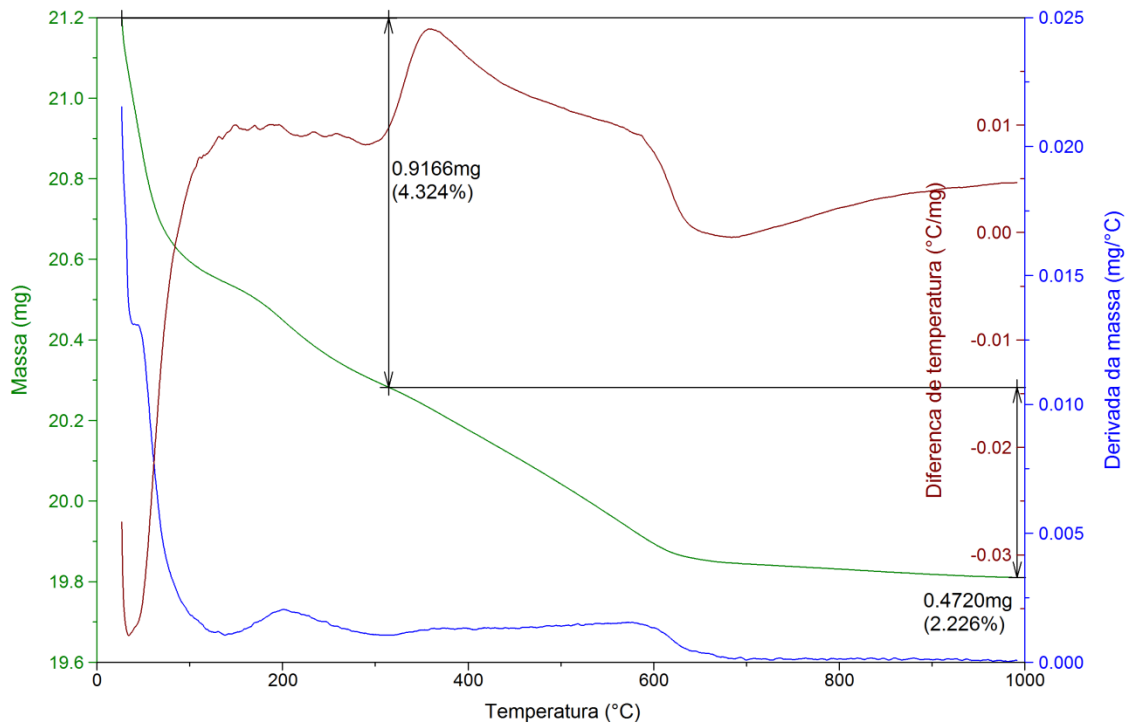


Figura M-1. Gráfico produzido na análise termogravimétrica (em N₂) da amostra Z(80)5 com piridina adsorvida.

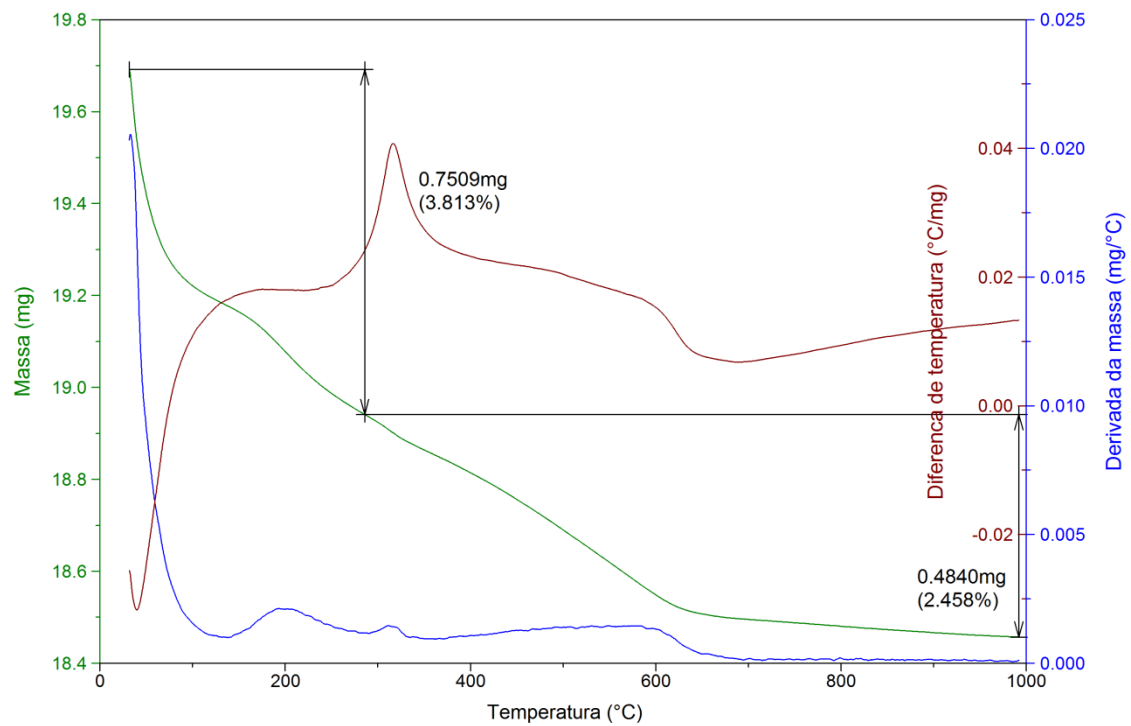


Figura M-2. Gráfico produzido na análise termogravimétrica (em N₂) da amostra Z(80)15 com piridina adsorvida.

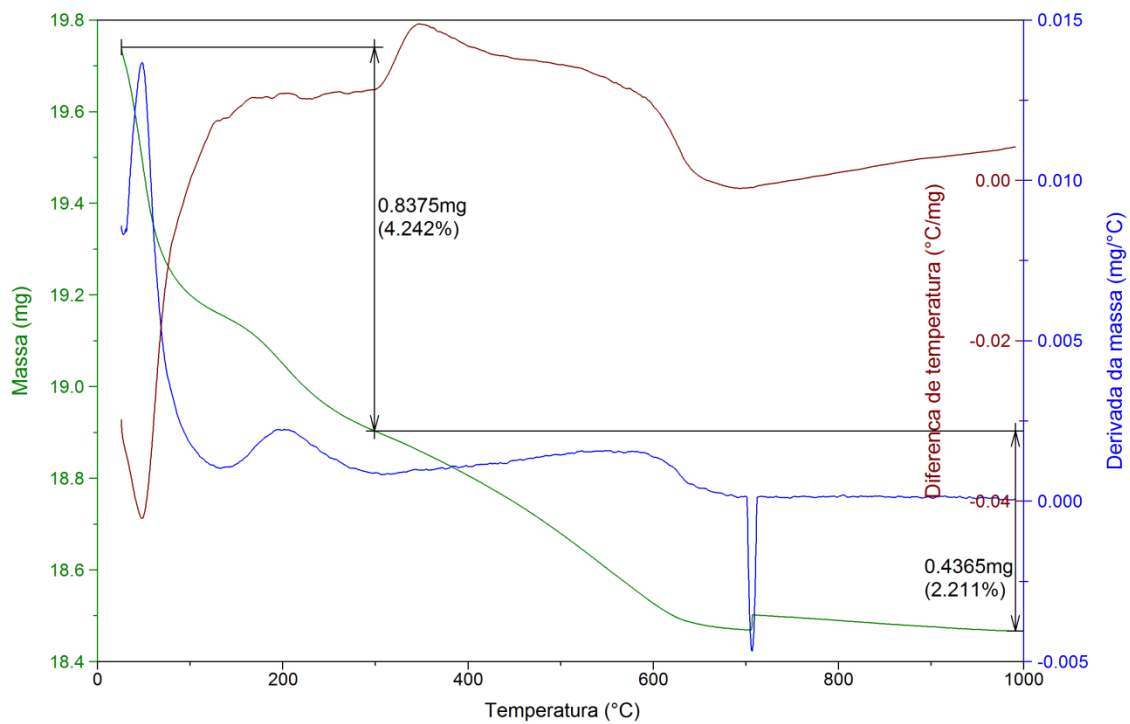


Figura M-3. Gráfico produzido na análise termogravimétrica (em N₂) da amostra Z(80)20 com piridina adsorvida.

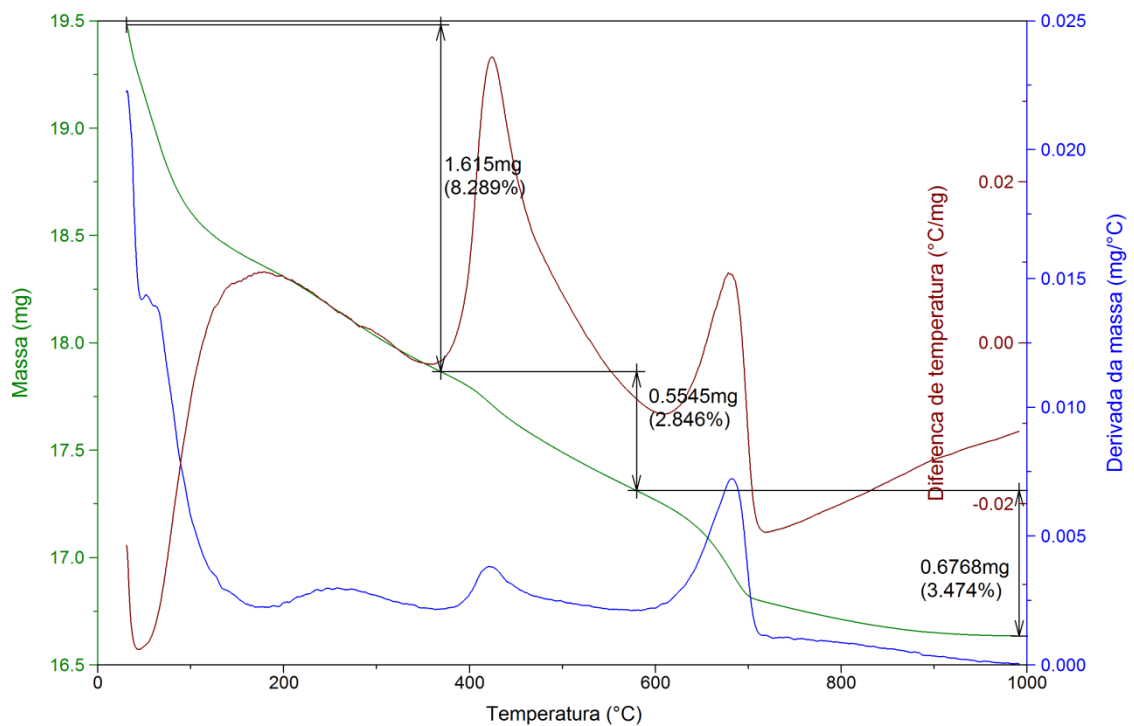


Figura M-4. Gráfico produzido na análise termogravimétrica (em N₂) da amostra M(80)10 com piridina adsorvida.

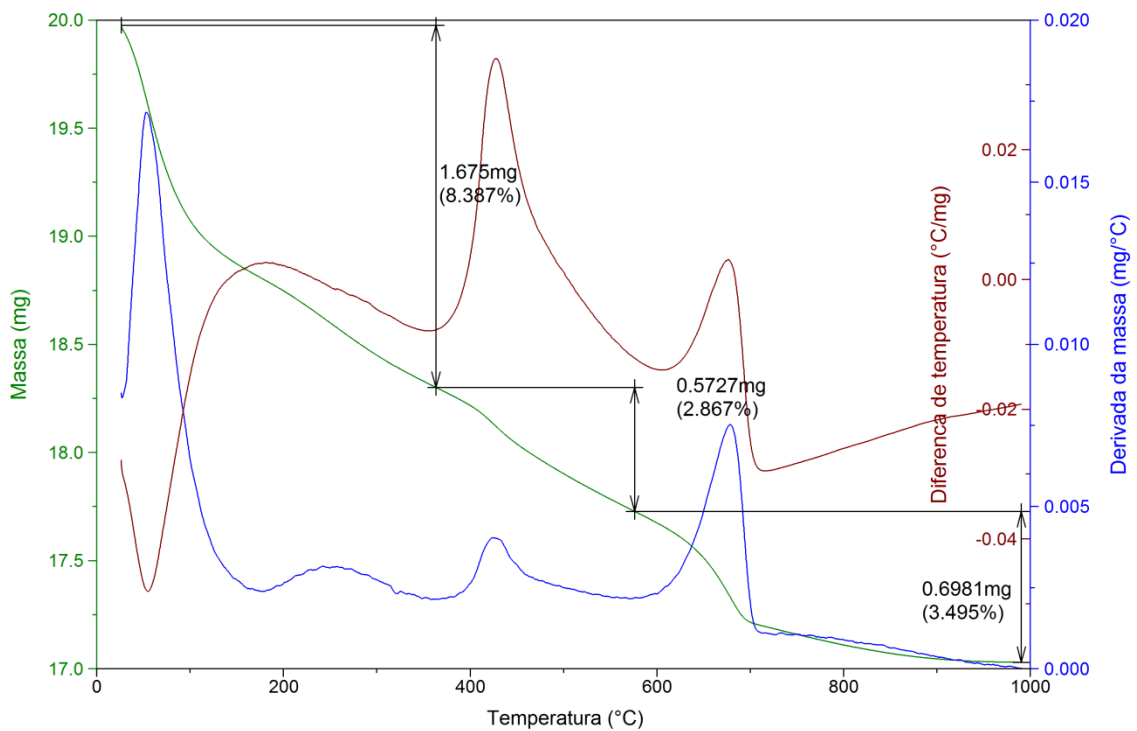


Figura M-5. Gráfico produzido na análise termogravimétrica (em N₂) da amostra M(80)15 com piridina adsorvida.

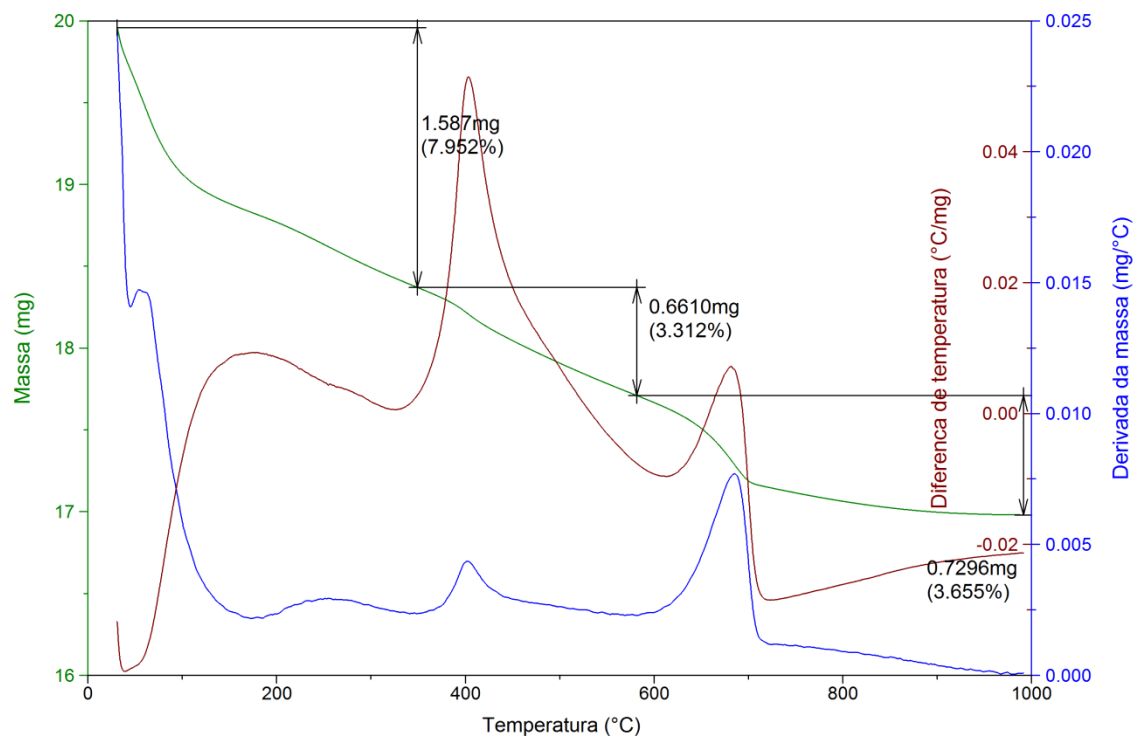


Figura M-6. Gráfico produzido na análise termogravimétrica (em N₂) da amostra M(80)20 com piridina adsorvida.

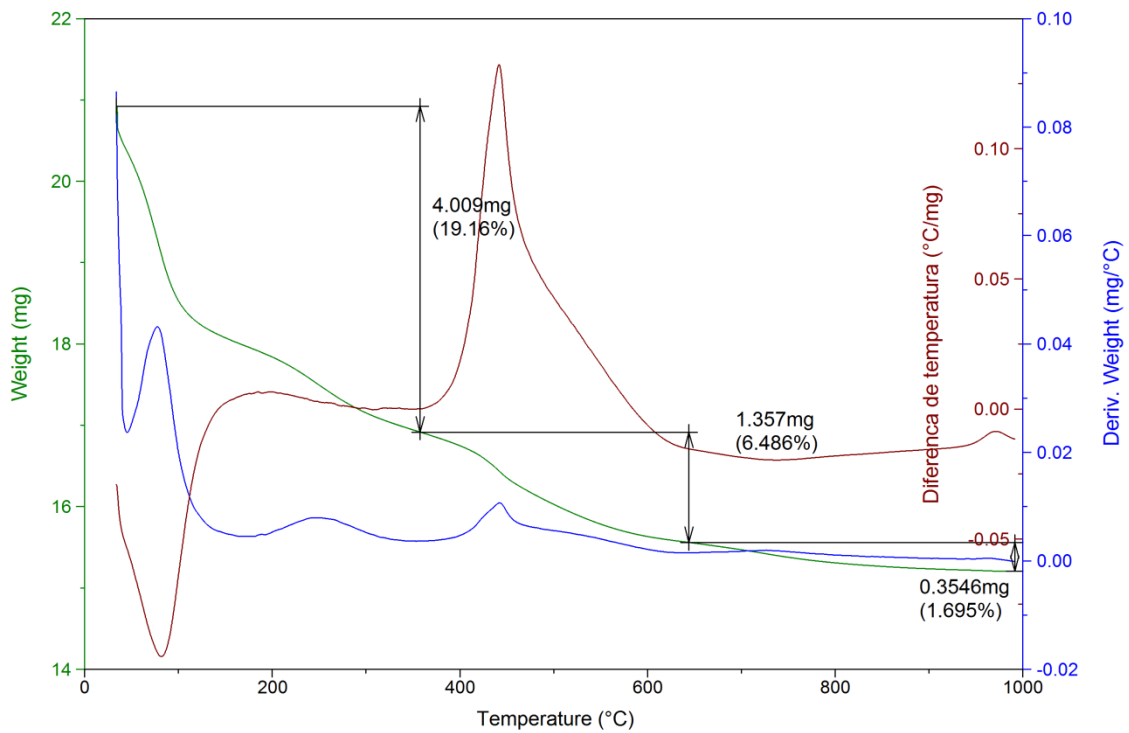


Figura M-7. Gráfico produzido na análise termogravimétrica (em N₂) da amostra Y(80)10 com piridina adsorvida.

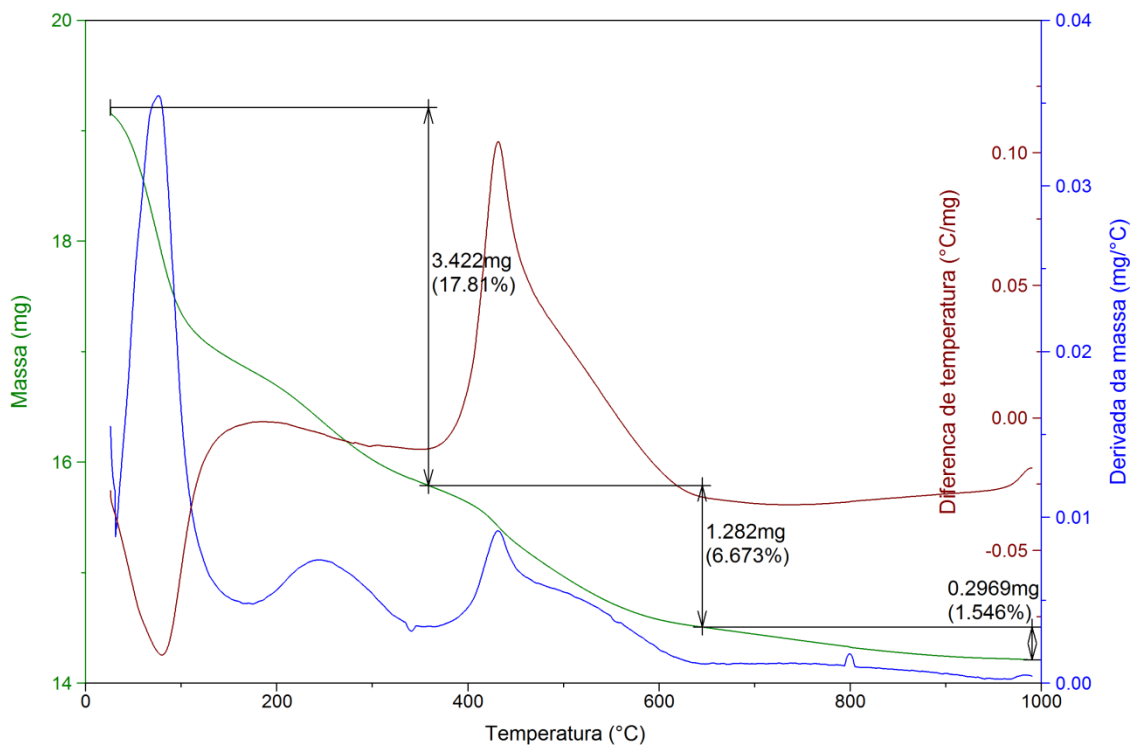


Figura M-8. Gráfico produzido na análise termogravimétrica (em N₂) da amostra Y(80)15 com piridina adsorvida.

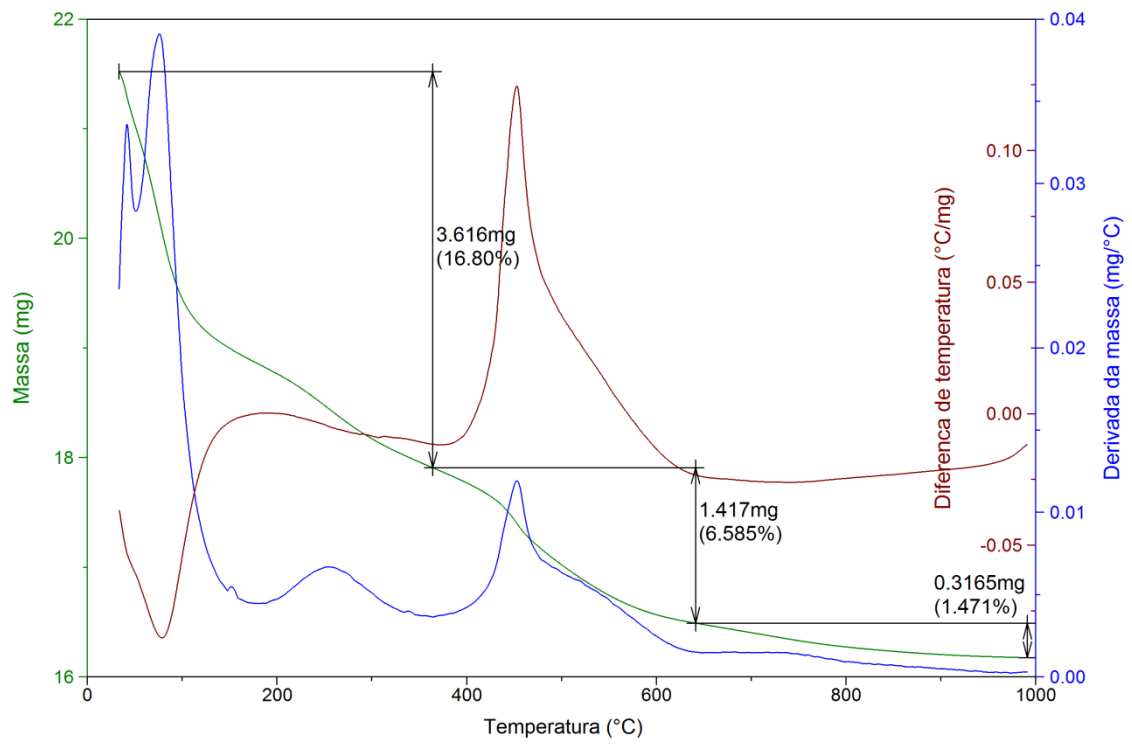


Figura M-9. Gráfico produzido na análise termogravimétrica (em N₂) da amostra Y(80)20 com piridina adsorvida.

N. Conversões da Desidratação de Álcoois nas Temperaturas de 300, 250 e 200 °C

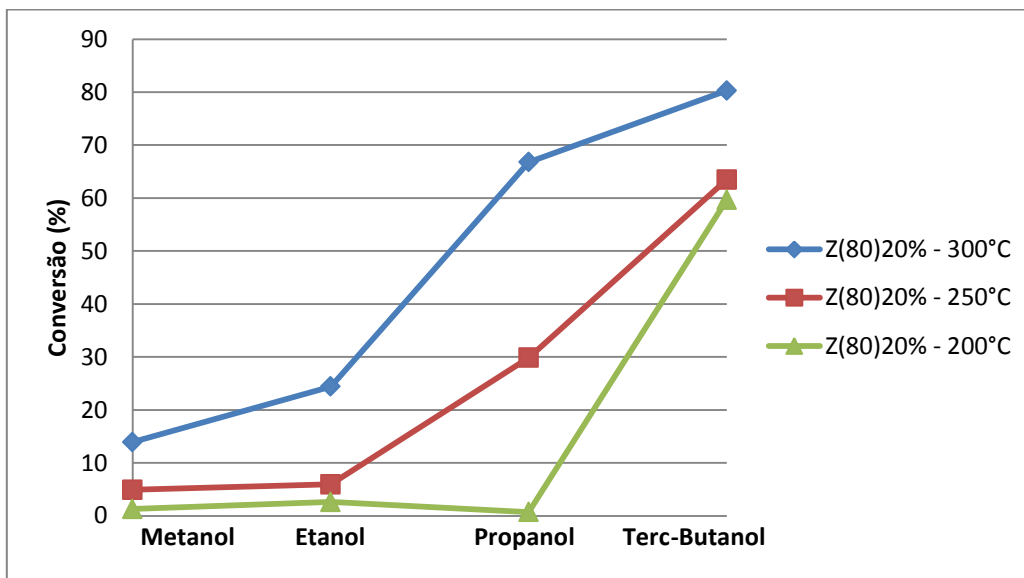


Figura N-1. Gráfico com as conversões de metanol em dimetiléter, etanol em etileno, propanol em propileno e terc-butanol em isobutileno com temperatura reacional de 300, 250 e 200 °C para a amostra Z(80)20.

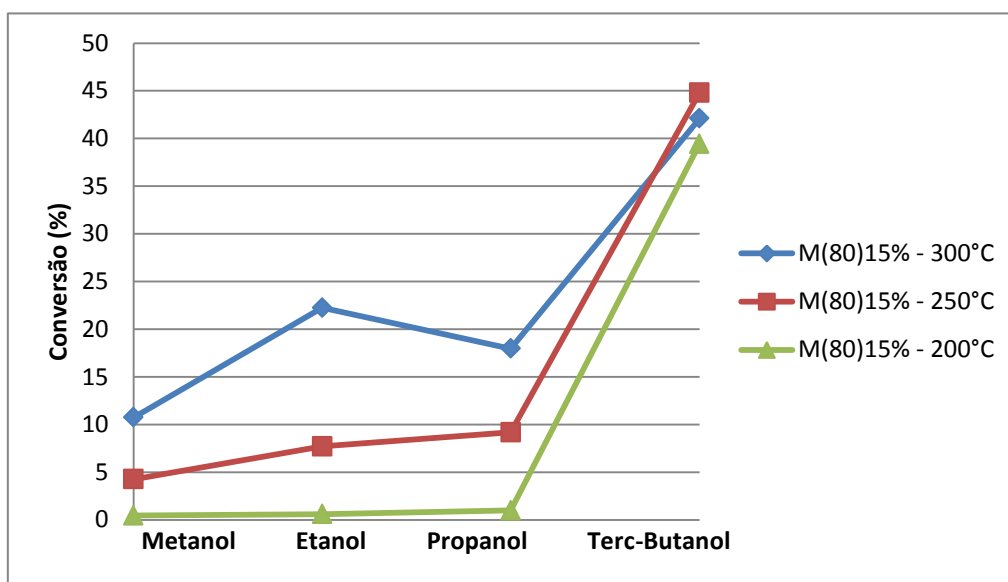


Figura N-2. Gráfico com as conversões de metanol em dimetiléter, etanol em etileno, propanol em propileno e terc-butanol em isobutileno com temperatura reacional de 300, 250 e 200 °C para a amostra M(80)5.

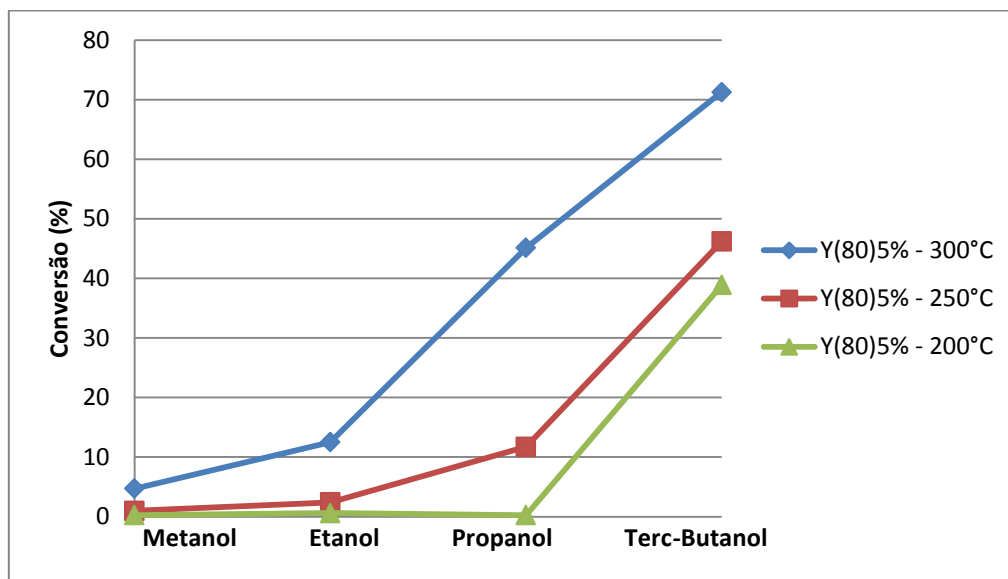


Figura N-3. Gráfico com as conversões de metanol em dimetiléter, etanol em etileno, propanol em propileno e terc-butanol em isobutileno com temperatura reacional de 300, 250 e 200 °C para a amostra Y(80)5.