



Universidade de Brasília
Programa de Pós-Graduação em Química

TESE DE DOUTORADO

***A Influência do Processo de Desaluminização na
Estrutura, Acidez e Propriedade Catalítica de
Zeólitas***

Júlia Marina Müller

Orientadora

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

Brasília, DF

2017



Universidade de Brasília
Programa de Pós-Graduação em Química

TESE DE DOUTORADO

Júlia Marina Müller

A Influência do Processo de Desaluminização na Estrutura, Acidez e Propriedade Catalítica de Zeólitas

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de Brasília como parte do requisito para o Título de Doutor em Química.

Orientadora

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

Brasília, DF

2017

Folha de Aprovação

Comunicamos a aprovação da Defesa de Tese de Doutorado do (a) aluno (a) **Júlia Marina Müller**, matrícula nº **13/0092321**, intitulada "**A Influência do Processo de Desaluminização na Estrutura, Acidez e Propriedade Catalítica de Zeólitas**", apresentada no (a) Auditório Lauro Morhy do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 6 de fevereiro de 2017.

Prof.^a Dra. Sílvia Cláudia L. Dias
Presidente de Banca (IQ/UnB)

Dra. Ednéia Caliman
Membro Titular (ANP)

Prof. Dr. José Roberto S. Politi
Membro Titular (IQ/UnB)

Dra. Luciana Diniz Borges
Membro Titular (IQ/UnB)

Prof. Dr. Luiz Marcos Dezaneti
Membro Titular (IFB)

Prof. Dr. Marcello Moreira Santos
Membro Suplente (IQ/UnB)

Em 6 de fevereiro de 2017.

Dedico este trabalho aos meus pais, pelo amor, apoio e cuidados. Ao meu namorado pelo amor, pelos momentos de descontração e por ter me incentivado a realizar o planejamento fatorial.

Agradecimentos

Aos meus pais, namorado e amigos, por estarem sempre ao meu lado, por me darem forças e por alegrarem a minha vida.

Agradeço em especial à minha orientadora Sílvia Claudia Loureiro Dias e ao professor José Alves Dias pela enorme contribuição com este trabalho.

Ao professor Julio Lemos de Macedo, por permitir o uso do equipamento de EDX/FRX e pelos ensinamentos.

Ao professor Edenir Rodrigues Pereira Filho, que, em seu minicurso e livro de planejamento fatorial em química, muito ajudou no desenvolver do final deste trabalho.

Ao professor Marcos Juliano Prauchner, que concedeu o uso do IV no LMC e ao professor Vinícius de Melo, por dispor de seu tempo para auxiliar com as medições no referido equipamento.

Ao professor Gesley Alex Veloso Martins, que concedeu o uso do IV na Central Analítica.

Ao professor Sebastião William da Silva (IF), que concedeu o uso do IV da Física. Ao físico Hermano Dantas Farias, pelo auxílio com as análises de IV no Instituto de Física.

À professora Maria José Araújo Sales, por conceder o uso do equipamento de análises térmicas na Central Analítica.

À professora Dâmaris Silveira (FAR), pelo empréstimo do ácido bórico.

Ao Diogo Nakai e à Ana Elisa Barreto, pelo auxílio com as análises de CHN.

À Central Analítica, em especial ao químico Luiz Eduardo Celino Benedito, pelas análises de RMN de sólidos e, ao Alan Ribeiro Mól, pelo auxílio no conserto do equipamento de GC-FID.

Este trabalho recebeu auxílio financeiro do CNPq (bolsa de doutorado e taxa de bancada), MCT/CNPq, DPP/IQ/UnB, FINATEC, FINEP-CTPetro, FINEP-CTInfra, FAPDF e Petrobras.

Júlia M. Müller,

janeiro de 2017.

Resumo

Este trabalho apresentou a evolução de três metodologias de estudo para a desaluminização em estado sólido de zeólitas com hexafluorossilicato de amônio. A primeira, com a modificação de apenas uma variável, o grau de desaluminização (5, 10, 15 ou 20%mol de remoção de Al, em reação a 80 °C no vácuo por 2h e posterior lavagem com água quente), foi realizada para as zeólitas *BEA, FER, MOR, Y e ZSM-5. Na segunda metodologia (estudo desenvolvido apenas para *BEA), buscou-se o ponto ótimo de cada uma das variáveis de desaluminização dentro de uma combinação específica das demais variáveis (temperatura de reação: 80, 150 ou 190 °C; grau de desaluminização: 10 ou 70%mol; umidade: baixa, ambiente ou alta; lavagem: tampão de acetato de amônio quente ou em temperatura ambiente, água quente ou sem lavagem). A terceira metodologia (estudo realizado apenas para FER) envolveu o uso do planejamento fatorial fracionário para estudar os contrastes (efeitos confundidos) das variáveis de desaluminização em uma determinada resposta (na razão Si/Al, na quantidade de sítios ácidos, na conversão catalítica). Foram realizadas caracterizações estruturais (DRX, IV, FRX, análise textural, RMN de ²⁷Al) e ácidas (adsorção gasosa de piridina seguida de análises de CHN ou TG e IV). Testes catalíticos foram feitos com a reação de desidratação de etanol em microrreator de leito fixo e fluxo pulsado (quantificação de produtos via GC-FID e de coque via CHN). Os métodos de reação foram modificados a cada metodologia, sendo que a intercomparação das respostas catalíticas de amostras de metodologias diferentes não pôde ser realizada. HY5, HY10 (Metodologia 1) e HB(190)70.U.TA (Metodologia 2) mostraram melhoras no rendimento para etileno (69,9%, 70,3% e 63,8%, respectivamente) em comparação a HY (59,4%) e a HB (48,8%). HF5 e HF10 formaram menos coque (0,3%*m/m* de carbono) que a HF (0,9%*m/m*). O planejamento fatorial indicou que a razão Si/Al pode depender apenas do grau de desaluminização e da umidade. Já a quantidade de sítios ácidos pareceu depender em maior grau da lavagem e da temperatura da reação.

Palavras-chave: desaluminização, HFSA, zeólitas, desidratação, etanol.

Abstract

This work presented the evolution of three study methodologies for solid-state dealumination of zeolites with ammonium hexafluorosilicate. The first methodology, with the modification of only one variable, the degree of dealumination (5, 10, 15 or 20 mol% of Al removal, in reaction with vacuum at 80 °C for 2 h, followed by washing procedure with hot water), was developed with zeolites *BEA, FER, MOR, Y and ZSM-5. In the second methodology (a study developed only for *BEA), the optimum point of each of the variables of dealumination was found within a specific combination of the other variables (reaction temperature: 80, 150 or 190 °C; degree of dealumination: 10 or 70 mol%; humidity: low, ambient or high; washing procedure: hot or ambient ammonium acetate buffer, hot water or no washing procedure). And the third methodology (study conducted only for FER) was related to the use of fractional factorial design to study the contrasts (confounded effects) of the dealumination variables in a given response (Si/Al ratio, number of acid sites, catalytic conversion). Structural (XRD, IR, XRF, textural analysis, ²⁷Al NMR) and acid (gas adsorption of pyridine followed by CHN or TG and IR analyzes) characterizations were performed. Catalytic tests were made with the reaction of ethanol dehydration in a fixed-bed pulsed-flow microreactor (product quantification with GC-FID and coke with CHN analysis). The reaction methods were modified in each methodology, therefore intercomparison of the catalytic responses of samples from different methodologies cannot be performed. HY5, HY10 (methodology 1) and HB(190)70.U.TA (methodology 2) showed improvements in yield for ethylene (69.9%, 70.3% and 63.8%, respectively) compared to HY (59.4%) and HB (48.8%). HF5 and HF10 formed less coke (0.3%_{m/m} carbon) than HF (0.9%_{m/m}). The factorial design indicated that the Si/Al ratio might depend only on the degree of dealumination and moisture. However, the amount of acid sites seemed to depend in a greater extent on the washing procedure and on the reaction temperature.

Key words: dealumination, HFSA, zeolites, dehydration, ethanol.

Índice

Resumo.....	vii
Abstract.....	viii
Índice.....	viii
Lista de Abreviaturas e Siglas.....	xii
Lista de Tabelas.....	xiii
Lista de Figuras.....	xvii
1. Introdução e Objetivos.....	1
1.1. Introdução.....	2
1.2. Objetivos Específicos.....	4
2. Revisão da Literatura.....	6
2.1. Breve Histórico das Zeólitas.....	7
2.2. Composição e Estrutura das Zeólitas.....	9
2.3. Zeólitas e Modificações Pós-Síntese.....	14
2.3.1. Desaluminização de Zeólitas.....	14
2.4. Aplicações Catalíticas.....	22
2.4.1. Desidratação de Etanol para Produção de Etileno.....	22
3. Metodologia Experimental.....	27
3.1. Materiais Utilizados.....	28
3.2. Preparação de Catalisadores pela Desaluminização.....	30
Metodologia 1: Estudo do Grau de Desaluminização.....	30
Metodologia 2: Modificando uma Variável de Cada Vez.....	31
Metodologia 3: Planejamento Fatorial Fracionário.....	34
3.3. Identificação das Amostras.....	36
3.4. Técnicas de Caracterização Estrutural.....	38
3.4.1. Difração de Raios X (DRX).....	38
3.4.2. Análise Textural.....	38
3.4.3. Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (IV-TF).....	39
3.4.4. Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX/EDX).....	39
3.4.5. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) no Estado Sólido com Rotação no Ângulo Mágico (RAM) de ²⁷ Al.....	41

3.5. Técnicas de Caracterização Ácida por Adsorção Gasosa de Piridina: Análises de Infravermelho, de CHN e de Termogravimetria	42
3.6. Atividade Catalítica dos Materiais	43
3.6.1. Desidratação de Etanol Usando Microrreator de Pulso	43
4. Resultados e Discussões	45
4.1. Caracterização Estrutural das Zeólitas	46
4.1.1. Difração de Raios X (DRX)	46
4.1.2. Análise Textural	46
4.1.3. Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (IV-TF)	51
4.1.4. Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX/EDX)	52
4.1.5. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) no Estado Sólido com Rotação no Ângulo Mágico (RAM) de ²⁷ Al.....	53
4.2. Técnicas de Caracterização Ácida por Adsorção Gasosa de Piridina: Análises de Infravermelho e CHN.....	55
4.3. Atividade Catalítica dos Materiais	56
4.4. Considerações Finais do Capítulo 4	60
5. Resultados e Discussões	64
5.1. Introdução à Metodologia 2.....	65
5.2. Atividade Catalítica dos Materiais	66
5.3. Caracterização Estrutural e Ácida das Zeólitas.....	68
5.3.1. Difração de Raios X (DRX)	68
5.3.2. Análise Textural	69
5.3.3. Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (IV-TF)	71
5.3.4. Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX/EDX)	72
5.3.5. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) no Estado Sólido com Rotação no Ângulo Mágico (RAM) de ²⁷ Al.....	73
5.3.6. Técnicas de Caracterização Ácida por Adsorção Gasosa de Piridina: Análises de Infravermelho e de Termogravimetria	74
5.4. Discussão de Resultados.....	75
5.6. Considerações Finais do Capítulo 5	76
6. Resultados e Discussões	78
6.1. Introdução à Metodologia 3.....	79

6.2. Caracterização Estrutural das Zeólitas	79
6.2.1. Difração de Raios X (DRX)	79
6.2.2. Análise Textural	80
6.2.3. Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (IV-TF)	82
6.2.4. Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX/EDX)	83
6.2.5. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) no Estado Sólido com Rotação no Ângulo Mágico (RAM) de ²⁷ Al.....	85
6.3. Técnicas de Caracterização Ácida por Adsorção Gasosa de Piridina: Análises de Infravermelho e de Termogravimetria.....	86
6.4. Atividade Catalítica dos Materiais	88
6.5. Discussão de Resultados.....	89
7. Conclusões e Perspectivas	91
7.1. Conclusões	92
7.2. Perspectivas.....	96
Referências	98
Apêndices.....	105
A.1. Troca Iônica da Mordenita	106
A.2. Cálculos para Desaluminização das Zeólitas	107
A.3. Medidas Gravimétricas para Correção da Água	110
A.4. Planejamento Fatorial.....	112
A.5. Sistema de Adsorção de Piridina.....	120
A.6. Difrátogramas da Metodologia 1	121
A.7. Resultados Adicionais de Análise Textural (Metodologia 1)	127
A.8. Espectros de Infravermelho das Zeólitas (Metodologia 1).....	128

Lista de Abreviaturas e Siglas

Al I – Átomos de alumínio com coordenação intermediária à tetraédrica e octaédrica

Al Oh – Átomos de alumínio de coordenação octaédrica

Al Td – Átomos de alumínio de coordenação tetraédrica

ASTM – Do inglês, *American Society for Testing and Materials* (Sociedade Americana para Testes e Materiais)

B/L – Razão de sítios de Brønsted/Lewis

*BEA – Zeólita Bet

GC-FID – Do inglês, *gaseous chromatography with flame ionization detector* (cromatografia gasosa com detector de ionização de chama)

CHN – Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio

DEE - Dietiléter

DRX – Difração de Raios X

EFAL – Do inglês, *extra framework aluminium* (alumínio fora da rede zeolítica)

FAU – Zeólita faujasita

FER – Zeólita ferrierita

FID – Do inglês, *free induction decay* (decaimento de indução livre)

FRX/EDX – Fluorescência de Raios X por energia dispersiva

IV-TF – Espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier

GHSV – Do inglês, *gaseous hourly space velocity* (velocidade espacial de gás por hora)

GLP – Gás liquefeito de petróleo

HB – Zeólita *BEA protônica

HB10 – Zeólita *BEA desaluminizada em 10 %mol (porcentagem teórica de remoção), protônica

HB(150)10.S.TA – Zeólita *BEA desaluminizada em 10 %mol (porcentagem teórica de remoção), em reação à 150 °C, em ambiente seco e lavagem com tampão ambiente, protônica (mais amostras desse tipo na página 36)

HF – Zeólita FER protônica

HFSA – Hexafluorossilicato de amônio (agente desaluminizante)

HF(190)10.U.TA – Zeólita FER desaluminizada em 10 %mol (porcentagem teórica de remoção), em reação à 190 °C, em ambiente úmido e lavagem com tampão ambiente, protônica (mais amostras desse tipo na página 36)

HM – Zeólita mordenita protônica

HY – Zeólita Y protônica

HZ – Zeólita ZSM-5 protônica

IUPAC – Do inglês, International Union of Pure and Applied Chemistry (União Internacional de Química Pura e Aplicada)

LHSV – Do inglês, liquid hourly space velocity (velocidade espacial de líquido por hora)

MFI – Do inglês, Mobil-five (nome dado à família da zeólita do tipo ZSM-5)

MOR – Zeólita mordenita

Py – Piridina (molécula prova para experimentos de acidez de zeólitas)

RAM – Rotação no ângulo mágico (em inglês, MAS, Magic Angle Spining)

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

SSU – Do inglês, structural subunits, subunidades de construção

TON – Do Inglês, Turnover Number, número de rotação (mols de produto/mols de sítios do catalisador)

Y – Zeólita Y (faujasita)

WHSV – Do inglês, weight hourly space velocity (velocidade espacial de massa por hora)

ZSM – Do Inglês, Zeolite Socony Mobil (zeólita da produtora Socony Mobil Oil Company)

Lista de Tabelas

Tabela 2.1. Características estruturais de zeólitas.....	11
Tabela 2.2. Diferenciação das metodologias trabalhadas por Pál-Borbély e Beyer em 2003 para a desaluminização em estado sólido da zeólita Y com o agente desaluminizante HFSA.....	18
Tabela 2.3. Diferenciação das metodologias trabalhadas por Kollmer, Hausmann e Hölderich para a desaluminização em estado sólido da zeólita ZSM-5 com o agente desaluminizante HFSA.....	20
Tabela 3.1. Relação dos 16 experimentos para o planejamento fatorial completo 2^4	35
Tabela 3.2. Relação dos 8 experimentos para o planejamento fatorial fracionário 2^{4-1}	35
Tabela 3.3. Exemplos de códigos utilizados na Metodologia 1 para identificação de amostras.....	36
Tabela 3.4. Códigos utilizados na Metodologia 2 para identificação de amostras.....	36
Tabela 3.5. Códigos utilizados na Metodologia 3 para identificação de amostras.....	37
Tabela 4.1. Volume adsorvido de N_2 (V_{ADS}) nas zeólitas (Metodologia 1) em pressões relativas baixas e cristalinidade relativa ($\%C_{ADS}$) calculada a partir dos valores de V_{ADS}	50
Tabela 4.2. Razão Si/Al das amostras (Metodologia 1) obtida por meio da fluorescência de Raios X pelos métodos quali-quantitativo.....	52
Tabela 4.3. Razão Brønsted/Lewis (B/L) e quantidade de piridina adsorvida física e quimicamente nas amostras da Metodologia 1.....	56

Tabela 4.4. Valores de número de rotação (TON) para cada meio reacional e quantidade de coque formado após o término da sequência de reações utilizando como catalisadores as zeólitas protônicas não desaluminizadas.....	58
Tabela 4.5. Valores de número de rotação (TON) e quantidade de coque formado após o término da sequência de reações utilizando como catalisadores as zeólitas FER e Y: efeito da desaluminização (Metodologia 1).....	59
Tabela 4.6. Resumo de caracterizações das zeólitas HF, HM, HZ, HB e HY, mostradas na ordem de melhor resposta catalítica (conversão e rendimento para etileno).....	61
Tabela 5.1. Resultados de conversão de etanol e formação de coque para a zeólita HB e desaluminizadas conforme a Metodologia 2.....	68
Tabela 5.2. Informações adicionais de análise textural para a zeólita NH ₄ ⁺ *BEA, HB e desaluminizadas por meio da Metodologia 2.....	70
Tabela 5.3. Números de onda (em cm ⁻¹) das principais bandas estruturais sensíveis à estrutura de zeólitas (Metodologia 2).....	72
Tabela 5.4. Razão Si/Al das amostras (Metodologia 2) obtida por meio da fluorescência de Raios X pelo método quantitativo.....	73
Tabela 5.5. Razão Brønsted/Lewis (B/L) e quantidade de piridina adsorvida quimicamente nas amostras HB e desaluminizadas por meio da Metodologia 2.....	74
Tabela 5.6. Conversão catalítica das amostras da Metodologia 2 e informações de caracterizações por análise textural, razão Si/Al e caracterização ácida.....	75
Tabela 6.1. Informações de análise textural para a zeólita HB e desaluminizadas por meio da Metodologia 3.....	81
Tabela 6.2. Números de onda (em cm ⁻¹) das principais bandas estruturais sensíveis à estrutura de zeólitas (Metodologia 3).....	83

Tabela 6.3. Razão Si/Al das amostras da Metodologia 3 obtida por meio da fluorescência de Raios X (método quantitativo).....	84
Tabela 6.4. Relação de valores dos contrastes das variáveis estudadas da desaluminização (Metodologia 3) em relação à resposta razão Si/Al.....	84
Tabela 6.5. Razão Brønsted/Lewis (B/L) e quantidade de piridina adsorvida quimicamente nas amostras HF e desaluminizadas por meio da Metodologia 3.....	87
Tabela 6.6. Relação de valores dos contrastes das variáveis estudadas da desaluminização (Metodologia 3) em relação à resposta quantidade de sítios ácidos.....	87
Tabela 6.7. Conversão de etanol a etileno com HF e amostras desaluminizadas por meio da Metodologia 3.....	88
Tabela 6.8. Relação de valores dos contrastes das variáveis estudadas da desaluminização (Metodologia 3) em relação à conversão de etanol a etileno.....	89
Tabela 6.9. Resultados de formação de coque para a zeólita HF e amostras desaluminizadas (Metodologia 3) antes a após a reação de desidratação de etanol.....	89

Lista de Figuras

Figura 2.1. O funcionamento de uma peneira molecular.....	7
Figura 2.2. Um cátion de Na ⁺ compensando a carga negativa da estrutura de uma zeólita.....	8
Figura 2.3. Número de publicações por ano envolvendo o tema “zeolite”.....	9
Figura 2.4. Formação das estruturas finais das zeólitas Y e ZSM-5 a partir da repetição ao longo do espaço de suas subunidades básicas de construção.....	10
Figura 2.5. Canais da zeólita mordenita.....	11
Figura 2.6. Canais da zeólita ZSM-5.....	11
Figura 2.7. Representação de um sítio de Brønsted dentro da estrutura zeolítica.....	12
Figura 2.8. Parâmetros que influenciam a força ácida de sítios de Brønsted em uma zeólita.....	13
Figura 2.9. Número de publicações por ano envolvendo o tema “zeolite dealumination”.....	15
Figura 2.10. Diferentes rotas propostas na literatura para mecanismos gerais de formação de etileno.....	24
Figura 2.11. Diferentes rotas de formação de etileno e DEE por meio da desidratação de etanol na zeólita ZSM-5.....	26
Figura 3.1. Esquema de desaluminização da Metodologia 1.....	31
Figura 3.2. Rampa de aquecimento para calcinação na Metodologia 1.....	31
Figura 3.3. Esquema de desaluminização da Metodologia 2.....	33

Figura 3.4. Curvas analíticas de Si e Al utilizadas no método quantitativo do FRX/EDX para amostras da *BEA e construídas a partir da diluição de NH ₄ -*BEA com H ₃ BO ₃	40
Figura 3.5. Curvas analíticas de Si e Al utilizadas no método quantitativo do FRX/EDX para amostras de FER e construídas a partir da diluição de NH ₄ -FER com H ₃ BO ₃	40
Figura 3.6. Curvas analíticas de Si e Al utilizadas no método quantitativo do FRX/EDX para amostras de MOR e construídas a partir da diluição de Na-MOR com H ₃ BO ₃	40
Figura 3.7. Curvas analíticas de Si e Al utilizadas no método quantitativo do FRX/EDX para amostras de ZSM-5 e construídas a partir da diluição de NH ₄ -ZSM-5 com H ₃ BO ₃	41
Figura 4.1. Distribuição de áreas para os diferentes tipos de zeólitas calcinadas.....	46
Figura 4.2. Distribuição de áreas para a zeólita *BEA, FER, MOR e ZSM-5 nas formas amoniacal, protônica e após desaluminizações.....	47
Figura 4.3. Distribuição de áreas para a zeólita Y amoniacal, protônica e após desaluminizações.....	48
Figura 4.3. Distribuição de ambientes de alumínio das zeólitas *BEA, FER, MOR e ZSM-5 nas formas amoniacal, protônica e após desaluminizações.....	54
Figura 4.4. Distribuição de ambientes de alumínio da zeólita Y nas formas amoniacal, protônica e após desaluminizações.....	55
Figura 4.5. Resultados de conversão de etanol e rendimento para etileno e dietiléter obtidos para as zeólitas de partida calcinadas, em contato com etanol 100%, 50% e 20%.....	57
Figura 4.6. Resultados de conversão de etanol e rendimento para etileno e dietiléter obtidos para as amostras HF e desaluminizadas em contato com etanol puro a 300 °C utilizando microrreator de pulso.....	58

Figura 4.7. Resultados de conversão de etanol e rendimento para etileno e dietiléter obtidos para as amostras HY e desaluminizadas em contato com etanol puro a 300 °C utilizando microrreator de pulso.....	59
Figura 5.1. Resultados de conversão de etanol e rendimento para etileno e dietiléter obtidos para as amostras HB e desaluminizadas em contato com solução de etanol puro a 300 °C utilizando microrreator de pulso.....	66
Figura 5.2. Difratogramas das amostras HB e desaluminizadas conforme Metodologia 2.....	68
Figura 5.3. Distribuição de áreas para a zeólita HB e desaluminizadas por meio da Metodologia 2.....	69
Figura 5.4. Espectros de infravermelho na região das bandas características da estrutura da zeólita para a HB e amostras desaluminizadas por meio da Metodologia 2.....	71
Figura 5.5. Distribuição de ambientes de alumínio da zeólita HB e desaluminizadas por meio da Metodologia 2.....	73
Figura 6.1. Difratogramas da zeólita HF e amostras desaluminizadas a 150 °C.....	80
Figura 6.2. Difratogramas da zeólita HF e amostras desaluminizadas a 190 °C.....	80
Figura 6.3. Distribuição de áreas para a zeólita HF e amostras desaluminizadas por meio da Metodologia 3.....	81
Figura 6.4. Espectros de infravermelho na região das bandas características da estrutura da zeólita para a HF e amostras desaluminizadas por meio da Metodologia 3.....	82
Figura 6.5. Representação gráfica da contribuição do contraste de cada variável ou interação de variáveis na razão Si/Al.....	85
Figura 6.6. Distribuição de ambientes de alumínio da zeólita HF e desaluminizadas por meio da Metodologia 3.....	86

Figura 6.7. Representação gráfica da contribuição do contraste de cada variável ou interação de variáveis na quantidade de sítios ácidos.....87

1. Introdução e Objetivos

1.1. Introdução

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos com estruturas tridimensionais porosas variadas. São conhecidas como peneiras moleculares por somente permitirem a entrada e saída de substâncias com dimensões inferiores a seus poros.^{1,2} Essas características as tornam atrativas para diversas aplicações, tanto adsorptivas quanto catalíticas, uma vez que podem adsorver/produzir compostos de forma seletiva. Como uma consequência da elevada porosidade, são materiais com área superficial alta. Além disso, possuem características ácidas e podem ser modificadas de forma a atender de maneira mais satisfatória a uma aplicação específica.³

Uma das modificações possíveis é a remoção parcial (ou total) de alumínio da estrutura zeolítica, em um processo conhecido como desaluminização. Esta deve manter a estrutura íntegra, ao mesmo tempo em que ocorre o aumento da hidrofobicidade e o aumento da força ácida dos sítios ativos. Além disso, o material desaluminizado também pode apresentar uma maior estabilidade catalítica, uma vez que pode haver a criação de mesoporos que facilitam a difusão de reagentes e produtos, diminuindo assim a chance de desativação do catalisador devido ao bloqueio de canais por coque.^{1,4}

O agente desaluminizante hexafluorossilicato de amônio (HFSA) é capaz de remover o Al da rede zeolítica e fornecer um átomo de Si para ocupar a vacância deixada pela remoção do Al. Assim, a integridade da estrutura cristalina é, em teoria, mantida. Além disso, os subprodutos da reação podem ser removidos com a lavagem da zeólita, resultando em um material com canais e poros desobstruídos.^{5,6}

A produção de etileno por meio da desidratação catalítica de etanol é uma alternativa ao método clássico de craqueamento de gás liquefeito de petróleo ou nafta, processo que demanda altas temperaturas (entre 600 e 1000 °C) e, por isso, elevados gastos energéticos e tecnologias caras.⁷⁻⁹ A alumina é um dos catalisadores mais utilizados para a reação de desidratação.⁸ Entretanto, várias pesquisas têm mostrado que as zeólitas são mais seletivas, produzem maiores valores de conversão (acima de 90%) e necessitam de

temperaturas bem inferiores para a reação de desidratação ocorrer (250 - 300 °C).⁹⁻¹¹

Poucos são os trabalhos na literatura envolvendo estudos sistemáticos da desaluminização em estado sólido com HFSA em zeólitas.^{6,12-17} Nenhum artigo foi encontrado utilizando ferramentas que correlacionassem diretamente as condições de desaluminização da zeólita com a resposta catalítica desta. Nesse contexto, o presente trabalho teve como principal objetivo o desenvolvimento de catalisadores de alto desempenho para a reação de desidratação de etanol. Além disso, foram feitos esforços no sentido de revelar informações sobre mecanismos de desaluminização da zeólita e de desidratação catalítica de etanol a etileno.

Ao longo da pesquisa, três metodologias de estudo diferentes foram utilizadas, conforme listado abaixo.

- A Metodologia 1 consistiu em um estudo inicial com várias zeólitas (*BEA, FER, MOR, Y e ZSM-5) desaluminizadas em condições semelhantes, variando apenas o grau de remoção de Al. O intuito deste estudo foi a comparação dos efeitos do grau de remoção de Al nas diferentes zeólitas.
- Na Metodologia 2, diversas condições reacionais da desaluminização foram estudadas para a zeólita *BEA. O intuito foi melhorar o entendimento dos fatores que influenciam o mecanismo de desaluminização e, também, compreender o efeito das variações desses fatores na resposta catalítica do catalisador resultante.
- Na Metodologia 3, o planejamento fatorial fracionário foi utilizado para otimização do estudo dos efeitos das variáveis da reação de desaluminização na estrutura, acidez e resposta catalítica da zeólita FER modificada.

Então, esta tese foi dividida em sete capítulos. No capítulo 1, uma breve introdução e os objetivos específicos do trabalho foram apresentados. No capítulo 2, foi realizada uma revisão bibliográfica abordando: um pequeno histórico do uso das zeólitas; os fundamentos sobre a estrutura das zeólitas e propriedades importantes para catálise; o embasamento teórico das modificações estruturais, com ênfase na desaluminização em estado sólido

com o hexafluorossilicato de amônio; e, por fim, os fundamentos da reação de desidratação de etanol para produção de etileno.

No capítulo 3, foi descrita metodologia experimental utilizada para os estudos realizados, com detalhes do processo de desaluminização em diferentes metodologias, das caracterizações estruturais e ácidas das zeólitas modificadas e da reação catalítica de desidratação de etanol para produção de etileno. No capítulo 4, foram apresentados os resultados da Metodologia 1, que gerou a primeira batelada de materiais modificados provenientes do estudo da desaluminização nas zeólitas *BEA, FER, MOR, Y e ZSM-5 (sendo variado apenas o grau de desaluminização – 5, 10, 15 e 20 %mol de remoção de Al). No capítulo 5, foram mostrados os resultados da Metodologia 2: o estudo da desaluminização da zeólita *BEA, em que foram variados os parâmetros: temperatura, tempo de reação, atmosfera, umidade, grau de remoção de Al e tipo de lavagem. No capítulo 6, foram mostrados os resultados da Metodologia 3: a desaluminização na zeólita FER, variando temperatura, umidade, grau de remoção de Al e lavagem, utilizando como ferramenta o planejamento fatorial fracionário.

A seguir, no capítulo 7, foram reunidas as conclusões do trabalho e as perspectivas para trabalhos futuros na área. Por final, as Referências foram apresentadas. Nos Apêndices, foram reveladas informações complementares e alguns esclarecimentos sobre técnicas específicas foram feitos.

1.2. Objetivos Específicos

- Melhor compreensão do efeito da desaluminização na estrutura e acidez de diferentes zeólitas.
- Seleção de parâmetros reacionais para aperfeiçoar condições estruturais e/ou ácidas de uma dada zeólita, visando uma melhor resposta catalítica do catalisador resultante.
- Maior entendimento do mecanismo de desaluminização em estado sólido para diferentes zeólitas.
- Por meio do planejamento fatorial fracionário, obtenção de informações sobre os efeitos da alteração de um parâmetro da reação de desaluminização sobre a quantidade de sítios ácidos.

- Por meio do planejamento fatorial fracionário, obtenção de informações sobre os contrastes (efeitos confundidos) da alteração de um parâmetro da reação de desaluminização sobre a resposta catalítica do catalisador resultante.

- Melhor compreensão do mecanismo da desidratação catalítica de etanol a etileno em diferentes zeólitas.

2. Revisão da Literatura

2.1. Breve Histórico das Zeólitas

Em 1756, o mineralogista sueco Axel Fredrik Cronsted descobriu um mineral que, quando colocado na chama de um maçarico, liberava água como se estivesse fervendo. Essa característica originou o termo “zeólita” (do grego “*zeo*” e “*lithus*”, pedra que ferve) para designar esse grupo de materiais que apresentavam dessorção reversível de água. Outras características importantes desses materiais foram sendo descobertas ao longo da história: a capacidade de troca iônica, a existência de porosidade, a capacidade adsorviva e a inserção seletiva de moléculas de determinadas dimensões nos canais e cavidades.^{1,2}

Os poros zeolíticos funcionam como uma peneira em nível molecular, adsorvendo preferencialmente moléculas de dimensões inferiores ao diâmetro do poro e excluindo as que forem maiores (Figura 2.1).^{18,19} Devido a essa adsorção seletiva de compostos, McBain, em 1932, criou o conceito de “peneira molecular” para agrupar os materiais que exibissem tal característica.^{1,2} Ainda na década de 30, Taylor e Pauling identificaram, com auxílio de técnicas cristalográficas com Raios X, a estrutura de três zeólitas (analcima, natrolita e cancrinita). São aluminossilicatos dispostos de forma a criar canais e poros capazes de abrigar moléculas de água e cátions alcalinos, que balanceiam cargas negativas da rede (Figura 2.2).^{20,21}

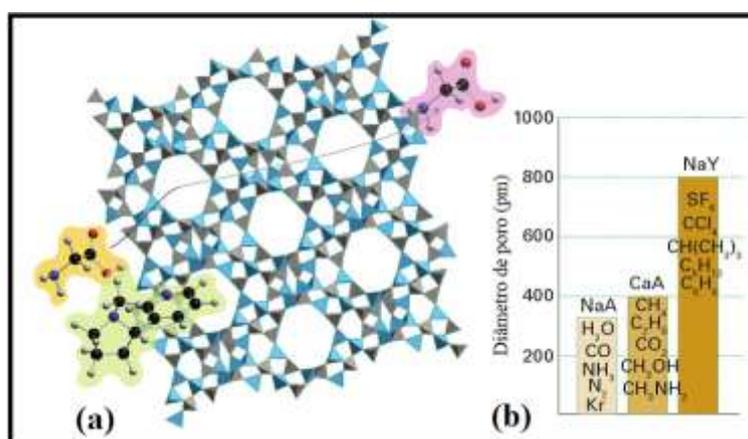


Figura 2.1. O funcionamento de uma peneira molecular: em (a), somente moléculas menores são capazes de atravessar a estrutura da zeólita dentro de seus canais; em (b), um gráfico mostrando o tamanho do diâmetro de poro de algumas zeólitas e as moléculas que poderiam entrar nesses poros.¹⁹

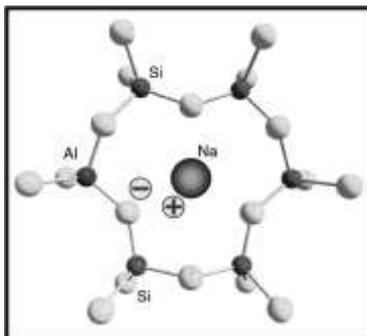


Figura 2.2. Um cátion de Na^+ compensando a carga negativa da estrutura de uma zeólita.²¹

Em 1949, as primeiras zeólitas sintéticas foram desenvolvidas (mordenita, A, X e Y) para (i) contornar problemas relacionados a defeitos e impurezas na estrutura de zeólitas naturais e (ii) aperfeiçoar propriedades, como acidez e hidrofobicidade, de forma a atender melhor a uma aplicação específica.^{20,22,23} Com o tempo, esses sólidos sintetizados se tornaram os catalisadores mais utilizados na indústria química²⁴ e passaram a ser usados em diversas aplicações: (i) adsorção de água de gás natural²⁵ e separação do n-isobutano,²⁶ (ii) adsorção de gases²⁷ e adsorção de compostos em solução,²⁸ (iii) catálise de reações de isomerização²⁹ e craqueamento,³⁰ (iv) conversão de metanol em gasolina,³¹ (v) *dewaxing* (desparafinagem)³² e (vi) troca iônica em detergentes³³ (substituindo o uso de polifosfatos causadores da eutrofização).²²

Até o ano de 2005, 56 zeólitas naturais já haviam sido caracterizadas (os maiores depósitos estão na China).^{22,34,35} Até 2007, 176 tipos de estrutura já eram conhecidos e constam na 6ª Edição do Atlas de Tipos de Estrutura Zeolítica (*“Atlas of Zeolite Framework Types”*). Desde então, mais 56 códigos de estruturas novas já foram aprovadas.³⁶ No entanto, cerca de apenas 10 zeólitas são aplicadas em processos industriais. Isso porque muitas delas não são mecanicamente estáveis ou possuem uma síntese extremamente lenta e cara.³ As mais típicas na indústria são as zeólitas Y (FAU), ZSM-5 (MFI), mordenita (MOR), MCM-22 (MWW) e beta (*BEA). Estas são, muitas vezes, modificadas por tratamentos, tais como aquecimento em vapor (*steaming*), troca iônica, desaluminização e impregnação de metais, para melhor aproveitamento na aplicação industrial específica.³

Desde 1970, o número de publicações envolvendo o tópico “zeolite” (zeólita) vem crescendo consideravelmente (Figura 2.3), indicando o grande interesse do meio acadêmico e industrial pelo uso desses materiais.

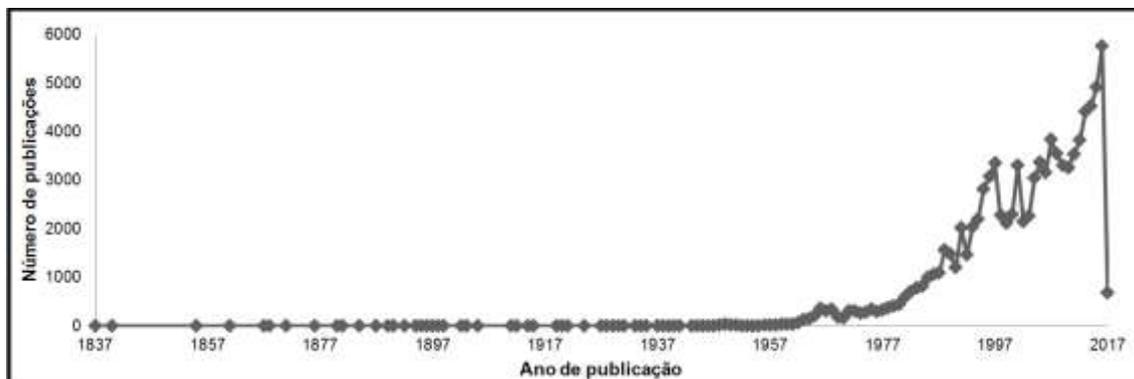


Figura 2.3. Número de publicações por ano envolvendo o tema “zeolite”. No dia 03 de dezembro de 2016 já havia 680 publicações aceitas para edições de 2017.³⁷

2.2. Composição e Estrutura das Zeólitas

A IUPAC (do inglês, “*International Union of Pure and Applied Chemistry*”, União Internacional de Química Pura e Aplicada) definiu códigos compostos por 3 letras maiúsculas para designar cada uma das estruturas zeolíticas. Esses códigos geralmente são originados do próprio nome da zeólita ou dos pesquisadores envolvidos (e.g., MOR para mordenita, FAU para faujasita, MFI para Mobil Finance Incorporation).³⁶ De acordo com a IUPAC, zeólita é qualquer estrutura tridimensional com átomos tetraedricamente coordenados (átomos T) uns com os outros por meio de átomos de oxigênio compartilhados e com uma densidade estrutural menor que 21 átomos T a cada 1000 Å.^{38,39}

Os tetraedros se unem para formar subunidades de construção (SSU de “*Structural SubUnits*”), que são possíveis precursores de crescimento de cristais. Por exemplo, as subunidades sodalita e pentasil são precursoras das estruturas da zeólita Y e da zeólita ZSM-5, respectivamente (Figura 2.4).²³ Essas estruturas finais apresentam grande quantidade de canais e cavidades (porosidade responsável pela elevada área superficial) onde são encontrados íons e moléculas de água, que podem se movimentar livremente de forma a facilitar processos de troca iônica e de desidratação reversível.²⁰

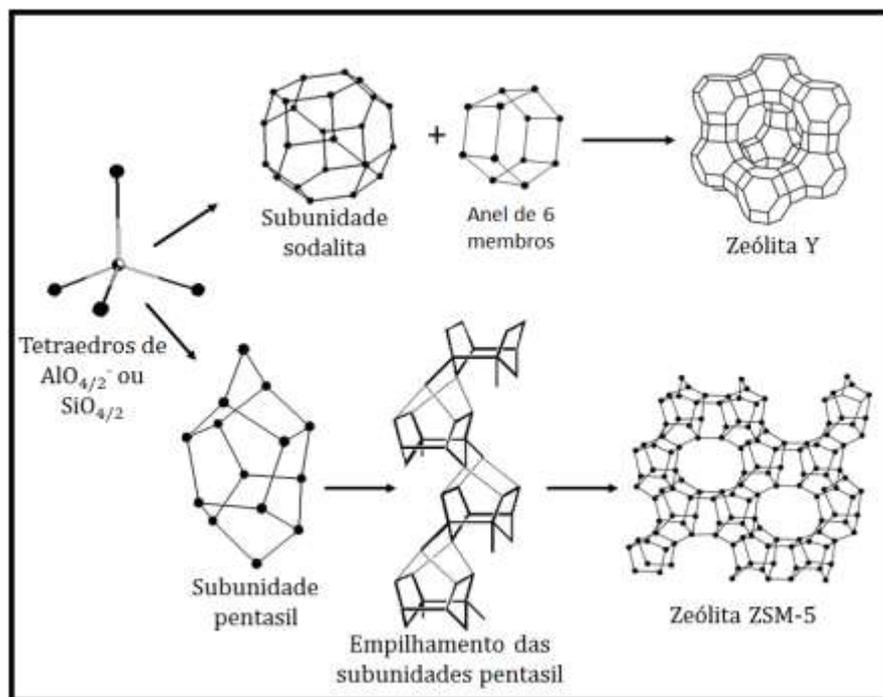


Figura 2.4. Formação das estruturas finais das zeólitas Y e ZSM-5 a partir da repetição ao longo do espaço de suas subunidades básicas de construção.⁴⁰

Como a grande maioria dos sítios ativos para catálise encontram-se no interior dos poros da zeólita, é essencial que a difusão de moléculas seja eficiente para que se obtenha uma elevada atividade. Por exemplo, a zeólita H-MOR possui centros ativos no interior de seus canais mais largos (Figura 2.5a), sendo que aqueles presentes nas cavidades laterais menores estão inacessíveis (Figura 2.5b). A H-ZSM-5 apresenta seus centros ativos nas intersecções dos canais, podendo ser acessíveis ou não dependendo do tamanho da molécula reagente (Figura 2.6).²

Algumas classificações da estrutura de materiais porosos são muito utilizadas para auxiliar no entendimento de suas características. Uma delas diz respeito à forma como seus canais se conectam, podendo ser uni, bi ou tridimensionais (Tabela 2.1). Essa é uma classificação relevante para estimar se uma zeólita, quando aplicada como catalisador em uma dada reação, será desativada mais rapidamente do que outra.^{3,41} A classificação da IUPAC de materiais porosos também é muito utilizada: materiais macroporosos (de diâmetro de poro maior que 50 nm), mesoporosos (de diâmetro entre 2 e 50 nm) e microporosos (de diâmetro menor que 2 nm).²⁴

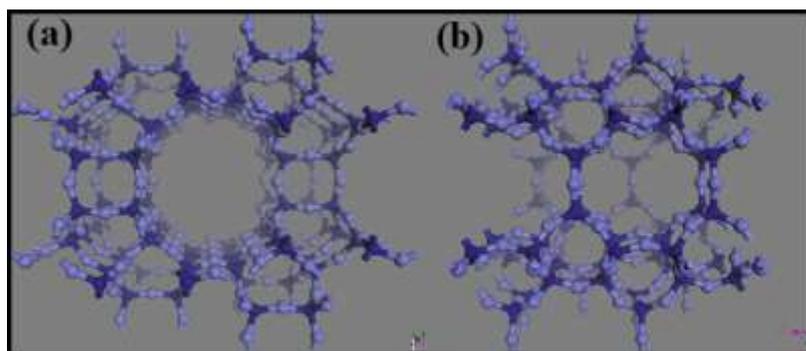


Figura 2.5. Canais da zeólita mordenita: em (a), a visão dos canais mais largos da zeólita MOR (anel de 12 membros, de 6,5 x 7,0 Å, unidimensional, plano [001]); e em (b) o canal lateral inacessível (anel de 8 membros, de 2,6 x 5,7 Å, tridimensional, plano [001]).³

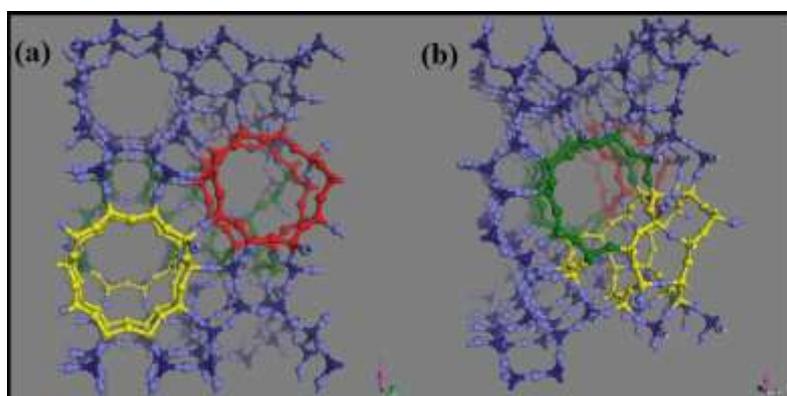


Figura 2.6. Canais da zeólita ZSM-5: em (a), anéis de 10 membros do plano [100] de 5,1 x 5,5 Å; e em (b) anéis de 10 membros do plano [010] de 5,3 x 5,6 Å, tridimensionais.³

Tabela 2.1. Características estruturais de zeólitas.^{2,3}

Tamanho do Anel	Tipo de Estrutura	Tamanho de Poro (Å)	Dimensões	Formato da Célula Unitária
<i>Poros pequenos</i>				
8 membros	LTA (zeólita A)	4,1	3	Cúbica
<i>Poros médios</i>				
10 membros	FER (Ferrierita)	5,4 x 4,2	2	Ortorrômbica
10 membros	MFI (Zeólita ZSM-5)	5,6 x 5,3	3	Ortorrômbica
<i>Poros grandes</i>				
12 membros	FAU (Zeólita Y)	7,4 x 7,4	3	Cúbica
12 membros	MOR (Mordenita)	7,0 x 6,5	1	Ortorrômbica
12 membros	*BEA (Zeólita Beta)	7,5 x 5,7	3	Tetragonal

A acidez das zeólitas é outra característica muito estudada e muito útil para a catálise. Essa acidez existe devido à presença de átomos de alumínio que geram uma carga residual negativa quando incorporados em sítios tetraédricos da estrutura.³ Essa carga residual é balanceada ou pela presença

de cátions de compensação nos poros ou por meio da ligação de um próton ao oxigênio vizinho a um Si e a um Al (Figura 2.7), formando um grupo hidroxila Al(OH)Si (sítio de Brønsted).^{35,42} Outros grupos hidroxila, como grupos silanóis e espécies de Al fora da rede (EFAL, do inglês *extra framework aluminum*), também podem estar presentes, sendo geralmente originados de pré-tratamentos, tais como a desaluminização (processo de retirada de Al da estrutura zeolítica). Esses grupos hidroxila de silanol e de EFAL podem apresentar uma acidez suficientemente grande para catalisar reações.²

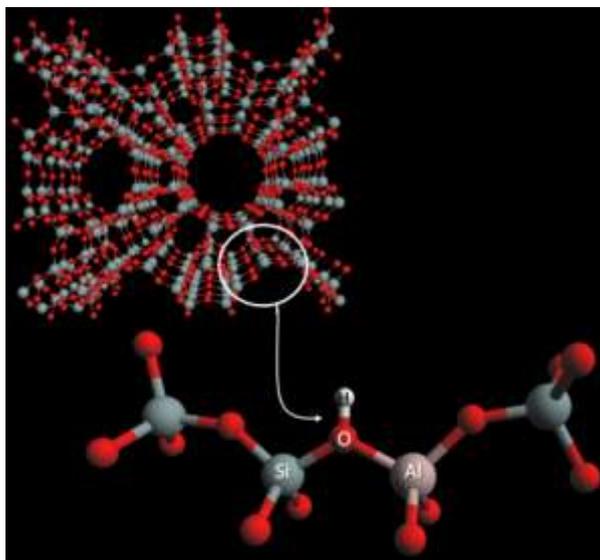


Figura 2.7. Representação de um sítio de Brønsted dentro da estrutura zeolítica. No caso, um próton faz a compensação da carga residual negativa da estrutura.⁴⁰

O número de sítios ácidos é controlado pela quantidade de alumínio na estrutura.³ E o número máximo de sítios ácidos protônicos é igual ao número de átomos de Al na rede (tetraédricos). De acordo com a Regra de Lowenstein, esse máximo seria obtido com uma razão Si/Al = 1 (8,3 mmol de H⁺ por grama de zeólita), já que uma ligação Al-O-Al não seria permitida na estrutura.⁴³ No entanto, um material com tal quantidade de Al é difícil de ser obtido, já que a desidroxilação e/ou a desaluminização da zeólita podem ocorrer durante várias etapas prévias e/ou posteriores à utilização na catálise (ativação ou regeneração do catalisador).² Então, a razão Si/Al da rede das zeólitas é quase sempre maior do que 1.⁴³

Já a força ácida depende da quantidade de alumínio e da microestrutura da rede zeolítica (Figura 2.8). A sequência de acidez, da mais fraca para a

mais forte, nas zeólitas é $Y < *BEA < ZSM-5 < MOR$.³ É interessante notar que os processos químicos nem sempre requerem uma forte acidez. Em alguns casos, sítios ácidos fracos podem ser suficientes. Por exemplo, a produção de canfeno (usado como solvente para vernizes da indústria automobilística, aditivo alimentício e intermediário para produção da cânfora) pode ser realizada com a isomerização de α -pineno catalisada por sítios ácidos fracos. A mesma reação, quando catalisada por sítios ácidos fortes gera terpenos monocíclicos (como o limoneno, usado como aditivo em produtos de limpeza, alimentos e fármacos).⁴⁴ O catalisador é então selecionado a depender da finalidade e da sua atividade para gerar um determinado produto.³

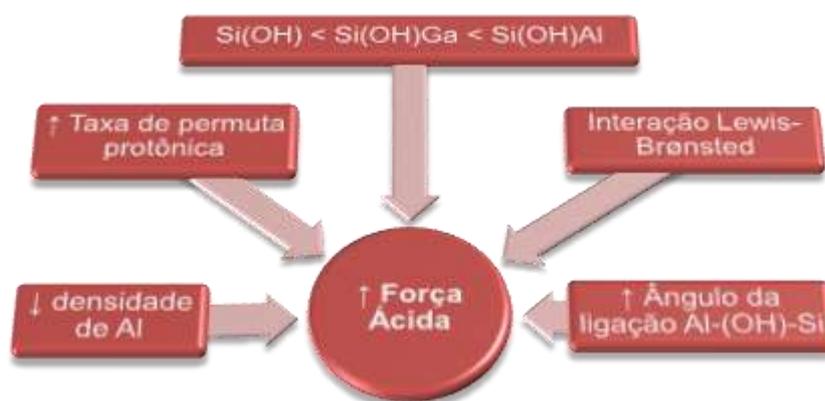


Figura 2.8. Parâmetros que influenciam a força ácida de sítios de Brønsted em uma zeólita.²²

Além dos sítios de Brønsted, sítios de Lewis também podem ser encontrados em zeólitas.^{2,42} Esses sítios são constituídos de espécies extra-rede catiônicas ou neutras que podem ser formadas em tratamentos prévios ou posteriores à catálise. Quando são espécies de Al, são chamadas de EFAL (do inglês, extra framework Al, Al fora da rede) e podem estar presentes em diferentes formas, como Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$, AlO^+ , $Al(OH)_2^+$, $AlO(OH)$ e $Al(OH)_3$.⁴⁵ Essas espécies podem exercer um efeito indutivo sobre os sítios de Brønsted de forma a aumentar a força ácida, o que pode ser uma vantagem a depender da aplicação do material.^{2,46} No entanto, alguns EFAL podem trazer grandes desvantagens tanto para adsorção quanto para catálise, como é o caso de espécies catiônicas poliméricas que podem bloquear poros e impossibilitar a passagem de moléculas.²

2.3. Zeólitas e Modificações Pós-Síntese

A busca por materiais de maior eficiência catalítica ou adsortiva é o principal objetivo de pesquisas envolvendo modificações pós-síntese. Essas modificações tornam possível o desenvolvimento de materiais de composições e estruturas diferenciadas e já direcionados para melhor atender a uma aplicação específica. Um desses tratamentos pós-síntese é a desaluminização, tema que será tratado a seguir.

2.3.1. Desaluminização de Zeólitas

Devido à elevada resistência térmica e à maior seletividade de produtos, as zeólitas desaluminizadas são largamente utilizadas tanto como catalisadores quanto como suportes catalíticos para reações de interesse industrial.⁴ O número de publicações envolvendo o tema “desaluminização de zeólitas” tem crescido desde a década de 1970 (Figura 2.9). O processo consiste na remoção total ou parcial de átomos de alumínio da rede zeolítica sem afetar consideravelmente a estrutura microporosa cristalina.^{1,47}

Com a diminuição da quantidade de Al na estrutura, ocorre um aumento da força ácida dos sítios remanescentes. Para entender esse fato, é preciso lembrar que a eletronegatividade do Si é maior que a do Al. Assim, com a menor densidade de átomos de Al próximos, ocorre uma maior transferência eletrônica do átomo de O para o de Si, o que conseqüentemente gera um caráter iônico mais pronunciado na ligação O-H.²

A desaluminização pode ser de dois tipos: por remoção (o Al sai da rede zeolítica deixando uma vacância - perdas de cristalinidade são frequentes) ou por troca (os átomos de Al removidos são substituídos por outros átomos – a estrutura cristalina é, em teoria, mantida). No presente trabalho, apenas a desaluminização por troca foi estudada, sendo utilizado como agente desaluminizante o hexafluorossilicato de amônio (HFSA).

De acordo com os autores Pires et al.,¹⁶ apesar deste composto ser um reagente relativamente caro e, como outros compostos com flúor, deve ser

manuseado com cuidado, a reação de desaluminização em estado sólido pode ser realizada em temperaturas muito inferiores às utilizadas em processos de modificação como a desaluminização por aquecimento com vapor (“*steaming*”). Assim, há um grande potencial de economia, devido à redução de gastos energéticos e de demandas tecnológicas.

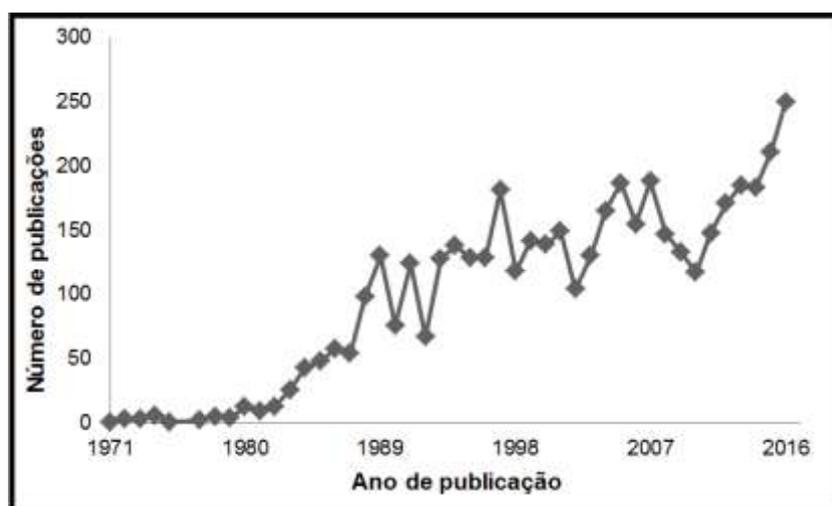


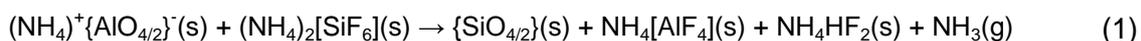
Figura 2.9. Número de publicações por ano envolvendo o tema “*zeolite dealumination*”. No dia 04 de dezembro de 2016 já haviam 30 publicações aceitas para edições de 2017.³⁷

Os pioneiros a reportarem essa técnica foram Skeels e Breck,^{5,6} no início dos anos 80. Nela, o HFSA, em solução aquosa, apresentava três funções: (i) remover Al da rede, (ii) fornecer ligantes para o Al recém removido e (iii) servir como fonte de Si para preenchimento das vacâncias deixadas pela retirada do Al. Dessa forma, a zeólita após desaluminização apresentaria, em teoria, uma estrutura praticamente livre de espécies EFAL. Isso seria muito positivo sob o ponto de vista catalítico, uma vez que os poros ficariam desobstruídos e os sítios acessíveis.⁴⁸

No entanto, mais tarde, a literatura mostrou que, quando a desaluminização com HFSA é realizada em solução aquosa, uma quantidade limitada de Al pode ser substituída por Si (cerca de 28 Al por célula unitária na zeólita Y).¹⁴ A aplicação do HFSA em maiores quantidades poderia resultar em danos severos a estrutura cristalina.¹⁴ A repetição do processo de desaluminização também não se mostrou efetiva para retirar maiores graus de Al.⁴⁹ Além disso, outra desvantagem do uso de HFSA em solução é a

dificuldade de controlar o grau de remoção de Al na zeólita. Vários são os parâmetros reacionais que devem ser cuidadosamente controlados para que a estrutura não seja destruída: temperatura reacional, tempo, pH, lavagem e até mesmo a velocidade de adição de HFSA.^{50,51}

Em 1994, Beyer, Borbély-Pálné e Wu¹² desenvolveram uma nova forma de desaluminização na tentativa de se contornar tais problemas. Nesse método, a zeólita e o HFSA, sólidos, eram macerados e mantidos em temperaturas levemente abaixo do ponto de decomposição do complexo (determinadas por análise térmica como sendo na faixa de 219 a 237 °C). O final do processo era determinado pela saída de amônia no processo (conforme Reação (1)) e pelo desaparecimento dos picos de DRX referentes ao complexo.¹²



Obs. 1: a representação $(\text{NH}_4)^+\{\text{AlO}_{4/2}\}^-$ corresponde ao Al tetraédrico na rede da zeólita amoniacal (Al rodeado por 4 oxigênios, sendo que cada oxigênio faz duas ligações – uma com o Al em questão e outra com um Si da rede).

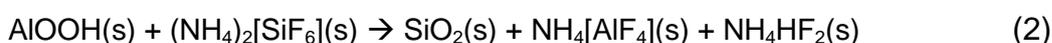
Obs. 2: a maior parte do difluoreto de amônio e hidrogênio, NH_4HF_2 , formado poderia ser removida por sublimação (na temperatura da reação) e/ou extraída juntamente com o tetrafluoroaluminato de amônio, $\text{NH}_4[\text{AlF}_4]$, durante o procedimento de lavagem da mistura.²⁷

De acordo com os autores, o aquecimento da mistura durante a reação seria necessário para que houvesse energia suficiente para a remoção do Al e a inserção de Si. Então, a Reação (1) ocorreria quando a mistura fosse mantida em temperaturas entre 140 °C e 190°C (valores determinados por meio de análises termogravimétricas e de DRX). No entanto, os autores enfatizaram que a temperatura de reação não deve ultrapassar os 190 °C para evitar a decomposição do HFSA e do $\text{NH}_4[\text{AlF}_4]$. Ao mesmo tempo, o uso de temperaturas mais baixas poderia favorecer a formação de tetrafluoreto de silício, SiF_4 , que atacaria a estrutura gerando materiais com razões Si/Al resultantes maiores que o esperado. A formação do SiF_4 estaria relacionada com a presença de água e de NH_4HF_2 a baixas temperaturas. Os autores também observaram que quanto maior a temperatura reacional, menor o tempo necessário para reagir todo o HFSA (Zeólita L: 7 h a 170 °C e 2 h a 190 °C; Zeólita Y: 3 h a 150 °C e 30 min para 180 °C).¹²

As zeólitas desaluminizadas por esse método são pobres em defeitos estruturais se: 1) a temperatura reacional estiver abaixo da temperatura de decomposição do HFSA; 2) o NH_4HF_2 formado na reação tiver sido eliminado por sublimação antes da mistura entrar em contato com a água de lavagem; e 3) o HFSA não estiver sendo aplicado em quantidades que excedam os limites em que ocorre inibição de produtos.¹² A inibição de produto seria observada quando uma quantidade muito alta de agente desaluminizante fosse utilizada, o que acabaria por inibir a formação de produtos devido a impedimentos espaciais nos poros e cavidades da zeólita.

Dessa forma, haveria uma quantidade máxima de moléculas de HFSA por célula unitária de uma zeólita para reagir conforme a Reação (1) (e.g. para a zeólita Y, quatro moléculas por célula unitária). No entanto, os autores¹² mostraram que, no caso da zeólita ZSM-5, a inibição de produtos não ocorreu, pois a concentração de Al inicial era baixa. Assim a desaluminização se completou antes mesmo de o espaço intracristalino se preencher com produtos e antes da ocupação de sítios em potencial para adição de ânions tetraluminato.¹²

Em estudos posteriores,¹³ a zeólita FER apresentou a inibição de produtos em graus de desaluminização baixos. Evidências foram encontradas de que o HFSA poderia reagir com espécies de Al na forma de óxidos e com cátions livres de acordo com as Reações (2) e (3).¹³ Então, o favorecimento dessas reações paralelas e as restrições de difusão (devido à deposição de produtos das reações nos canais relativamente estreitos da FER) poderiam limitar o grau de desaluminização nessa zeólita.



Os autores⁵² enfatizam que o uso de HFSA em excesso, para chegar em um material mais desaluminizado, pode gerar defeitos na estrutura cristalina, principalmente no caso de zeólitas com baixas razões de Si/Al. Isso ocorre devido à acidez criada pela hidrólise do sal de complexo residual durante a lavagem.⁵² Entretanto, ainda seria possível desenvolver materiais 100%

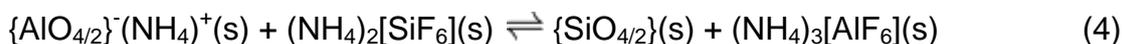
desaluminizados (mesmo partindo de zeólitas com baixa razão Si/Al ou que apresentem inibição de produtos) por meio da repetição do processo de desaluminização em estado sólido com HFSA. Por exemplo, o máximo para a primeira desaluminização da zeólita L foi de 35%, mas para a segunda vez, 70% e para a terceira vez, 100%.⁵² O grau máximo de remoção de Al e o número de repetições para uma remoção total de Al variam consideravelmente conforme a zeólita em questão (e.g. MOR, desaluminização de até 50% no primeiro processo e remoção total de Al no segundo; já a ZSM-5 pode ser completamente desaluminizada em uma única etapa).⁵²

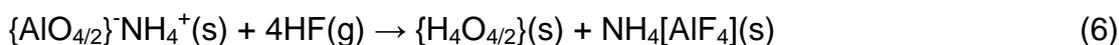
Em 2003, Pál-Borbély e Beyer⁶ publicaram um artigo mostrando diferentes metodologias para a desaluminização em estado sólido da zeólita Y (Tabela 2.2).

Tabela 2.2. Diferenciação das metodologias trabalhadas por Pál-Borbély e Beyer⁶ em 2003 para a desaluminização em estado sólido da zeólita Y com o agente desaluminizante HFSA (temperaturas de reação entre 130 e 170 °C; tempo de reação entre 1,5 e 6 h).

Metodologia Reacional		Observações Experimentais
1) Reação em sistema fechado	A) Sistema com presença de água	- Baixa cristalinidade (60-84%). - Remoção de Al maior que a prevista (10 a 15% a mais)
	B) Remoção parcial de água	- Menor quantidade de grupos silanóis formados
2) Reação em fluxo de N ₂		- Maior liberação de amônia. - Cristalinidade (DRX) bem mais baixa (em torno de 60%) - Possível lixiviação ácida
3) Mistura reacional em recipiente aberto ao ar		- Espalhamento no DRX típico de materiais amorfos - Baixa cristalinidade (em torno de 25 %)
4) Mistura reacional em recipiente coberto, mas não selado		- Cristalinidade elevada

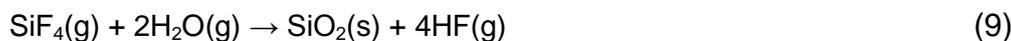
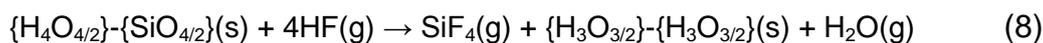
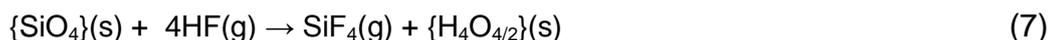
A maior remoção de Al apresentada em um sistema com presença de água (Metodologia 1A da Tabela 2.2) poderia acontecer devido à ocorrência de duas outras reações paralelas. A primeira envolve a hidrólise de parte do hexafluoroaluminato (formado por meio da Reação (4)) de acordo com a Reação (5) formando HF. Em sequência, o HF atacaria o Al da estrutura zeolítica de acordo com a Reação (6).⁶





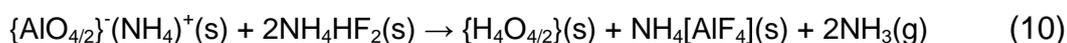
Os ninhos de hidroxila formados $\{\text{H}_4\text{O}_{4/2}\}$ consistem em grupos silanóis $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ conectados via oxigênio a 3 outros átomos de Si. Esse $\text{Si}(3\text{Si}, 1\text{OH})$ formam um sinal no RMN de ^{29}Si com intensidade e frequência semelhantes ao sinal associado ao $\text{Si}(3\text{Si}, 1\text{Al})$

Para explicar a discrepância nas quantidades de Al determinadas por diferentes métodos, os autores sugeriram que grupos silanóis adicionais são criados de acordo com um ciclo de Reações (7) e (9) e/ou (8) e (9) induzidas pelo HF formado na Reação (6).⁶



A representação $\{\text{H}_4\text{O}_{4/2}\}-\{\text{SiO}_{4/2}\}$ é uma unidade de construção tetraédrica com Si como átomo T, vizinho direto de um ninho hidroxila; $\{\text{H}_3\text{O}_{3/2}\}-\{\text{H}_3\text{O}_{3/2}\}$ é uma vacância formada pela extração de dois átomos T vizinhos.

No caso do sistema em fluxo de N_2 , a Reação (1) poderia estar acompanhada de reações paralelas ou sucessivas que resultariam em defeitos estruturais, danos parciais à estrutura e formação de espécies catiônicas de Al. Além disso, o NH_4HF_2 formado na Reação (1) poderia atacar o alumínio tetraédrico da rede de acordo com a Reação (10). Esta seria uma forma de explicar a ocorrência de maior liberação de amônia nessas condições, como foi constatado pelos autores. O NH_4HF_2 também poderia induzir a dessilicalização da estrutura de forma semelhante as Reações cíclicas (7) e (9) e/ou (8) e (9).⁶



No caso do sistema reacional aberto (Metodologia 3), reações paralelas poderiam ter sido favorecidas de forma a causar danos maiores à estrutura da zeólita. Os autores relatam que isto poderia ser uma consequência de uma remoção de água menos eficiente quando comparadas às atmosferas estáticas e a sob fluxo de N_2 .⁶ A Metodologia 4 (Tabela 2.2), com a mistura reacional em recipiente coberto, foi criada pelos autores com o intuito de evitar reações paralelas não substitutivas (que ocorreriam devido à rápida remoção de NH_3) e fazer com que o controle do grau de desaluminização fosse melhorado com a remoção lenta desse gás.⁶

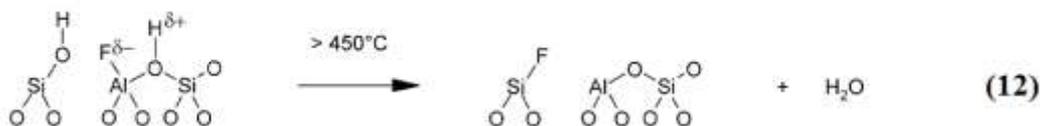
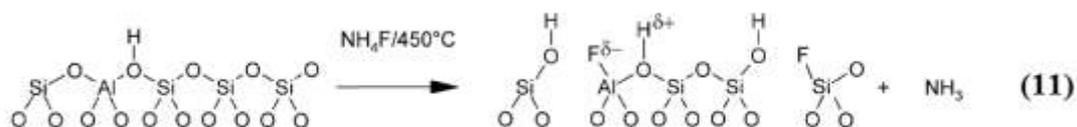
Em 2004, Kollmer, Hausmann e Hölderich¹⁵ também realizaram uma comparação entre três metodologias de desaluminização, mas, nesse caso, foi utilizada a zeólita ZSM-5 (Tabela 2.3). Os autores perceberam que a metodologia sem lavagem da mistura reacional zeólita+HFSA (método 3, Tabela 2.3) foi a mais efetiva para remoção de FAL (alumínio da rede) e resultou no catalisador mais ativo para a reação investigada (hidroxilação de benzeno para obtenção de fenol). Ainda de acordo com o artigo, essa maior retirada de FAL provavelmente ocorreu devido à formação de substâncias reativas, tais como NH_4F , SiF_4 e HF , a partir da decomposição térmica de SiF_6^{2-} que não reagiu e AlF_6^{3-} . As Reações (11) e (12) demonstram o efeito de uma dessas espécies, o NH_4F , na estrutura da zeólita.

Tabela 2.3. Diferenciação das metodologias trabalhadas por Kollmer, Hausmann e Hölderich para a desaluminização em estado sólido da zeólita ZSM-5 com o agente desaluminizante HFSA.¹⁵

Metodologia	Observações Experimentais
1) Reação em solução aquosa (a 75 °C) de HFSA e acetato de amônio	Metodologia 2 mais efetiva para substituição de FAL do que a Metodologia 1
2) Reação em estado sólido (a 170 °C) entre zeólita e HFSA macerados, seguido de lavagem	
3) Reação em estado sólido (a 170 °C) entre zeólita e HFSA macerados, seguida de calcinação (sem lavagem)	Método 3 mais efetivo para retirada de Al Td e formação de Al Oh

Esses compostos em altas temperaturas poderiam resultar na destruição parcial da estrutura zeolítica. Os autores ainda propuseram que essas zonas parcialmente defeituosas poderiam colapsar durante a catálise de uma reação (ou durante a regeneração do catalisador ou ainda em condições hidrotérmicas), criando assim elevada mesoporosidade. As espécies geradas

com o colapso estrutural poderiam servir como materiais construtores capazes de sanar alguns sítios defeituosos em zonas altamente defeituosas.¹⁵



Em 2006, Pires et al.¹⁶ estudaram o tempo de reação da desaluminização em estado sólido para a zeólita Y e suas implicações na composição estrutural, porosidade e hidrofobicidade. O grau e a temperatura de desaluminização foram mantidos constantes a 70% e a 180 °C por tempos de 0,5, 1, 2, 3, 4 e 5 h sob fluxo de N₂. Após o aquecimento, as amostras foram lavadas até que a água de lavagem provou ser livre de Al pelo teste de NaOH. Em tempos entre 0,5 e 2 h, o ganho de razão Si/Al foi limitado e houve perda de microporosidade. Após 2 h, os autores afirmaram que reações paralelas com mecanismos complexos, envolvendo a restauração parcial da zeólita, poderiam acontecer e o aumento da razão Si/Al, assim como variações na porosidade e na hidrofobicidade, não dependeria somente do tempo. Depois de 4 h, foi possível obter um material com um aumento significativo de Si/Al e um volume de poro total de 0,27 cm³ g⁻¹ quase que uniformemente distribuídos entre micro e mesoporos.

Em 2016, Borges e Macedo¹⁷ realizaram um estudo da desaluminização em estado sólido da zeólita Y (de 5 a 20% de remoção de Al) com o HFSA em diferentes temperaturas (de 80 a 200 °C). A reação foi feita em pressão reduzida por 2 h, para depois a mistura ser lavada com água quente. Os autores observaram que apenas as temperaturas de 80 e 100 °C foram capazes de manter a estrutura dos materiais preservada. O uso de pressão reduzida pode ter favorecido à saída da amônia, provocando uma

desaluminização rápida e não substitutiva mesmo em temperaturas mais brandas que as comumente encontradas na literatura, resultando em perdas de cristalinidade. Os materiais mostraram ser constituídos basicamente de sítios de Brønsted com força ácida superior àquela encontrada na zeólita de partida.¹⁷

2.4. Aplicações Catalíticas

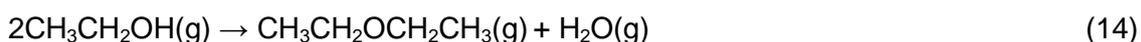
Como as zeólitas possuem composição bastante variada, elas podem ser utilizadas como catalisadores ácidos, básicos, ácido-básicos, redox e, até mesmo, como catalisadores bifuncionais. No entanto, considerando a grande utilização de sólidos ácidos em processos industriais, neste trabalho será abordada somente a catálise ácida.^{2,41,42}

2.4.1. Desidratação de Etanol para Produção de Etileno

O etileno é uma olefina muito utilizada na produção de diversos materiais na indústria. Cerca de 80% da produção de etileno é utilizada nos EUA, na Europa Ocidental e no Japão para produção de polietileno, óxido de etileno, 1,2-dicloroetano, etilbenzeno, estireno e outros.^{53,54} O etileno é essencialmente derivado do craqueamento térmico do gás liquefeito de petróleo (GLP) ou da nafta.^{7,55} Anualmente, cerca de 1 bilhão de toneladas de hidrocarbonetos variados são usados para gerar 400 milhões de toneladas de olefinas leves (o restante são hidrocarbonetos maiores, principalmente frações de gasolina).⁵⁶ O craqueamento para produção de etileno tem sido revisto, pois é uma reação endotérmica que requer altas temperaturas (entre 600 e 1000 °C e, portanto, elevados gastos de energia)⁹, rende em torno de apenas 55%⁷ e é responsável por grandes volumes de emissões de CO₂ pelo mundo.⁵³ Além disso, há uma diminuição das fontes naturais de GLP, o que eleva os preços do óleo bruto e estimula a procura por processos alternativos de obtenção do etileno.⁷

Dentre as alternativas, a desidratação oxidativa de etano forma muitos subprodutos devido à presença de O₂, apesar da vantagem do uso de temperaturas mais baixas.^{57,58} Outra opção é a oxidação seletiva de etanol com V/MCM-41 para obter etileno e aldeído, que promove rápida desativação do catalisador.^{7,59} A desidratação catalítica de etanol a etileno requer temperaturas mais baixas (180 - 300 °C)⁹⁻¹¹ e produz etileno com maiores rendimentos, podendo inclusive ser um processo que induz a redução de índices de emissão de CO₂, quando o bioetanol é utilizado como matéria-prima.

Durante o processo de desidratação de etanol, as Reações (13) e (14) ocorrem de forma competitiva. A primeira (reação principal, endotérmica, + 44,9 kJ.mol⁻¹) é a desidratação intramolecular de etanol a etileno. A segunda (reação paralela, exotérmica, - 25,1 kJ.mol⁻¹) é a reação intermolecular de etanol a dietiléter (DEE), um produto com alto número de cetano e, por isso, com propriedades combustíveis atrativas.⁷ O DEE é favorecido em baixas temperaturas reacionais (100 - 200 °C), enquanto que o etileno é favorecido em temperaturas mais altas (200 – 300 °C).⁸⁻¹¹ Dessa forma, o grande desafio na produção de etileno é encontrar catalisadores com alta seletividade e conversão para esse produto em temperaturas relativamente baixas.⁶⁰



A desidratação de etanol também pode formar subprodutos, tais como acetaldeído⁶¹ e compostos leves (CO₂, CO, H₂, entre outros).^{62,63} Entretanto, como a quantidade formada dessas substâncias é muito pequena, em geral o foco dos estudos de mecanismos está sobre a formação do etileno e do DEE. Na Figura 2.10, são mostradas as diferentes rotas propostas na literatura para a formação de etileno. Este mecanismo dependerá fortemente do catalisador utilizado.⁶³

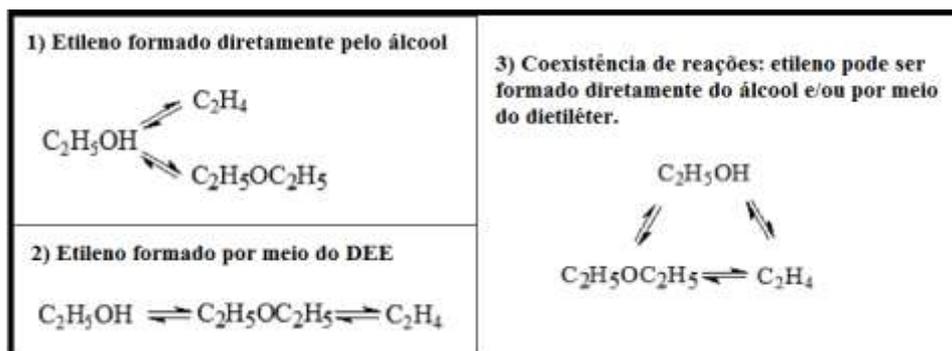


Figura 2.10. Diferentes rotas propostas na literatura para mecanismos gerais de formação de etileno.⁶³

Muitos catalisadores sólidos ácidos são utilizados na desidratação de etanol, tais como alumina e sílica-alumina,⁶⁴ zeólitas⁶⁵ e sais de heteropoliácidos.⁷ A alumina (usada industrialmente já na década de 1960) chega a valores de rendimento de etileno de 80%, quando a temperatura reacional é de 400 – 450 °C.⁸ Porém esse catalisador tem a grande desvantagem de possuir baixa atividade catalítica na presença de água (produzida durante a reação e também presente no bioetanol).^{9,66}

Em um trabalho de Zhang et al.,⁹ a zeólita ZSM-5 alcançou conversões de até 98,5% a uma temperatura reacional de 300 °C, mostrando, porém, uma desativação rápida (após 60 h). Isso ocorreu devido à elevada formação de coque e devido à sua baixa estabilidade hidrotérmica. Para contornar esses problemas, Sheng et al.¹⁰ realizaram a desaluminização por tratamento térmico da ZSM-5 (500 °C) e obtiveram menores quantidades de coque depositado e melhores valores de seletividade e de estabilidade catalítica (conversão e seletividade acima de 95% por mais de 300 h comparado à zeólita não tratada que manteve essa conversão por menos de 25 h).

Os autores Takahara et al.¹¹ avaliaram o uso da zeólita MOR para catálise dessa reação e observaram uma melhora na estabilidade dos catalisadores com maiores teores de Si. Quando a MOR com Si/Al 90 (MOR90) e com Si/Al 20 (MOR20) foram comparadas sob as mesmas condições reacionais, MOR90 apresentou conversão e seletividade constantes por 40 h enquanto que, para MOR20, a seletividade caiu após 20 h. Assim, a desaluminização mostrou ser um processo eficiente para prolongar a vida útil do catalisador.

É importante enfatizar que a comparação de resultados entre diferentes autores da literatura nem sempre é uma tarefa trivial, já que muitos parâmetros reacionais interferem nos valores finais de conversão, seletividade e estabilidade catalítica de um dado material. Dentre eles, pode-se citar o tipo de reator utilizado, diâmetro interno do leito catalítico, massa de catalisador, proporção de reagente por tempo por grama de catalisador (representado pelo LHSV ou GHSV, do inglês “*Liquid Hourly Space Velocity*” ou “*Gaseous Hourly Space Velocity*” ou ainda WHSV, “*Weight Hourly Space Velocity*”) e concentração de etanol. Na indústria, o processo de desidratação de etanol é geralmente realizado por meio de reatores tubulares (*tube-array*) de leito fixo com baixos LHSV, baixos rendimentos para etileno e temperaturas reacionais relativamente altas (entre 350 °C a 450 °C), o que resulta em alto consumo de energia e baixa utilização da capacidade do equipamento.⁶⁷ Então, além de pesquisas focadas em desenvolver um catalisador com melhor desempenho para a desidratação, muitos estudos envolvem o ajuste de parâmetros reacionais ou mesmo a modelagem de reatores mais eficientes.

As pesquisas sobre os mecanismos envolvidos na desidratação catalítica de etanol são bastante controversas, mostrando que a proposição de rotas de produção de DEE e de etileno é muito sensível à escolha do catalisador dos parâmetros reacionais. Zhang e Yu⁶³ relataram que os sítios ativos envolvidos na catálise da desidratação intramolecular de etanol poderiam ser sítios ácidos fracos a relativamente fortes (porém os fortes poderiam gerar a polimerização do etileno e a desativação rápida do catalisador). Takahara et al.¹¹ observaram uma relação de dependência entre a atividade catalítica e o número de sítios de Brønsted fortes presentes no catalisador (materiais estudados: sílica-alumina e zeólitas MOR, ZSM-5, *BEA e Y).

Por outro lado, Phung et al.⁸ sugerem que diferenças entre força de sítios ácidos em zeólitas podem não ser tão determinantes na atividade e seletividade de catalisadores zeolíticos na conversão de etanol. Os autores apontam que os resultados são melhor interpretados considerando o tamanho de poro e morfologia da zeólita (indicativos para entender a seletividade de forma e o confinamento de moléculas) juntamente à quantidade de Al.

Alexopolous et al.⁶⁸ estudaram, por meio de cálculos de Teoria de Funcional de Densidade (DFT), os possíveis mecanismos de desidratação do etanol na zeólita ZSM-5 e chegaram a um total de: cinco rotas possíveis para a formação de etileno diretamente do etanol; dois mecanismos para a formação de éter a partir de etanol; e um mecanismo para a decomposição de DEE em etileno e etanol (Figura 2.11). O fato de haver posições variadas e, por vezes, controversas sobre os mecanismos envolvidos nessas reações é uma forte evidência do elevado grau de complexidade do sistema reacional. Assim, ao estudar os mecanismos, é preciso observar cuidadosamente as condições reacionais do sistema, pois até mesmo pequenas variações na estrutura e na acidez do catalisador podem se revelar críticas na interpretação do mecanismo reacional envolvido.

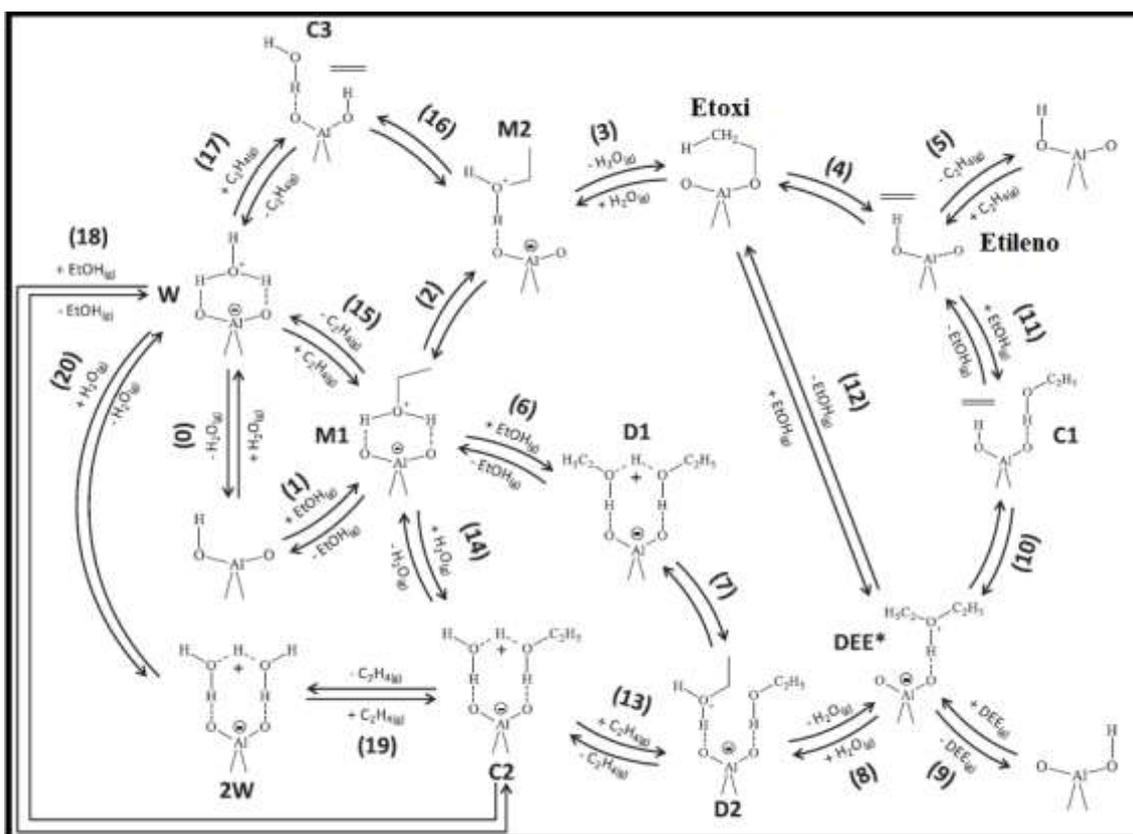


Figura 2.11. As diferentes rotas de formação de etileno e DEE por meio da desidratação de etanol catalisada pela zeólita ZSM-5.⁶⁸

3. Metodologia Experimental

3.1. Materiais Utilizados

- Zeólita *BEA (CP814E) da Zeolyst International, lote n° 2423-65:⁶⁹
 - Cátion de compensação: NH_4^+ ;
 - Razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (molar): 25;
 - Porcentagem de Na_2O (% massa): 0,05;
 - Área superficial ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$): 680.
- Zeólita FER (CP914C) da Zeolyst International, lote n° 1822-63:⁶⁹
 - Cátion de compensação: NH_4^+ ;
 - Razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (molar): 20;
 - Porcentagem de Na_2O (% massa): 0,05;
 - Área superficial ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$): 400.
- Zeólita Mordenita (CBV 10A) da Zeolyst International, lote n° 001-93:⁶⁹
 - 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, lote n° 300001021451:⁶⁹
 - 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 ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$): 925.
- Zeólita ZSM-5 (CBV5524G) da Zeolyst International, lote n° 2200-48:⁶⁹
 - 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 ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$): 425.
- Hexafluorsilicato de amônio, $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, da Aldrich Chemical Company Inc., lote n° 07323AO (pureza 98%);
- Cloreto de amônio, NH_4Cl , Sigma-Aldrich, lote n° SZBD1910V (pureza $\geq 99,5\%$);
- Piridina, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, da Sigma Aldrich, lote n° SHBD4760V (pureza 99,8%);
- Brometo de potássio, KBr , da Merck, lote n° 1005125 (pureza $> 99\%$);

- Ácido Bórico, H_3BO_3 , da Vetec, lote n° 10215 (pureza $\geq 99,5\%$);
- Óxido de alumínio, $\alpha-Al_2O_3$, Aldrich, lote n° 06316BE (pureza $> 99\%$);
- Etanol P. A. ACS da Vetec Química Fina, lote n° 1004337 (pureza $> 99,8\%$);
- Peneira molecular 3A em *pellets* de 3,2 mm, da Sigma-Aldrich, lote n° 12030ME;
- Ar sintético (ar comprimido) 5.0, analítico, 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%).

3.2. Preparação de Catalisadores pela Desaluminização

A desaluminização foi utilizada neste trabalho como um método de modificação de zeólitas de forma a buscar o catalisador ideal para a reação de desidratação de etanol. Para tanto, foram abordadas três metodologias de estudo diferenciadas.

Metodologia 1: Estudo do Grau de Desaluminização

Este foi um estudo inicial realizado com cinco zeólitas diferentes: ***BEA** (CP814E da Zeolyst, amoniacal), **FER** (CP914C da Zeolyst, amoniacal), **MOR** (CBV10A da Zeolyst, amoniacal após a troca iônica – para mais detalhes ver Apêndice A.1), **Y** (CBV300 da Zeolyst, amoniacal) e **ZSM-5** (CBV5524G da Zeolyst, amoniacal). Nesse estudo, apenas a variável correspondente à quantidade de agente desaluminizante foi modificada, sendo quatro os níveis teóricos dessa variação: 5, 10, 15 e 20 %mol de remoção de Al (valores teóricos).

Cada uma das zeólitas foi submetida à desaluminização em reação de estado sólido utilizando o agente desaluminizante hexafluorsilicato de amônio (HFSA), $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, na temperatura afixada de 80 °C (ver esquema mostrado na Figura 3.1). O procedimento foi adaptado a partir da literatura:^{17,70} cerca de 12 gramas de zeólita mais uma quantidade específica de HFSA foram pesados em balança de quatro casas decimais (os cálculos das massas utilizadas encontram-se no Apêndice A.2) e macerados em gral e pistilo de porcelana.

Em seguida, a mistura foi colocada em placa de Petri e introduzida em forno a vácuo previamente aquecido a 80 °C por 2 h sob pressão reduzida. Ao final desse tempo, o sólido foi colocado em um filtro de placa sinterizada para a realização da lavagem com 0,8 L de água destilada quente (ca. 80 °C). Depois disso, o material resultante foi colocado em estufa para secagem a 120 °C por 14 h. Então, o sólido foi macerado, colocado em uma cápsula de porcelana aberta e submetido à calcinação, conforme a rampa da Figura 3.2, para remover compostos de carbono residuais da síntese da zeólita (“*template*”) e para criar sítios protônicos após a liberação de amônia (NH_3). Depois disso, as

amostras foram caracterizadas e posteriormente aplicadas como catalisadores na desidratação de etanol a etileno.

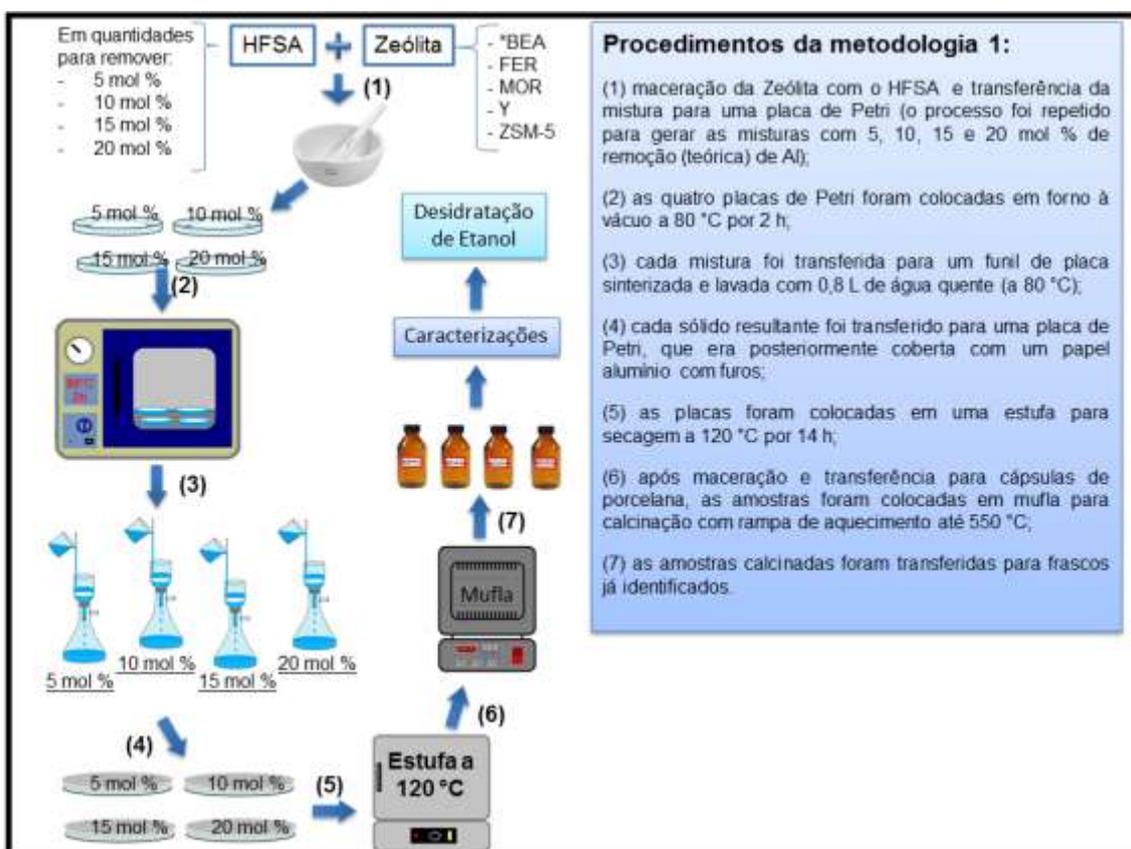


Figura 3.1. Esquema da desaluminização na Metodologia 1.

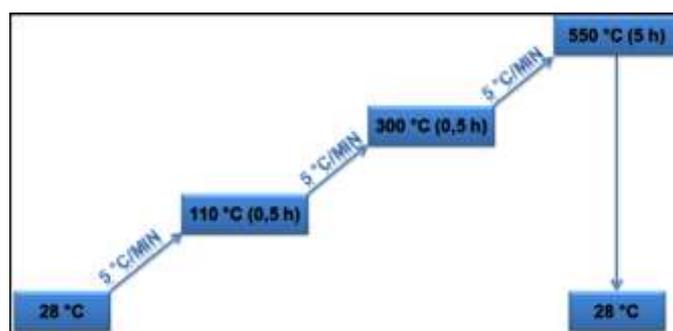


Figura 3.2. Rampa de aquecimento para calcinação na Metodologia 1.

Metodologia 2: Modificando uma Variável de Cada Vez

Como as variáveis que influenciam a desaluminização são diversas e como o catalisador resultante poderá oferecer respostas diferentes para uma determinada reação, esta metodologia teve como objetivo estudar o efeito dessas variáveis da desaluminização na resposta catalítica da zeólita. As

variáveis escolhidas para esse estudo foram: o grau de desaluminização (10 ou 70 %mol), a temperatura de desaluminização (150 ou 190 °C), o controle de umidade das amostras antes e durante a desaluminização (seco ou com alta umidade) e o tipo de lavagem (água quente, tampão de acetato de amônio – 0,5 mol.L⁻¹, com pH ajustado para 6,8 - quente ou frio, ou mesmo sem lavagem).

Nessa metodologia, foram incorporadas algumas medidas de prevenção de contaminação e de erro: 1) foram realizadas medidas gravimétricas diárias para quantificação de água na zeólita e correção dos cálculos da desaluminização (mais detalhes desse procedimento podem ser encontrados no Apêndice A.3); 2) pesagem de HFSA em balança de seis casas decimais; 3) controle do tempo de maceração da zeólita com HFSA (5 minutos cronometrados); 4) materiais de vidro foram evitados (para não haver desprendimento de silício do próprio vidro) e o copo de teflon passou a ser utilizado para a reação; 5) medições de pH da água de lavagem foram realizadas a título de controle; e 6) cadinho de platina com tampa foi usado para a calcinação.

Após o cálculo de quantidade de HFSA para os diferentes graus de desaluminização (seguindo o mesmo raciocínio apresentado nos cálculos do Apêndice A.2, mas com uma massa de zeólita de 2,5 g ao invés de 12 g) e depois de realizar a maceração da mistura, zeólita + HFSA foram mantidos por 20 h em dessecador (com vácuo de 200 mmHg e peneiras moleculares 3A secas) ou em ambiente de alta umidade (recipiente fechado contendo solução saturada de cloreto de amônio, a pressão atmosférica, chamado de umidificador para simplificação), conforme o esquema da Figura 3.3. Decorridas as 20 h, o copo com a mistura foi retirado do umidificador/dessecador e uma tampa foi colocada para cobrir o recipiente (mas sem haver vedação). Em seguida, este sistema foi colocado o mais rapidamente possível dentro de uma mufla já na temperatura de reação (150 ou 190 °C) sendo mantido assim por 3 h.

O material foi então depositado em um filtro de placa sinterizada para realizar a lavagem (com filtração à vácuo) usando alíquotas de 25 mL de uma das seguintes soluções: 1) solução tampão de acetato de amônio em temperatura ambiente; 2) solução tampão aquecida a 80 °C; e 3) água

destilada aquecida a 80 °C. Esse procedimento foi feito até que a água de lavagem não tivesse mais a presença de alumínio (teste com NaOH negativo) e até que o pH fosse constante de uma alíquota para outra (medições a cada 50 mL). Foram usados em média 250 mL da solução de lavagem escolhida. Ao final do processo, ainda foram adicionados cerca de 100 mL de água destilada em temperatura ambiente, de forma a manter todas as amostras nas mesmas condições finais de lavagem. Em seguida, o sólido pastoso resultante foi transferido para um cadinho de porcelana e levado à estufa a 120 °C para secagem (por 14 h). Depois disso, a amostra foi macerada, colocada em cadinho de platina com tampa (com abertura para saída de gases) e calcinada (550 °C por 8 h, com rampa de aquecimento constante de 10 °C min⁻¹).



Figura 3.3. Esquema da desaluminização da Metodologia 2.

Ao final de uma desaluminização, a amostra já foi imediatamente testada na reação de desidratação de etanol. A depender de sua resposta catalítica, uma nova alteração era feita no procedimento até que todas as variáveis, uma a uma, fossem otimizadas. Posteriormente, todos os catalisadores foram

caracterizados, de forma a possibilitar a correlação entre a resposta catalítica e as características estruturais e ácidas do material. Além disso, foram recolhidas alíquotas das amostras em etapas específicas da desaluminização (após a maceração, após a reação em estado sólido e após a lavagem/secagem) com o intuito de melhor compreender o mecanismo envolvido na retirada de Al da estrutura da zeólita.

Metodologia 3: Planejamento Fatorial Fracionário

Nesta metodologia, a zeólita FER foi alvo de estudo seguindo os mesmos cuidados da Metodologia 2 (e seguindo o mesmo raciocínio apresentado nos cálculos do Apêndice A.2, com uma massa de zeólita de 2,5 g ao invés de 12 g), porém agora utilizando uma ferramenta estatística para auxiliar no entendimento da influência de quatro variáveis (temperatura de reação, lavagem a quente ou a frio, grau de desaluminização e presença de umidade) e da influência da interação entre essas variáveis na resposta catalítica da zeólita. Essa ferramenta é chamada de planejamento fatorial (para maiores informações sobre esse tópico, ver o Apêndice A.4). Para facilitar esse estudo, foram afixados apenas 2 níveis para cada uma das quatro variáveis, ou seja um fatorial de 2^4 , conforme a Tabela 3.1.

Dessa forma, 16 experimentos deveriam ser realizados, mais as réplicas, totalizando 32 experimentos. Devido a limitações de material e de tempo, decidiu-se por realizar um planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} (8 experimentos mais réplicas, totalizando 16 experimentos), conforme a Tabela 3.2. Todas as reações foram realizadas em sistema coberto (mas não selado, conforme Metodologia 2) e o tempo de reação foi afixado em 3 h. As amostras desaluminizadas foram calcinadas a 550 °C (rampa de aquecimento constante de 10 °C.min⁻¹) por 8 h, caracterizadas e aplicadas na catálise da reação de desidratação de etanol.

Tabela 3.1. Relação dos 16 experimentos para o planejamento fatorial completo 2^4 .

Experimentos	Lavagem ¹	U ²	D ³	T ⁴
1	-	-	-	-
2	+	-	-	-
3	-	+	-	-
4	+	+	-	-
5	-	-	+	-
6	+	-	+	-
7	-	+	+	-
8	+	+	+	-
9	-	-	-	+
10	+	-	-	+
11	-	+	-	+
12	+	+	-	+
13	-	-	+	+
14	+	-	+	+
15	-	+	+	+
16	+	+	+	+

¹ Tipo de lavagem. O sinal negativo representa a lavagem com tampão de acetato de amônio em temperatura ambiente e o sinal positivo representa a lavagem com tampão quente (80 °C).

² Exposição da mistura reacional à umidade. O sinal negativo representa a baixa exposição à umidade (uso de dessecador) e o sinal positivo representa a alta exposição (uso de umidificador).

³ Porcentagem de remoção de alumínio. O sinal negativo representa o valor mais baixo (10 %mol) e o sinal positivo representa o valor mais alto (70 %mol).

⁴ Temperatura da reação de desaluminização. O sinal negativo representa o valor mais baixo (150 °C) e o sinal positivo representa o valor mais alto (190 °C).

Tabela 3.2. Relação dos 8 experimentos para o planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} .

Experimentos	Lavagem ¹	U ²	D ³	T ⁴
1	-	-	-	-
4	+	+	-	-
6	+	-	+	-
7	-	+	+	-
10	+	-	-	+
11	-	+	-	+
13	-	-	+	+
16	+	+	+	+

¹ Tipo de lavagem. O sinal negativo representa a lavagem com tampão de acetato de amônio em temperatura ambiente e o sinal positivo representa a lavagem com tampão quente (80 °C).

² Exposição da mistura reacional à umidade. O sinal negativo representa a baixa exposição à umidade (uso de dessecador) e o sinal positivo representa a alta exposição (uso de umidificador).

³ Porcentagem de remoção de alumínio. O sinal negativo representa o valor mais baixo (10 %mol) e o sinal positivo representa o valor mais alto (70 %mol).

⁴ Temperatura da reação de desaluminização. O sinal negativo representa o valor mais baixo (150 °C) e o sinal positivo representa o valor mais alto (190 °C).

3.3. Identificação das Amostras

Na Metodologia 1, apenas o grau de desaluminização é modificado e, por isso, durante toda a discussão referente a essa parte foi utilizada a codificação simplificada **CZD**, onde **C** é o cátion de compensação da zeólita, **Z** identifica a primeira letra do tipo de zeólita (e. g., B para *BEA, Y para Y, Z para ZSM-5) e **D** é o valor do grau de desaluminização em porcentagem molar. Na Tabela 3.3, são mostrados alguns exemplos desses códigos com seus respectivos significados.

Tabela 3.3. Exemplos de códigos utilizados na Metodologia 1 para identificação de amostras.

Amostra	Grau de desaluminização	Umidade	Temperatura	Tempo de reação	Lavagem
HY5	5 %mol	Ambiente	80 °C	2 h	Água quente
HY10	10 %mol	Ambiente	80 °C	2 h	Água quente
HY15	15 %mol	Ambiente	80 °C	2 h	Água quente
HY20	20 %mol	Ambiente	80 °C	2 h	Água quente

Na Metodologia 2, utilizou-se o código **CZ(T)D.U.L**, onde **C** é o cátion de compensação da zeólita, **Z** identifica a primeira letra do tipo de zeólita (e. g., B para *BEA, Y para Y, Z para ZSM-5), **T** é a temperatura de desaluminização, **D** é o valor do grau de desaluminização em porcentagem molar, **U** é a umidade do sistema (A para ambiente, S para seco, U para úmido) e **L** traz a informação do tipo de lavagem (AQ para água quente, TA para tampão ambiente, TQ para tampão quente, SL para sem lavagem). Na Tabela 3.4, é mostrada a relação dos códigos com seus respectivos significados. Para identificação das amostras na Metodologia 3, também usou-se o mesmo código (Tabela 3.5).

Tabela 3.4. Códigos utilizados na Metodologia 2 para identificação de amostras.

ID da Amostra	Grau de desaluminização	Umidade	Temperatura	Lavagem	Outras Condições da Reação	Tempo de Reação
HB(80)10.A.AQ	10 %mol	Ambiente	80 °C	Água Quente	Vácuo	2 h
HB(150)10.S.TA	10 %mol	Seco	150 °C	Tampão Ambiente	Coberto	3 h
HB(150)10.U.TA	10 %mol	Úmido	150 °C	Tampão Ambiente	Coberto	3 h
HB(150)10.U.TQ	10 %mol	Úmido	150 °C	Tampão Quente	Coberto	3 h
HB(150)10.U.AQ	10 %mol	Úmido	150 °C	Água Quente	Coberto	3 h
HB(190)70.U.TA	70 %mol	Úmido	190 °C	Tampão Ambiente	Coberto	3 h

Tabela 3.5. Códigos utilizados na Metodologia 3 para identificação de amostras.

Experimento Número	ID da Amostra	Grau de desaluminização	Umidade	Temperatura	Lavagem
1	HF(150)10.S.TA	10 %mol	Seco	150 °C	Tampão Ambiente
4	HF(150)10.U.TQ	10 %mol	Úmido	150 °C	Tampão Quente
6	HF(150)70.S.TQ	70 %mol	Seco	150 °C	Tampão Quente
7	HF(150)70.U.TA	70 %mol	Úmido	150 °C	Tampão Ambiente
10	HF(190)10.S.TQ	10 %mol	Seco	190 °C	Tampão Quente
11	HF(190)10.U.TA	10 %mol	Úmido	190 °C	Tampão Ambiente
13	HF(190)70.S.TA	70 %mol	Seco	190 °C	Tampão Ambiente
16	HF(190)70.U.TQ	70 %mol	Úmido	190 °C	Tampão Quente

3.4. Técnicas de Caracterização Estrutural

3.4.1. Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas foram obtidos pelo difratômetro de pó da Bruker, modelo D8 Focus de configuração θ - 2θ e com radiação proveniente de um tubo de cobre com $K\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$ a 40 kV e 30 mA. A varredura foi feita a $1^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ e os valores de 2θ foram analisados na região de 2 a 50° .

3.4.2. Análise Textural

Para realizar a análise textural dos materiais, o equipamento ASAP 2020 (do inglês, “*Accelerated Surface Area and Porosimetry System*”), da empresa *Micrometrics*, foi utilizado. Ele se baseia na fisissorção de N_2 gasoso pela amostra a ser analisada (a -96°C) a fim de se obter uma isoterma de adsorção. Os materiais passaram por um tratamento prévio para retirada de água por meio do aquecimento com evacuação (pressão alvo de $20 \mu\text{mHg}$) à temperatura de 300°C por 4 h. 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.

Cálculo de Cristalinidade Usando Volume Adsorvido de N_2

O grau de cristalinidade da zeólita pode ser relacionado com dados de análise textural por meio da comparação da massa de N_2 adsorvido pela amostra estudada (em valores de p/p_0 baixos) com a massa de N_2 adsorvido por uma amostra padrão (Equação (15), adaptada para volume), que deve ser preferencialmente sem impurezas cristalinas e que tenha uma capacidade de adsorção de gás próxima ao valor teórico determinado a partir da sua estrutura cristalina.¹

$$\%C_{ADS} = \frac{\text{volume de } N_2 \text{ adsorvido pela amostra estudada}}{\text{volume de } N_2 \text{ adsorvido pela amostra padrão}} \times 100 \quad (15)$$

3.4.3. Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (IV-TF)

Os espectros de IV-TF da região estrutural das amostras foram obtidos por meio do espectrômetro Nicolet 6700, do espectrômetro Shimadzu IRPrestige-21 e do espectrômetro Varian 640-IR. As análises foram realizadas por meio do programa OPUS[®] (Versão 3.1) da Bruker. As aquisições de espectros foram feitas em temperatura ambiente, com 128 varreduras e em uma resolução de 4 cm^{-1} . Os materiais foram preparados com 1 mg de amostra macerada com 100 mg de brometo de potássio (KBr) seco. Depois disso, foi feita uma pastilha da mistura, aplicando-se 10 toneladas por 30 segundos.

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

Foi utilizado o espectrômetro de FRX/EDX da Shimadzu, modelo EDX-720, cuja análise é feita na faixa de elementos da Tabela Periódica 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. As análises do tipo quali-quantitativas tiveram como base a curva analítica com padrão metálico de aço 750 (usada na determinação de elementos em geral).

As análises do tipo quantitativas se basearam em curvas analíticas de Si e Al criadas para cada zeólita (Figuras 3.4, 3.5, 3.6 e 3.7), à exceção da zeólita Y, cujo padrão apresentou resultado satisfatório já no método quali-quantitativo. Para tanto, foram feitas diluições de um padrão de Si e/ou Al de forma que a concentração teórica desses elementos nas amostras estivesse contida na curva. O padrão utilizado para cada zeólita foi a respectiva zeólita amoniacal (do frasco ou após troca iônica) levando em consideração a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ prestada pelo fornecedor. As diluições foram feitas com ácido bórico.

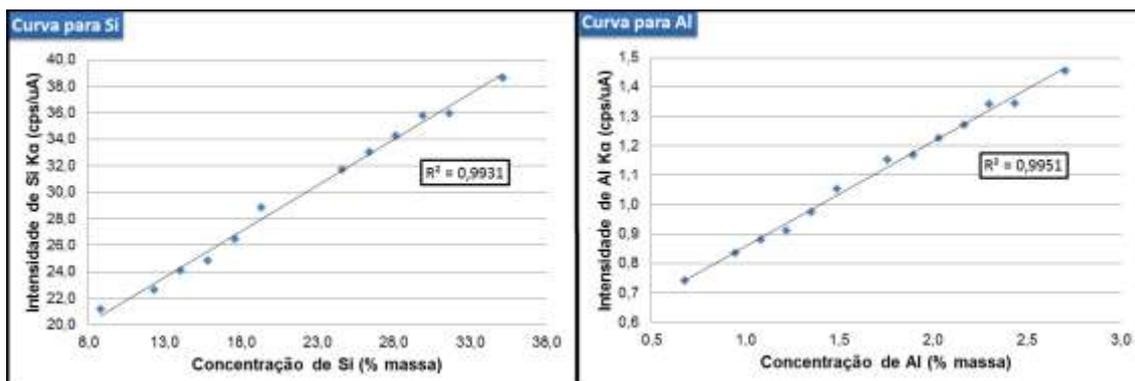


Figura 3.4. Curvas analíticas de Si e Al utilizadas no método quantitativo do FRX/EDX para amostras da *BEA e construídas a partir da diluição de NH₄-*BEA com H₃BO₃.

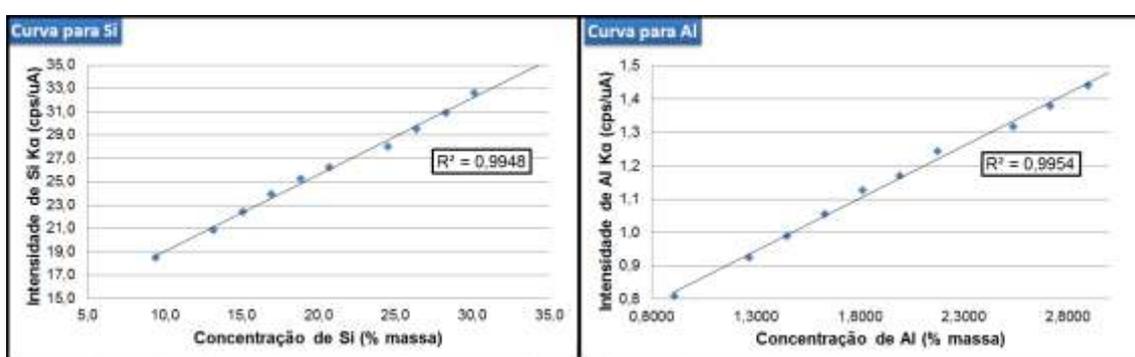


Figura 3.5. Curvas analíticas de Si e Al utilizadas no método quantitativo do FRX/EDX para amostras de FER e construídas a partir da diluição de NH₄-FER com H₃BO₃.

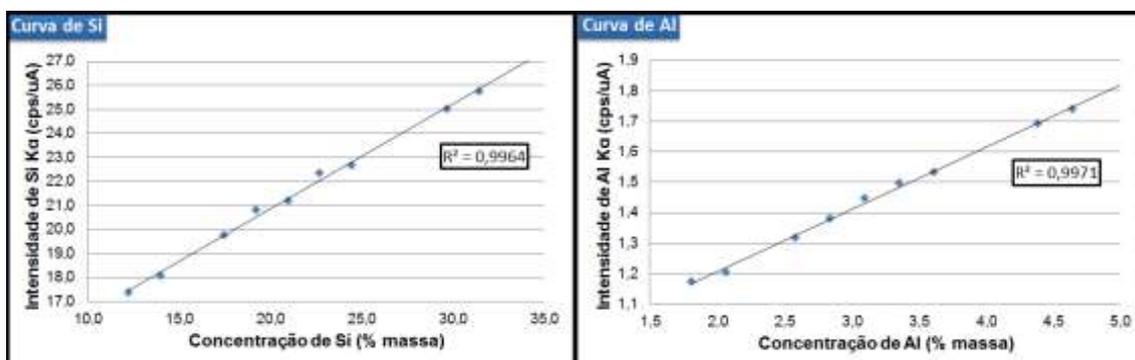


Figura 3.6. Curvas analíticas de Si e Al utilizadas no método quantitativo do FRX/EDX para amostras de MOR e construídas a partir da diluição de Na-MOR com H₃BO₃.

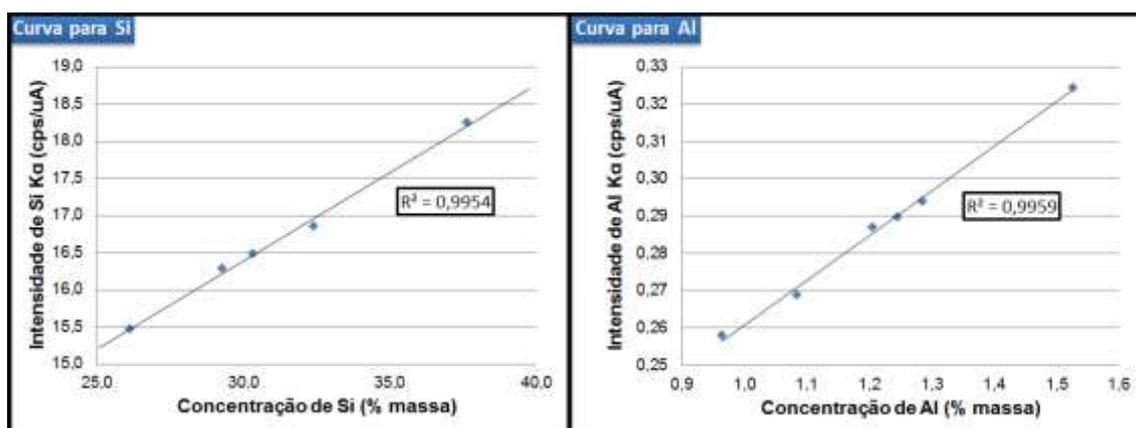


Figura 3.7. Curvas analíticas de Si e Al utilizadas no método quantitativo do FRX/EDX para amostras de ZSM-5 e construídas a partir da diluição de $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ com H_3BO_3 .

3.4.5. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) no Estado Sólido com Rotação no Ângulo Mágico (RAM) de ^{27}Al

Primeiramente, as amostras foram, uma a uma, empacotadas em um rotor de zircônia. Os espectros de RMN no estado sólido foram obtidos em um espectrômetro Bruker Avance III HD Ascend 600MHz de campo de 14,1 T contendo sonda para sólidos CP/MAS ^1H de 4 mm. Os espectros de RMN de ^{27}Al (156,4 MHz) foram realizados numa velocidade de 10 KHz, duração do pulso de 0,4 μs com intervalo entre pulsos de 1 s, realizando, no mínimo, 256 aquisições para cada espectro. A referência utilizada foi o sal cloreto de hexaaquaalumínio(III), $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$. Por meio do programa *SpecManager 4.0*, aplicou-se a Transformada de Fourier para converter o sinal do FID (do inglês, “*Free Induction Decay*” ou decaimento livremente induzido) no espectro de RMN, que, posteriormente, por meio do programa OPUS (Versão 3.1), da *Bruker*, foi integrado em três faixas diferentes de desvio químico: de 50 a 80 ppm (Al tetraédrico – Al Td), de 0 a 22 ppm (Al octaédrico – Al Oh, na forma do cátion octaédrico $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$) e de 50 a 25 ppm (Al I, alumínio pentaédrico: sílica alumina amorfa fora da rede de coordenação tetraédrica, Al tetraédrico deformado ou octaédrico deformado).⁷¹

3.5. Técnicas de Caracterização Ácida por Adsorção Gasosa de Piridina: Análises de Infravermelho, de CHN e de Termogravimetria

O processo de adsorção foi realizado em um sistema já detalhado na literatura (para mais informações, ver Apêndice A.5).^{70,72} Após a adsorção gasosa de piridina, os catalisadores foram submetidos a análises por infravermelho para identificação da tipologia de sítios ácidos. Os espectros de infravermelho foram obtidos realizando a diluição de 10 mg de amostra com 100 mg de KBr (a concentração de amostra é maior que o usual para melhorar a identificação de sítios) e utilizando os espectrômetros já citados.

Os espectros das amostras com piridina adsorvida podem mostrar bandas relacionadas à vibração de deformação do anel de piridina em interação com: sítios de Brønsted (PyH^+ , em torno de 1546 cm^{-1}), originários de Al da rede zeolítica; e sítios de Lewis (Py:L , em torno de 1456 cm^{-1}), que podem ser originários de Al tricoordenado na rede (formado após desidroxilação), alumina fora da rede (gerada após desaluminização) e cargas de cátions de compensação.⁴⁴ Ainda pode haver uma terceira banda, a de ligação hidrogênio, que aparece em torno de 1446 cm^{-1} , podendo se sobrepor à banda de Lewis.⁷³

Para as análises termogravimétricas, foi utilizado o equipamento SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA, da TA Instruments e o software "TA Analysis" (Versão 4.7A). Cerca de 15 mg de amostra e de referência (α -alumina) foram pesadas separadamente em cadinhos de platina abertos. Depois disso, esses sólidos foram submetidos a um aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até $1000\text{ }^\circ\text{C}$, sob fluxo de N_2 ($100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

A análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio foi realizada utilizando o equipamento da Perkin Elmer, série II, modelo 2400. Antes da análise, cerca de 2,5 mg de amostra foram pesados em uma microbalança (PerkinElmer AD-6 *Autobalance*, sensibilidade de $0.1\text{ }\mu\text{g}$), usando cadinhos de estanho. O padrão para a calibração do equipamento foi a acetanilida.

3.6. Atividade Catalítica dos Materiais

Para iniciar os testes de atividade catalítica dos materiais preparados, foi escolhida a reação de desidratação de etanol. Para todas as reações, o etanol utilizado foi armazenado em frasco com peneira molecular para remoção de água residual. Os testes catalíticos realizados com os materiais das Metodologias 1 e 2 foram feitos com os catalisadores “pastilhados” e depois quebrados em uma faixa de granulometria específica (entre 355 e 710 μm). Já os materiais desenvolvidos a partir da Metodologia 3 foram usados na forma de pó, na tentativa de melhorar a reprodutibilidade dos resultados de conversão para produtos com um material de granulometria mais homogênea.

3.6.1. Desidratação de Etanol Usando Microrreator de Pulso

Para a referida reação, foi utilizado um microrreator de pulso acoplado em um cromatógrafo gasoso com detector de ionização de chama (Shimadzu, modelo 2010; coluna Restek Rtx phase-Wax® com dimensões de 30 m x 0.25 mm x 0.25 μm). Dez miligramas do catalisador (em pó ou em grãos entre 355 e 710 μm) a ser testado foi pesado na microbalança (PerkinElmer AD-6 *Autobalance*) e introduzido dentro do microrreator (tubo de borossilicato com diâmetro de 2 mm, comprimento aproximado do leito catalítico de 2 mm). A amostra foi então ativada a 300 °C por 20 min para, em seguida, serem feitas as injeções de etanol.

Na Metodologia 1, foram feitos testes para estudar a influência da concentração de álcool na atividade catalítica da zeólita. Para tanto, foram realizadas, em cada catalisador, uma sequência de dez injeções de etanol puro, dez injeções de solução 50%v/v de etanol em água e dez injeções de solução de 20%v/v de etanol em água. Cada injeção foi de 0,1 μL , o fluxo do gás de purga (N_2) foi de 5 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e a temperatura reacional também foi mantida a 300 °C. Na Metodologia 2, somente o etanol puro foi utilizado (dez injeções), sendo que o método de corrida foi o mesmo. A Metodologia 3 também foi realizada somente com etanol puro, limitou-se a dez injeções, mas as condições de corrida foram diferenciadas: além do já comentado uso do

catalisador em pó, a reação foi feita a 270 °C com injeções de 0,5 µL. Essa redução da temperatura de reação foi feita par tornar possível a diferenciação de amostras, já que, a 300 °C, todas os catalisadores apresentavam valores de conversão muito próximas a 100%.

Os picos cromatográficos foram integrados para calcular a conversão (Equação (16)), rendimento (Equação (17)), seletividade (Equação (18)) e o número de rotação (TON, do inglês, “*turnover number*”), este último calculado pela Equação (19).

$$C_p = \left(\frac{S_p}{S_t} \right) X 100 \quad (16)$$

C_p é a conversão para produtos; S_p é a soma da intensidade dos picos do cromatograma referentes aos produtos; e S_t é a soma da intensidade de todos os picos do cromatograma.

$$R_E = \left(\frac{I_E}{S_t} \right) X 100 \quad (17)$$

R_E é o rendimento para um produto específico; I_E é a intensidade do pico no cromatograma referente a um produto específico; e S_t é a soma da intensidade de todos os picos do cromatograma.

$$S_E = \left(\frac{R_E}{C_p} \right) X 100, \text{ ou seja, } S_E = \frac{I_E}{S_p} x 100 \quad (18)$$

S_E é a seletividade para um produto específico; R_E é o rendimento para um produto específico, conforme Equação (17); C_p é a conversão para produtos, conforme Equação (16).

$$TON = \left[\frac{(N \times C)}{100} \right] / S \quad (19)$$

N é a quantidade de matéria (mmol) de álcool injetado, C é a conversão (%) de etanol em produto(s) e S é o número de sítios ácidos (em mmol de sítios por grama de catalisador).

Depois da reação, o catalisador foi removido do microrreator para quantificar o carbono na amostra e verificar a formação de coque durante a reação. Nesse caso, foi realizada a análise elementar de CHN.

4. Resultados e Discussões

**Metodologia 1:
Estudo do Grau de Desaluminização**

4.1. Caracterização Estrutural das Zeólitas

4.1.1. Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas das zeólitas *BEA, FER, MOR, Y e ZSM-5, puras e modificadas, são apresentados nas figuras do Apêndice A.6, mostrando que as estruturas foram mantidas mesmo após as desaluminizações. Devido à dificuldade de eliminar erros referentes à oscilação do equipamento e devido a problemas na homogeneização das amostras com um padrão interno (Apêndice A.6), optou-se por realizar os cálculos de cristalinidade por meio de dados da análise textural.

4.1.2. Análise Textural

Na Figura 4.1, a distribuição de áreas para diferentes tipos de zeólitas é mostrada. As áreas se mantiveram praticamente constantes para as zeólitas *BEA, FER, MOR e ZSM-5 após as desaluminizações, conforme mostrado na Figura 4.2.

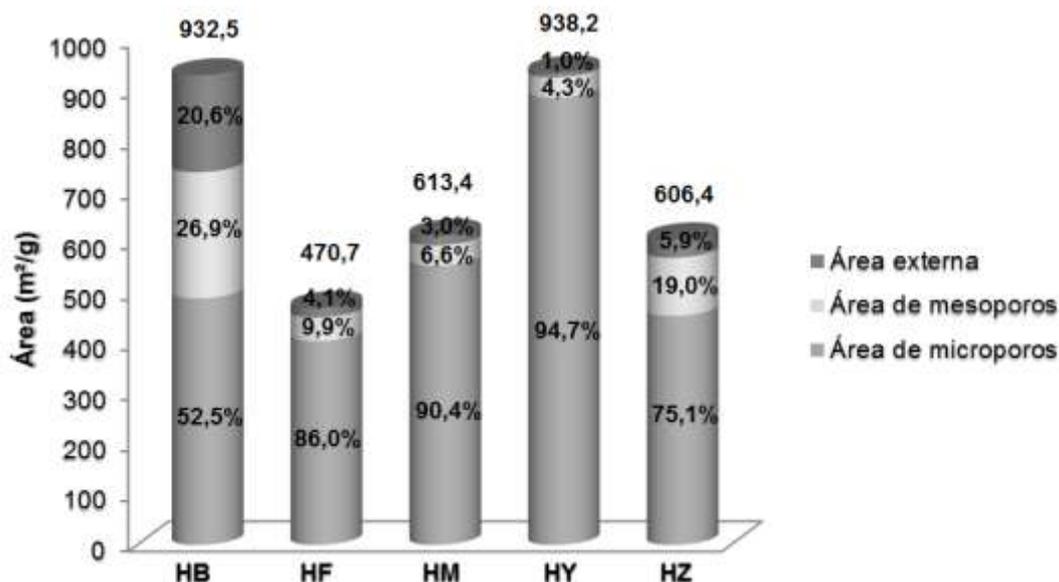


Figura 4.1. Distribuição de áreas para os diferentes tipos de zeólitas calcinadas. Área superficial externa obtida pelo método t-Plot, área de microporos obtida pelos métodos BET e t-Plot (subtração da área superficial específica de BET da área superficial externa de t-Plot) e área de mesoporos obtida pelo método BJH.

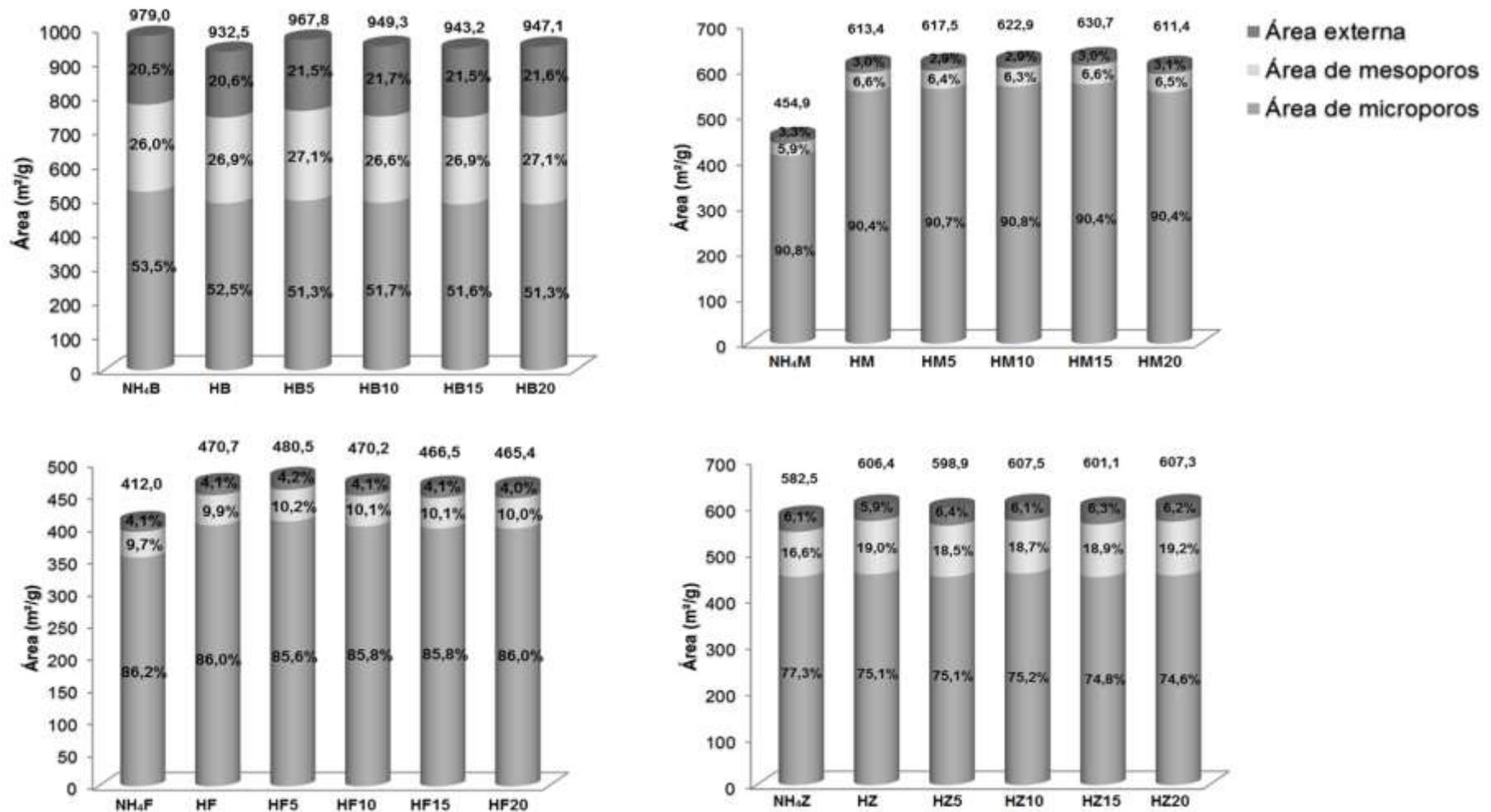


Figura 4.2. Distribuição de áreas para a zeólita *BEA, FER, MOR e ZSM-5 nas formas amoniacal, prótonica e após desaluminizações. Área superficial externa obtida pelo método t-Plot, área de microporos obtida pelos métodos BET e t-Plot (subtração da área superficial específica de BET da área superficial externa de t-Plot) e área de mesoporos obtida pelo método BJH.

A zeólita Y (Figura 4.3) apresentou um comportamento diferenciado, provavelmente devido à sua menor resistência a tratamentos térmicos e químicos (menor razão Si/Al). A queda gradativa da área microporosa com acréscimo das áreas meso e macroporosa é um comportamento consistente com processos de desaluminização por remoção (Al é retirado e nenhum átomo é colocado em seu lugar), ocorrendo a formação de lacunas na estrutura que podem levar a transformação de microporos em mesoporos e até em macroporos.¹

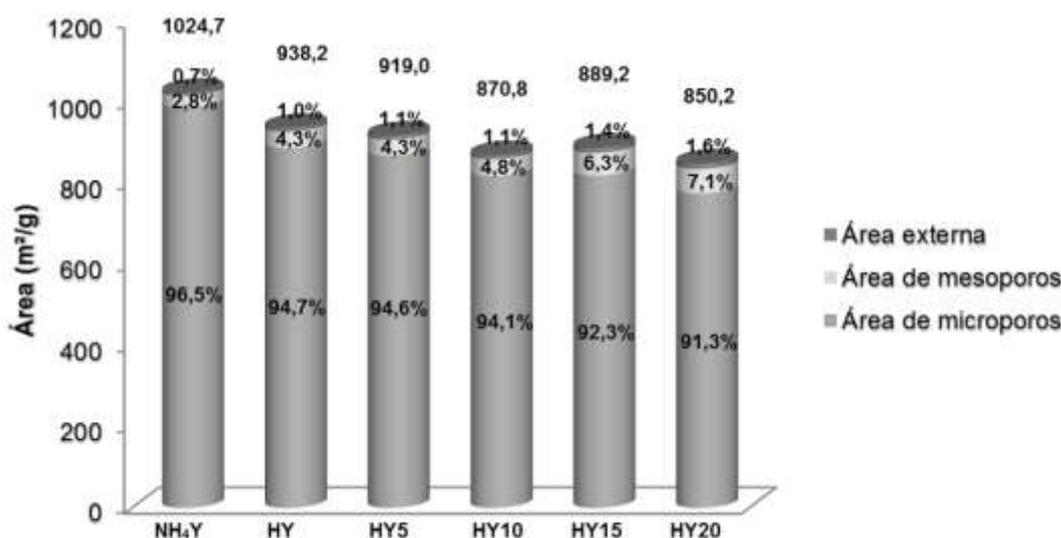
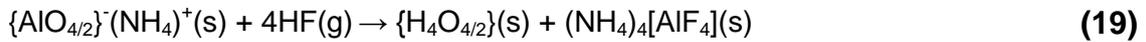
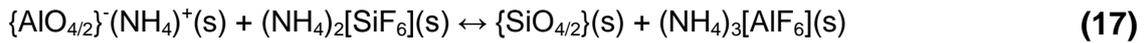


Figura 4.3. Distribuição de áreas para a zeólita Y amoniacal, protônica e após desaluminizações. Área superficial externa obtida pelo método t-Plot, área de microporos obtida pelos métodos BET e t-Plot (subtração da área superficial específica de BET da área superficial externa de t-Plot) e área de mesoporos obtida pelo método BJH.

A desaluminização utilizando o HFSA ocorre por troca de Al por Si. Então, para que na zeólita Y tenham se formado pontos onde a troca não foi efetiva, uma das seguintes possibilidades pode ter ocorrido: 1^a) a velocidade de remoção de átomos de Al foi muito mais rápida do que a velocidade de inserção de átomos de Si (mais comum quando se usa temperaturas de desaluminização mais elevadas);¹ 2^a) durante a desaluminização com HFSA o ácido fluorídrico pode ter se formado (em reações secundárias), o que propiciou uma desaluminização por remoção. Nos dois casos, a saída do Al gera lacunas e um certo grau de destruição da estrutura que se reflete na queda gradativa de área superficial total na zeólita Y (Figura 4.3).

A formação de ácido fluorídrico supracitada pode ocorrer devido à hidrólise da espécie hexafluoroaluminato de amônio, $(\text{NH}_4)_3[\text{AlF}_6]$, conforme Reações (17) e (18). A reação (19) mostra o ácido atacando o Al da rede zeolítica, formando grupos silanóis e gerando defeitos na estrutura que provocar queda de cristalinidade do material.⁶



Além da diminuição da área superficial total, a zeólita Y também apresentou uma tendência suave de diminuição de volume de microporos (Apêndice A.7), o que indica a possível formação de espécies de alumínio fora da rede (EFAL) durante o tratamento térmico ou em decorrência da presença de ácido fluorídrico durante a desaluminização. Tais espécies ocupariam os microporos e as entradas de mesoporos (também há diminuição do diâmetro de mesoporo) de forma a diminuir o volume medido pelo equipamento.

A zeólita MOR apresentou um aumento considerável de área superficial total após a calcinação (Figura 4.2) e aumento do volume de microporos (Apêndice A.7), que são indicativos de que, anteriormente ao tratamento térmico, havia obstrução de poros com *template* residual da síntese da zeólita. O mesmo fenômeno pôde ser observado nas zeólitas FER e ZSM-5 (Figura 4.2), porém em proporções muito menores. Na Tabela 4.1, são mostrados os resultados de cristalinidade calculados por meio da Equação (15) (considerando como amostra padrão a respectiva zeólita amoniacal).

Os valores observados de $\%C_{\text{ADS}}$ apresentaram variações bem mais suaves e constantes (Tabela 4.1) do que aquelas observadas na $\%C$ calculada pelo DRX (Apêndice A.6). Até mesmo a tendência de variação de uma técnica diferiu da outra. Os resultados obtidos por análise textural foram considerados de maior confiabilidade, já que são poucas as fontes de erro associadas ao

preparo e à análise. É importante lembrar que o cálculo de cristalinidade utilizado neste trabalho foi sempre relativo à amostra do frasco, que não necessariamente era 100% cristalina. Ainda assim, para observar variações na rede cristalina após os tratamentos térmicos e químicos, considerou-se arbitrariamente o valor de 100% de cristalinidade para as zeólitas de partida.

Tabela 4.1. Volume adsorvido de N₂ (V_{ADS}) das zeólitas (Metodologia 1) em pressões relativas baixas e cristalinidade relativa (%C_{ADS}) calculada a partir dos valores de V_{ADS}.

Amostras	V _{ADS} (cm ³ g ⁻¹) ^a	%C _{ADS} (%) ^b
NH ₄ B	159,9	100,0
HB	150,3	94,0
HB5	155,5	97,2
HB10	153,5	96,0
HB15	152,2	95,1
HB20	155,6	97,3
NH ₄ F	86,2	100,0
HF	98,3	114,0
HF5	100,0	116,0
HF10	98,0	113,6
HF15	97,2	112,7
HF20	97,1	112,6
NH ₄ M	98,8	100,0
HM	132,6	134,2
HM5	133,7	135,2
HM10	134,9	136,5
HM15	136,3	137,9
HM20	132,1	133,7
NH ₄ Y	229,7	100,0
HY	207,8	90,4
HY5	203,4	88,6
HY10	192,2	83,7
HY15	193,4	84,2
HY20	183,3	79,8
NH ₄ Z	114,4	100,0
HZ	116,6	101,9
HZ5	114,4	100,9
HZ10	117,3	102,6
HZ15	115,6	101,1
HZ20	116,8	102,1

^a Valores de P/P₀ = 0,06 para amostras *BEA e P/P₀ = 0,14 para as demais zeólitas.

^b Cristalinidade relativa calculada com os dados de capacidade adsortiva por meio da Equação (15).

Além disso, a avaliação da cristalinidade pode ser mais segura com a aplicação de técnicas complementares, como o espectro de infravermelho na região estrutural, informações sobre o volume e diâmetro de poros e até mesmo o próprio difratograma de Raios X. Por exemplo, uma amostra com baixa %C_{ADS} e baixo volume e diâmetro de poro, mas com um difratograma mostrando picos característicos de uma estrutura cristalina e espectro de infravermelho com bandas características, pode indicar que a amostra pode estar com os poros obstruídos por espécies fora da rede, mas com estrutura intacta. Por sua vez, essa teoria poderia ser ainda corroborada com um espectro de RMN, confirmando assim a existência ou não de maiores quantidades de espécies fora da rede. Então, somente essa análise conjunta forneceria confiabilidade para se chegar a uma conclusão.

Observando-se os valores de %C_{ADS} obtidos, a rede cristalina das zeólitas foi aparentemente pouco afetada pelo processo de desaluminização. Na zeólita *BEA, a queda suave na cristalinidade após desaluminização e calcinação foi aproximadamente a mesma quando apenas a calcinação foi realizada. Esse resultado é compatível com uma desaluminização por troca, onde não há perdas estruturais significativas.

As zeólitas FER e MOR apresentaram um aumento relevante na %C_{ADS} logo após calcinação (a eliminação de templates residuais com o tratamento térmico desbloqueou poros na estrutura permitindo uma maior adsorção de N₂) e uma manutenção desses valores de cristalinidade mesmo após a desaluminização. A zeólita Y foi a única que possuiu uma tendência de queda de cristalinidade suave ao longo da desaluminização, o que é coerente com sua estrutura mais frágil (mais rica em Al) e mais suscetível a modificações. A ZSM-5, com maior razão Si/Al e, portanto, mais resistente, não apresentou alterações significativas ao longo dos tratamentos térmico e/ou químico.

4.1.3. Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (IV-TF)

Os espectros de infravermelho mostraram-se constantes ao longo das desaluminizações (Apêndice A.8). As bandas de vibrações sensíveis a

modificações não mostraram alterações significativas nos valores de absorvância ou mesmo nos valores de número de onda.

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

Ao analisar os resultados obtidos por essa técnica, é importante levar em conta que ela não diferencia um Al que faz parte da estrutura zeolítica com uma espécie EFAL dentro de um poro. A razão Si/Al é global. O método de análise “quali-quant” foi adequado somente para a zeólita Y (Tabela 4.2), a única que mostrou uma razão Si/Al próxima ao valor fornecido pela Zeolyst.⁶⁹ Para as demais zeólitas (com menores quantidades de Al), esse método não forneceu resultados confiáveis, sendo, então, utilizado o método quantitativo. Como já era esperado, ocorreu aumento da razão Si/Al com a desaluminização, indicando que houve diminuição da quantidade de Al global das amostras.

Tabela 4.2. Razão Si/Al das amostras (Metodologia 1) obtida por meio da fluorescência de Raios X pelos métodos quali-quant (qualiQ) e quantitativo (Quanti). Ao lado o valor de referência do fornecedor Zeolyst.

Amostra	Si/Al _{qualiQ} (mol _{Si} .mol _{Al} ⁻¹)	Si/Al _{Quanti} (mol _{Si} .mol _{Al} ⁻¹)	Erro _{Quanti} (mol _{Si} .mol _{Al} ⁻¹)	Si/Al _{Zeolyst} ⁶⁹ (mol _{Si} .mol _{Al} ⁻¹)
NH ₄ B	3,6	12,5	0,1	12,5
HB	3,6	12,4	0,1	
HB5	3,6	13,8	n.o ^a	
HB10	3,7	15,6	n.o.	
HB15	3,7	17,3	n.o.	
HB20	3,7	18,6	n.o.	
NH ₄ F	3,5	10,0	0,1	10
HF	3,5	10,2	0,1	
HF5	3,5	10,5	0,1	
HF10	3,5	11,0	0,1	
HF15	3,6	11,1	0,1	
HF20	3,6	11,1	0,1	
NaMOR	3,0	6,2	n.o.	6,5
NH ₄ M	3,3	6,2	n.o.	
HM	3,3	6,2	n.o.	
HM5	3,3	6,5	n.o.	
HM10	3,3	6,6	n.o.	
HM15	3,3	6,6	n.o.	
HM20	3,3	6,6	n.o.	

Amostra	Si/Al _{QualiQ} (mol _{Si} .mol _{Al} ⁻¹)	Si/Al _{Quanti} (mol _{Si} .mol _{Al} ⁻¹)	Erro _{Quanti} (mol _{Si} .mol _{Al} ⁻¹)	Si/Al _{Zeolyst} ⁶⁹ (mol _{Si} .mol _{Al} ⁻¹)
NH ₄ Y	2,6	n.o.	n.o.	2,55
HY	2,6	n.o.	n.o.	
HY5	2,7	n.o.	n.o.	
HY10	2,7	n.o.	n.o.	
HY15	2,8	n.o.	n.o.	
HY20	2,8	n.o.	n.o.	
NH ₄ Z	3,9	28,5	0,4	25
HZ	3,9	28,5	0,7	
HZ5	3,9	31,8	0,7	
HZ10	3,9	34,0	0,3	
HZ15	3,9	34,4	0,5	
HZ20	3,9	34,3	0,4	

^a n.o. = valor não obtido

4.1.5. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) no Estado Sólido com Rotação no Ângulo Mágico (RAM) de ²⁷Al

Os espectros de RMN de ²⁷Al geraram sinais que foram integrados separadamente em três regiões (conforme Capítulo 3, item 4.5). As áreas desses sinais foram utilizadas para construir os gráficos das Figuras 4.3 e 4.4, estimando a quantidade de Al Td, Al Oh e Al I. Como não é esperado que haja perda global de Al da zeólita com a calcinação do material, a diminuição da soma de sinais Al Oh + Al I + Al Td ocorreu provavelmente devido ao alargamento de sinais, que torna algumas espécies de Al fora da rede invisíveis no espectro.^{2,71} Da mesma forma, o fenômeno de alargamento de sinais também pode explicar alguns casos em que há aumento da soma total de sinais de Al, já que, não havendo fonte externa de Al, um aumento de Al global na amostra não seria coerente. Então, em algumas amostras, o Al fora da rede pode estar mais visível que em outras amostras, o que dificulta a análise dos resultados de espécies EFAL. No entanto, fica claro que, com o tratamento térmico, ocorreu desaluminização das zeólitas (com a diminuição de Al Td).

As amostras desaluminizadas da MOR, ZSM5 e algumas da *BEA e FER (HB(5), HF(5), HF(10)) mostraram aumento do sinal de Al Td em relação às zeólitas de partida. Nesses casos, é provável que a quantidade de HFSA tenha sido insuficiente para que a desaluminização fosse favorecida em detrimento da realuminização (onde Al I e Al Oh podem ser reincorporados na rede zeolítica, transformando-se em Al Td).

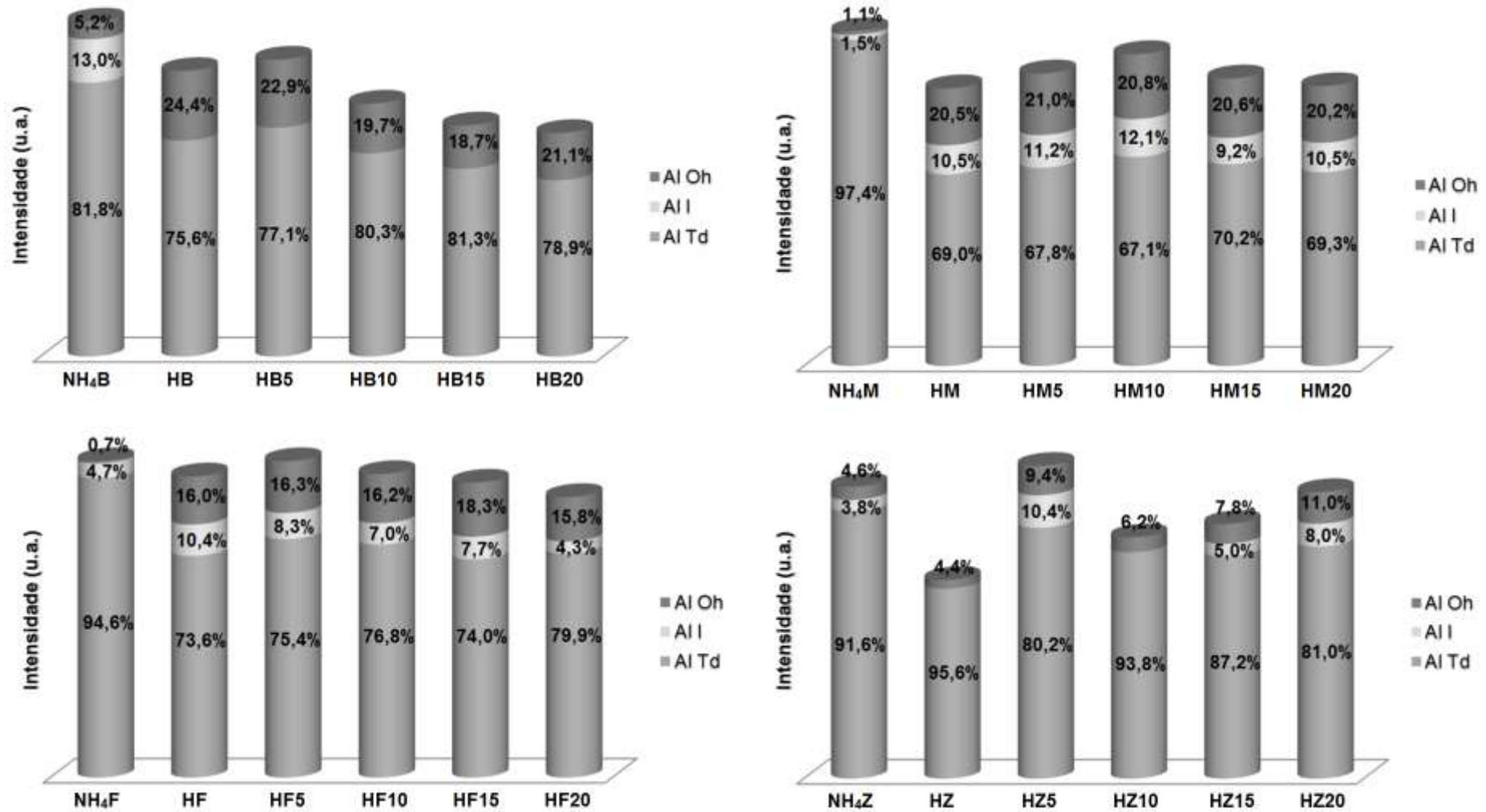


Figura 4.3. Distribuição de ambientes de alumínio das zeólitas *BEA, FER, MOR e ZSM-5 nas formas amoniacal, protônica e após desaluminizações.

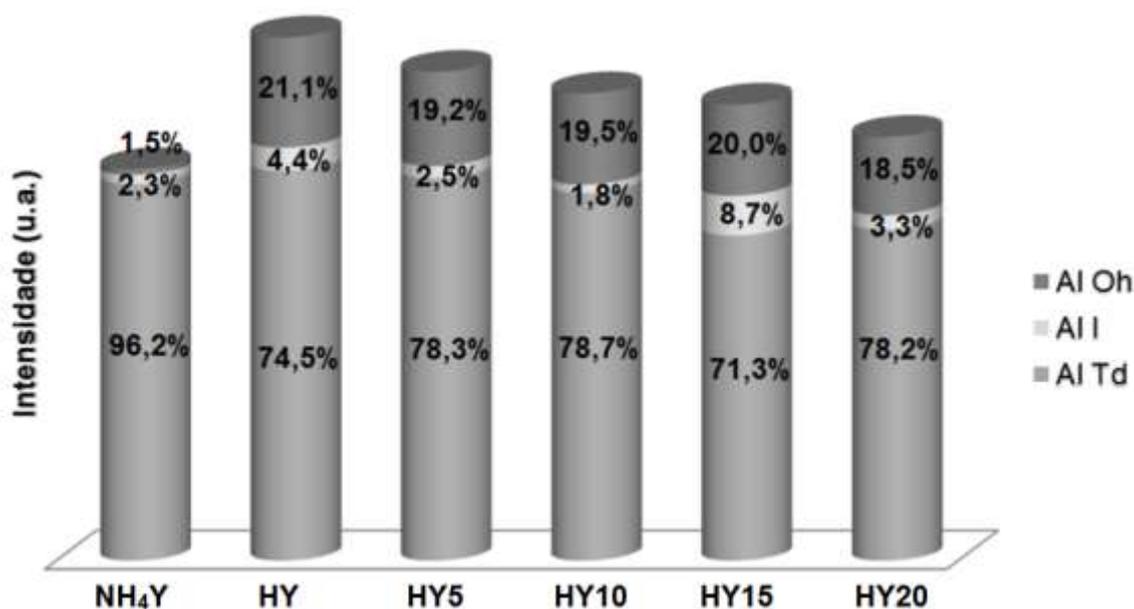


Figura 4.4. Distribuição de ambientes de alumínio da zeólita Y nas formas amoniacal, protônica e após desaluminizações.

Levando em consideração que os resultados de fluorescência indicaram que houve perda de Al global em quase todos os casos em que o processo de desaluminização foi realizado, é possível que, durante a desaluminização com HFSA, tenha ocorrido um rearranjo de espécies EFAL em espécies menores ou mais facilmente removíveis durante a lavagem do material. Dessa forma, o Al global do material (FRX) obrigatoriamente diminuiu.

4.2. Técnicas de Caracterização Ácida por Adsorção Gasosa de Piridina: Análises de Infravermelho e CHN

Em geral, todas as amostras apresentaram um aumento na razão B/L (Tabela 4.3), ou seja, é possível que os procedimentos de lavagem tenham removido espécies extra-rede, reduzindo assim a quantidade de sítios de Lewis e tornando mais acessíveis os sítios de Brønsted, antes bloqueados por espécies dentro dos poros (a quantidade de piridina adsorvida ficou praticamente inalterada para todas as zeólitas). A zeólita Y foi a única que apresentou queda na razão B/L após a retirada de Al, o que é coerente com a

diminuição de Al Td (Figura 4.4) e, portanto, menores quantidades de sítios de Brønsted. Concomitantemente houve formação de espécies fora da rede, aumentando sítios de Lewis e mantendo a quantidade de piridina adsorvida praticamente constante.

Tabela 4.3. Razão Brønsted/Lewis (B/L) e quantidade de piridina adsorvida física e quimicamente nas amostras da Metodologia 1.

Amostra	B/L	n_{py} (mmol.g _{zeo} ⁻¹)
HB	1,2	1,0
HB5	1,8	1,1
HB10	1,5	1,2
HB15	1,5	1,1
HB20	1,3	1,2
HF	2,9	2,2
HF5	4,1	2,2
HF10	4,7	2,1
HF15	3,1	2,1
HF20	4,4	2,0
HM	2,1	1,9
HM5	2,7	1,7
HM10	3,8	1,8
HM15	2,9	1,8
HM20	3,5	1,7
HY	6,6	1,0
HY5	3,1	1,1
HY10	4,1	1,2
HY15	n.o. ^a	1,1
HY20	4,5	1,2
HZ	1,5	1,1
HZ5	2,4	1,1
HZ10	2,7	1,1
HZ15	2,6	1,1
HZ20	2,7	1,1

^a Dado não obtido.

4.3. Atividade Catalítica dos Materiais

Na Figura 4.5, são mostrados os valores obtidos de conversão e rendimento para etileno e DEE nas reações de desidratação, utilizando as zeólitas de partida calcinadas. Em todas as reações, apenas etileno e dietiléter foram detectados como produtos. As variações com a diluição do álcool são, na maioria dos casos, pequenas, mas há uma tendência geral de aumento da conversão de etanol e de rendimento para etileno com a diminuição da concentração do álcool.

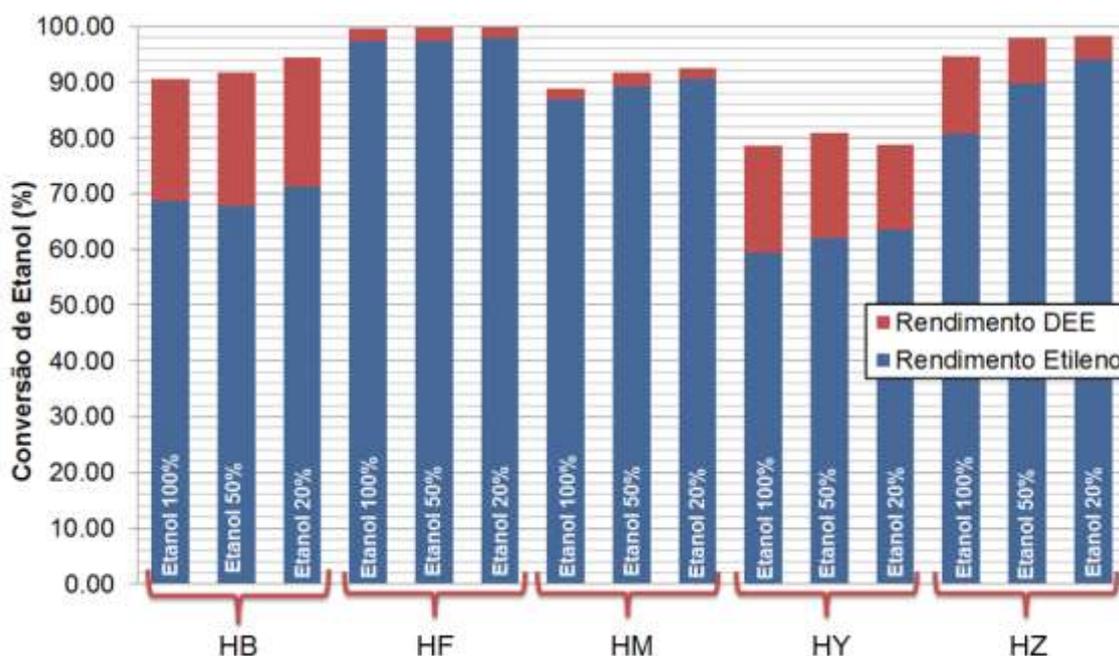


Figura 4.5. Resultados de conversão de etanol em etileno e dietiléter obtidos para as zeólitas de partida calcinadas, em contato com etanol 100%, 50% e 20%. Reação a 300 °C utilizando microrreator de pulso.

Em soluções mais diluídas de álcool, há uma quantidade menor de moléculas de etanol passando pelo catalisador por unidade de tempo. Assim, mais moléculas de etanol conseguirão reagir naquele período e os valores de conversão aumentam. Ao que concerne à elevação no rendimento para etileno, é preciso lembrar que a formação de dietiléter envolve duas moléculas de etanol. Então, utilizando o álcool diluído, menos moléculas de etanol estarão próximas umas das outras, diminuindo assim a possibilidade de completar o mecanismo de formação do éter.

Os valores de TON para as zeólitas citadas (Tabela 4.4) diminuem com a diluição do álcool conforme esperado já que um dos numeradores da Equação (15) é o volume de etanol injetado. A zeólita com melhores resultados para as reações foi a HF, apresentando altas conversão e seletividade para etileno (Figura 4.5) e a maior atividade catalítica (observada pelos valores de TON). A zeólita HY foi a que menos produziu coque durante as reações (Tabela 4.4).

Tabela 4.4. Valores de número de rotação (TON) para cada meio reacional e quantidade de coque formado após o término da sequência de reações utilizando como catalisadores as zeólitas protônicas não desaluminizadas.

Amostra	TON _{EtOH 100%}	TON _{EtOH 50%}	TON _{EtOH 20%}	Coque (% m/m de carbono)
HB	0,4	0,2	0,1	0,9
HF	0,8	0,4	0,2	0,9
HM	0,7	0,4	0,2	0,3
HY	0,3	0,2	0,1	0,2
HZ	0,8	0,4	0,2	1,5

O coque é constituído de depósitos de carbono (provenientes da polimerização de moléculas de reagente ou de intermediários) que se ligam fortemente a sítios ácidos de Brønsted ou de Lewis, podendo bloquear poros da zeólita e causar a desativação gradativa do catalisador.^{74,75} Então, uma baixa formação de coque pode ser um indicativo de que essa zeólita terá uma vida útil mais longa (maior estabilidade catalítica) que as demais zeólitas. Já a zeólita HZ apresentou a maior formação de coque, um resultado compatível com a presença de sítios ácidos muito fortes que facilitam a fixação dos depósitos de carbono.

Das zeólitas desaluminizadas, foram testadas as amostras da FER e as da Y. Foram escolhidas a melhor (HF) e a pior (HY) zeólita para avaliar a influência da desaluminização nos dois extremos. Nas Figuras 4.6 e 4.7 são mostrados os resultados de conversão para as amostras desaluminizadas de FER e Y.

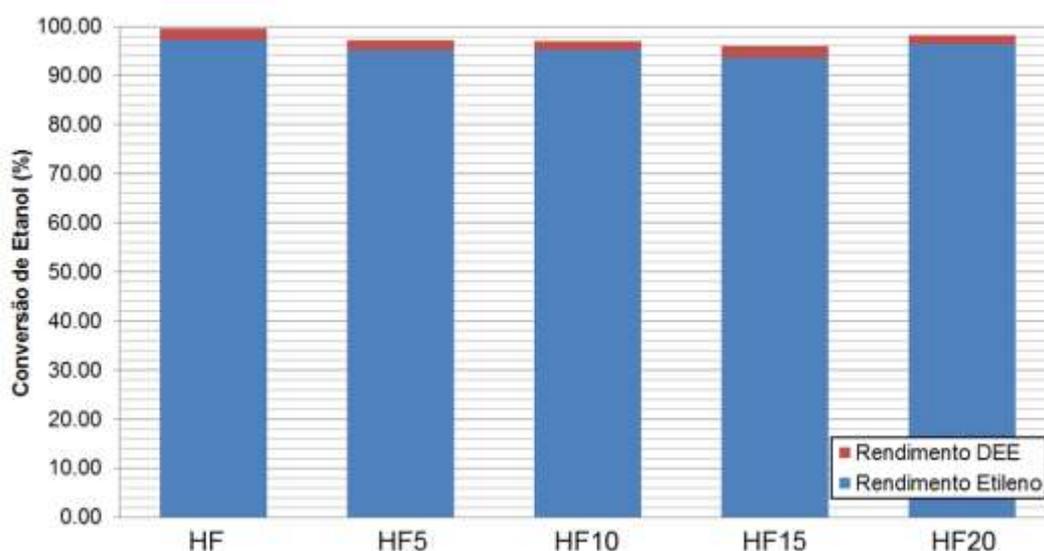


Figura 4.6. Resultados de conversão de etanol em etileno e dietiléter obtidos para as amostras HF e desaluminizadas em contato com etanol puro a 300 °C utilizando microrreator de pulso.

O coque formado após a sequência de reações catalisadas pelas amostras HF5 e HF10 é bem inferior ao gerado na HF (Tabela 4.5), mostrando que a desaluminização trouxe benefícios para a estabilidade catalítica e manteve os altos valores de conversão (em torno de 97%) e de seletividade para etileno (acima de 97%). No caso da zeólita Y, as amostras HY5 e HY20 se destacaram por apresentar resultados superiores de conversão para etileno quando comparados à HY (Figura 4.7) e valores praticamente constantes de formação de coque (Tabela 4.5)

Tabela 4.5. Valores de número de rotação (TON) e quantidade de coque formado após o término da sequência de reações utilizando como catalisadores as zeólitas FER e Y: efeito da desaluminização (Metodologia 1).

Amostra	TON _{EtOH 100%}	Coque (% m/m de carbono)
HF	0,8	0,9
HF5	0,8	0,3
HF10	0,7	0,3
HF15	0,7	0,9
HF20	0,7	0,9
HY	0,3	0,3
HY5	0,3	0,2
HY10	0,3	0,4
HY15	0,3	0,2
HY20	0,4	0,2

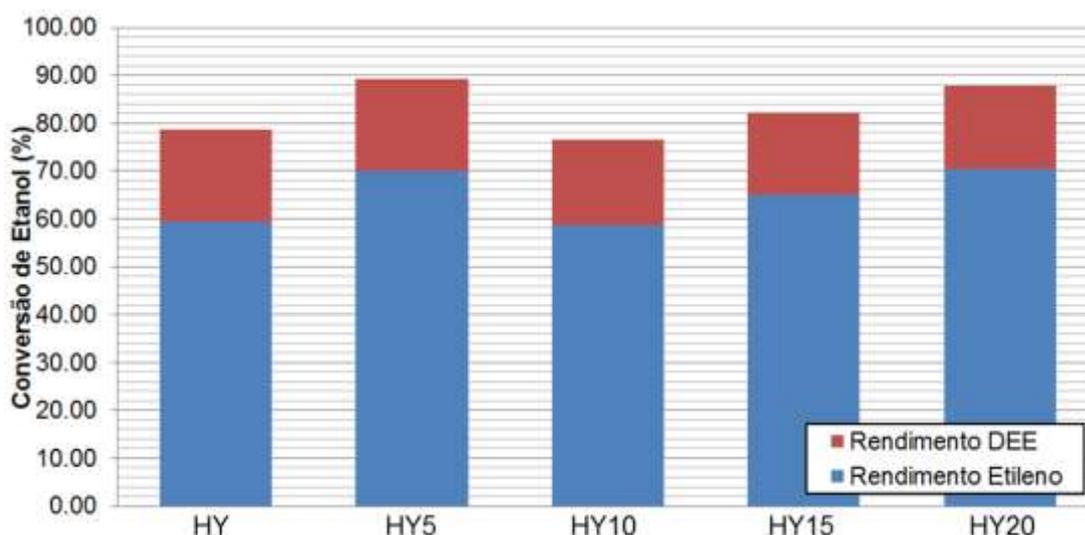


Figura 4.7. Resultados de conversão de etanol em etileno e dietiléter obtidos para as amostras HY e desaluminizadas em contato com etanol puro a 300 °C utilizando microrreator de pulso.

4.4. Considerações Finais do Capítulo 4

O processo de desaluminização afetou mais brandamente as zeólitas de razão Si/Al mais altas (*BEA, FER, MOR e ZSM-5), sendo que características texturais foram praticamente mantidas constantes, não importando o grau de desaluminização utilizado. Além disso, é possível que a realuminização ocorra em competição com a desaluminização, a depender da quantidade de HFSA utilizada (em menores quantidades de HFSA, a realuminização pode se sobressair). Essa realuminização pode, inclusive, ser uma causa para a não linearidade de características das amostras com o aumento do uso do HFSA (e.g. diminuição de Al Td). Os valores de razão B/L dessas zeólitas aumentaram após a desaluminização (comparando qualquer amostra desaluminizada com a zeólita de partida respectiva). Então, é possível que o maior caráter hidrofóbico da estrutura permitiu mais facilmente a saída de espécies mais polares que estavam fora da rede. Assim, ocorreu uma redução de sítios de Lewis nas amostras e um aumento de sítios de Brønsted acessíveis para a molécula-prova, mantendo a quantidade de piridina adsorvida praticamente constante.

A zeólita Y, com uma razão Si/Al mais baixa, foi mais sensível às modificações, apresentando características estruturais constantemente crescentes ou decrescentes (e.g., com o aumento da quantidade de HFSA, houve diminuição de cristalinidade, redução de área superficial microporosa, queda de Al Td, aumento de razão Si/Al e acréscimo de área superficial mesoporosa). A queda na razão B/L após a retirada de Al foi coerente com a redução de Al Td (menos sítios de Brønsted). Ao mesmo tempo, a formação de espécies fora da rede pode ter aumentado o número de sítios de Lewis, mantendo a quantidade de piridina adsorvida praticamente constante.

Os experimentos envolvendo a desidratação catalítica de etanol mostraram que as zeólitas apresentaram a seguinte ordem de resposta catalítica (da melhor conversão para a pior): **HF > HM > HZ > HB > HY**. Na Tabela 4.6, alguns dos resultados de caracterizações dessas zeólitas são mostrados de forma resumida. A única característica que segue a mesma ordem de conversão é a quantidade de sítios. Além dela, é possível que um volume de microporo pequeno possa influenciar positivamente na formação

mais seletiva de moléculas menores (etileno ao invés de dietiléter). No entanto, a seletividade deve estar associada adicionalmente a outros fatores, já que o volume de microporos para as zeólitas intermediárias (HM, HZ e HB) não varia consideravelmente (ao contrário da seletividade entre essas amostras). Outro fator que também pode ser importante na reação é o caráter hidrofílico da zeólita que, quando muito alto, como é o caso da zeólita HY, pode prejudicar a conversão de etanol a etileno/dietiléter uma vez que pode haver competição entre as moléculas de água e as moléculas de etanol pelos sítios.

Tabela 4.6. Resumo de caracterizações das zeólitas HF, HM, HZ, HB e HY, mostradas na ordem de melhor resposta catalítica (conversão e rendimento para etileno).

Ordem	Amostra	D_m^a (nm)	V_μ^b ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Si/Al ^c ($\text{mol}_{\text{Si}} \cdot \text{mol}_{\text{Al}}^{-1}$)	B/L ^d	n_{py}^e ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)
1º	HF	7,0	0,15	10,2	2,9	2,2
2º	HM	9,3	0,20	6,2	2,1	1,9
3º	HZ	4,6	0,18	28,5	1,5	1,1
4º	HB	9,9	0,17	12,4	1,2	1,0
5º	HY	4,5	0,32	2,6	6,6	1,0

^a Diâmetro médio de mesoporos obtido pelo método BJH.

^b Volume de microporos obtido pelo método t-Plot.

^c Obtido por FRX/EDX.

^d Razão Brønsted/Lewis obtida pela integração das bandas de infravermelho após adsorção de piridina.

^e Quantidade de sítios ácidos determinada por análise elementar de CHN das amostras após adsorção de piridina.

Ao considerar a quantidade de coque formada após a reação, a ordem das zeólitas muda: **HZ > HB = HF > HM ≈ HY**. A razão Si/Al pode ser um dos fatores que influenciam esse resultado, já que quanto menos Al houver na estrutura e quanto mais isolados eles forem, maior a força ácida do sítio de Brønsted. Sítios mais fortes podem levar a uma maior fixação de depósitos de carbono, resultando em uma desativação mais rápida. No entanto, é preciso deixar claro que as informações de vida útil do catalisador não podem ser obtidas apenas pela quantificação do coque ou mesmo com a simples observação da razão Si/Al. O mais adequado para obter conclusões definitivas nesse quesito de estabilidade catalítica seria a aplicação do catalisador em um reator de fluxo contínuo, em que a reação é mantida por várias horas ou dias até o sistema apresentar queda da eficiência (obtendo assim uma informação, de fato, do tempo de vida).

Na ausência da disponibilidade desta tecnologia, ainda é possível propor previsões quanto à longevidade do catalisador levando em consideração outras características do material, além da formação de coque. Por exemplo, no caso das zeólitas HM e HY, as quantidades de coque foram praticamente iguais. Mas, considerando que a mordenita possui canais de caráter unidimensional, é provável que HM possua uma vida útil mais curta, devido às suas maiores limitações de difusão de moléculas quando comparada a uma zeólita tridimensional como a Y.

As amostras de FER desaluminizadas mantiveram os altos valores de conversão para etileno. Houve redução de coque nas amostras com menor grau de desaluminização (HF5 e HF10). Essas amostras apresentaram um aumento de Al Td em relação a HF, mas um aumento também da razão Si/Al global. Esse fato indica que parte das espécies fora da rede foram lavadas e, assim retiradas da amostra (provocando o aumento de Si/Al total) e outra parte foi incorporada na estrutura (provocando o aumento de Al Td). Como resultado, obtêm-se duas amostras (HF5 e HF10) com canais e poros muito mais desobstruídos que anteriormente (HF). A maior facilidade de difusão de moléculas pode ter, então, dificultado a formação de coque nessas amostras.

Dentre as zeólitas Y desaluminizadas, as amostras HY5 e HY20 se destacaram com os maiores resultados de conversão e rendimento para etileno. Esses catalisadores apresentaram características bastante diferenciadas e, ainda assim, resultados catalíticos semelhantes. É provável que diferentes fatores possam influenciar na resposta catalítica de forma conjunta. Não foi possível identificar, por meio desta metodologia, uma tendência que fosse capaz de explicar como amostras tão diferentes poderiam gerar o mesmo resultado catalítico.

As últimas considerações deste capítulo foram a respeito das vantagens e das limitações encontradas na Metodologia 1, com o estudo da influência de apenas uma variável (o grau de desaluminização) na resposta catalítica do material resultante. Esta é uma boa metodologia para melhor compreender as etapas experimentais envolvidas no processo, desde o preparo do catalisador até a aplicação em uma reação. Com o melhor entendimento do processo como um todo, é possível desenvolver estudos mais aprofundados e até

mesmo melhorar características do sistema. Dessa forma, a qualidade dos resultados e, por sua vez, das conclusões também são aperfeiçoados.

No próximo capítulo, os resultados da aplicação da Metodologia 2 são apresentados. Essa metodologia traz uma série de modificações experimentais no sentido de intensificar o controle da maior quantidade possível de variáveis que pudessem afetar a desaluminização. Assim, objetivou-se: 1) estudar as diferentes variáveis da desaluminização; 2) obter resultados de maior confiabilidade; e 3) produzir catalisadores reprodutíveis. Todos os aperfeiçoamentos realizados nesta nova metodologia foram baseados nos conhecimentos adquiridos com a Metodologia 1, somados a informações da literatura.

5. Resultados e Discussões

**Metodologia 2:
Modificando uma Variável de Cada Vez**

5.1. Introdução à Metodologia 2

Esta metodologia teve como principal objetivo estudar mais profundamente a relação entre as variáveis da desaluminização e a resposta catalítica do material resultante. Como foi visto na Metodologia 1, cada zeólita se comporta de maneira diferente à desaluminização, tornando-se, portanto, mais claro estudar a modificação de uma zeólita de cada vez. Dessa forma, optou-se pela utilização de apenas uma zeólita nesta metodologia.

A zeólita *BEA foi escolhida por apresentar uma conversão para etileno com valor intermediário às demais zeólitas (comparando HB com HF, HM, HY e HZ) e um dos piores valores de seletividade (Figura 4.5), o que torna mais fácil a visualização de melhoras após a desaluminização. Além disso, essa é uma zeólita com alto poder adsorptivo, o que a torna muito estudada em diversas aplicações da catálise⁷⁶⁻⁷⁸ e na adsorção/dessorção seletiva de moléculas.⁷⁹⁻⁸¹ Também foi levada em consideração a ausência de estudos (até o momento) sobre o uso da *BEA desaluminizada (em estado sólido com HFSA) na desidratação catalítica de etanol.

As escolhas de alteração dos parâmetros de desaluminização nesta metodologia (e.g. temperatura de 150 ou 190 °C; grau de desaluminização de 10 ou 70 %mol) foram feitas a partir da resposta catalítica apresentada pelo material modificado na reação de desidratação de etanol a etileno. Assim, a ordem de apresentação de resultados neste capítulo levou em consideração, primeiramente, os resultados catalíticos (que, por isso, serão apresentados em primeiro lugar) para, posteriormente, avaliar a caracterização desses materiais. Ao final, os resultados da catálise foram vinculados às informações de estrutura e acidez do material, buscando entender a atuação do catalisador.

As condições da desaluminização levaram em conta informações colhidas da literatura e discutidas na revisão bibliográfica, tais como:

- a possibilidade de trabalhar com temperaturas mais altas sem causar danos à estrutura (respeitando o limite máximo de 190 °C, para evitar a decomposição do HFSA e do $\text{NH}_4[\text{AlF}_4]$);⁵²
- a relevância da presença de água durante a reação;⁶
- a importância do grau de liberação de amônia na reação;^{6,52}

- a relevância do controle de pH na lavagem da mistura desaluminizada.¹⁴

Assim, o primeiro conjunto de condições escolhidas para a desaluminização da zeólita *BEA foi: secagem da mistura zeólita + HFSA (para controlar reações paralelas provocadas pela presença de água); temperatura a 150 °C; lavagem com tampão (para controlar o pH e reduzir as chances de uma desaluminização severa em solução ácida); e sistema coberto, mas não selado (para liberação controlada do subproduto amônia, evitando uma possível destruição da estrutura).

5.2. Atividade Catalítica dos Materiais

Na Figura 5.1, foram mostrados os resultados de conversão de etanol em etileno e DEE, utilizando como catalisadores a HB e as amostras desaluminizadas.

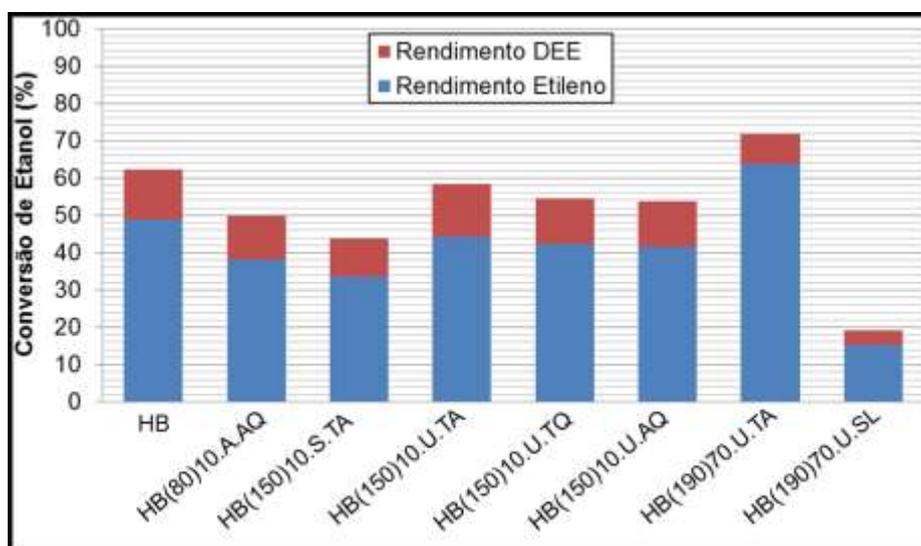


Figura 5.1. Resultados de conversão de etanol em etileno e dietiléter obtidos para as amostras HB e desaluminizadas em contato com solução de etanol puro a 300 °C utilizando microrreator de pulso.

A amostra HB(150)10.S.TA, resultante da primeira combinação de parâmetros da desaluminização, mostrou-se um catalisador menos eficiente que o HB. O mesmo ocorreu com a HB(80)10.A.AQ, realizada em condições semelhantes às da Metodologia 1 (HB10 do capítulo anterior). Na tentativa de

compreender quais variáveis da desaluminização trariam maior efeito na catálise, cada uma dessas variáveis foi alterada, uma de cada vez. Ao mudar a exposição da mistura reacional para um ambiente úmido ao invés de seco na desaluminização, houve uma melhora na conversão para etileno do catalisador resultante (HB(150)10.S.TA com 44% e HB(150)10.U.TA com 58%).

Uma vez que a presença de água pareceu ser positiva na produção de um catalisador melhor (com maiores valores de conversão), o ambiente úmido foi mantido para todas as demais desaluminizações. A seguir, a variável de estudo foi o tipo de lavagem. Foram testadas as lavagens: com o tampão de acetato de amônio quente (a cerca de 80 °C); o mesmo tampão à temperatura ambiente (por volta dos 27 °C); e água quente (a cerca de 80 °C). O uso de tampão ambiente (HB(150)10.U.TA) na lavagem pareceu produzir um catalisador melhor que os demais (HB(150)10.U.TQ e HB(150)10.U.AQ).

No teste seguinte, o tampão ambiente foi mantido para a lavagem, mas o grau de desaluminização e a temperatura da reação foram alterados simultaneamente para maiores valores (de 10 para 70 %mol de desaluminização e de 150 °C para 190 °C de temperatura reacional). Essas condições deram origem ao catalisador com o melhor valor de conversão (HB(190)70.U.TA, com 72%).

Para um teste final, foi desenvolvida a amostra HB(190)70.U.SL, com a combinação das melhores condições, mas sem lavagem. O resultado catalítico foi o pior de todos (19%). Essa resposta já era prevista devido ao provável bloqueio de sítios ativos por espécies fora da rede, que não puderam ser eliminadas durante uma etapa de lavagem.

Os resultados de coque (Tabela 5.1) foram muito próximos, sendo que a amostra com melhor valor de conversão apresentou um quantidade de coque suavemente superior às demais. Entretanto, devido à pequena diferença entre as amostras, não se pode concluir que HB(190)70.U.TA apresentaria uma desativação mais rápida do que as outras.

Tabela 5.1. Resultados de conversão de etanol e formação de coque para a zeólita HB e desaluminizadas conforme a Metodologia 2.

Amostra	Conversão (%)	Coque (%m/m de carbono)		
		Antes da reação	Pós reação	Coque resultante
NH ₄ B	-	0,2	n. o. ^a	n. o.
HB	62	0,2	0,4	0,2
HB(80)10.A.AQ	45	0,1	0,5	0,4
HB(150)10.S.TA	44	0,2	0,4	0,2
HB(150)10.U.TA	58	0,1	0,4	0,3
HB(150)10.U.TQ	54	0,1	0,4	0,3
HB(150)10.U.AQ	54	0,1	0,3	0,2
HB(190)70.U.TA	72	0,1	0,7	0,6
HB(190)70.U.SL	19	0,2	0,4	0,2

^a n. o.: dado não obtido.

5.3. Caracterização Estrutural e Ácida das Zeólitas

5.3.1. Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas das amostras (Figura 5.2) mostraram que a estrutura da zeólita foi mantida, não importando o método de desaluminização utilizado.

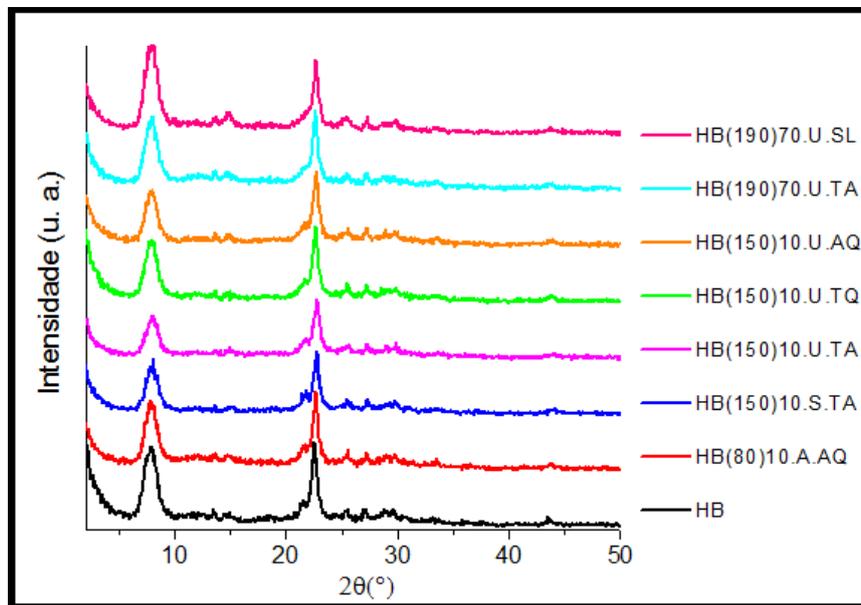


Figura 5.2. Difratogramas das amostras HB e desaluminizadas conforme Metodologia 2.

5.3.2. Análise Textural

Os resultados de análise textural (Figura 5.3 e Tabela 5.2) mostraram que, para as amostras HB(150)10.U.TA e HB(150)10.U.AQ, as características se assemelham muito às da zeólita HB (Figura 5.3). A tendência para quase todas as demais amostras desaluminizadas foi uma leve diminuição da área superficial total (soma da área micro, meso e macroporosa). Apesar disso, a cristalinidade se manteve para a grande maioria das amostras, indicando que a estrutura ficou intacta, não importando o método utilizado (coerente com os resultados de difração de Raios X já mostrados).

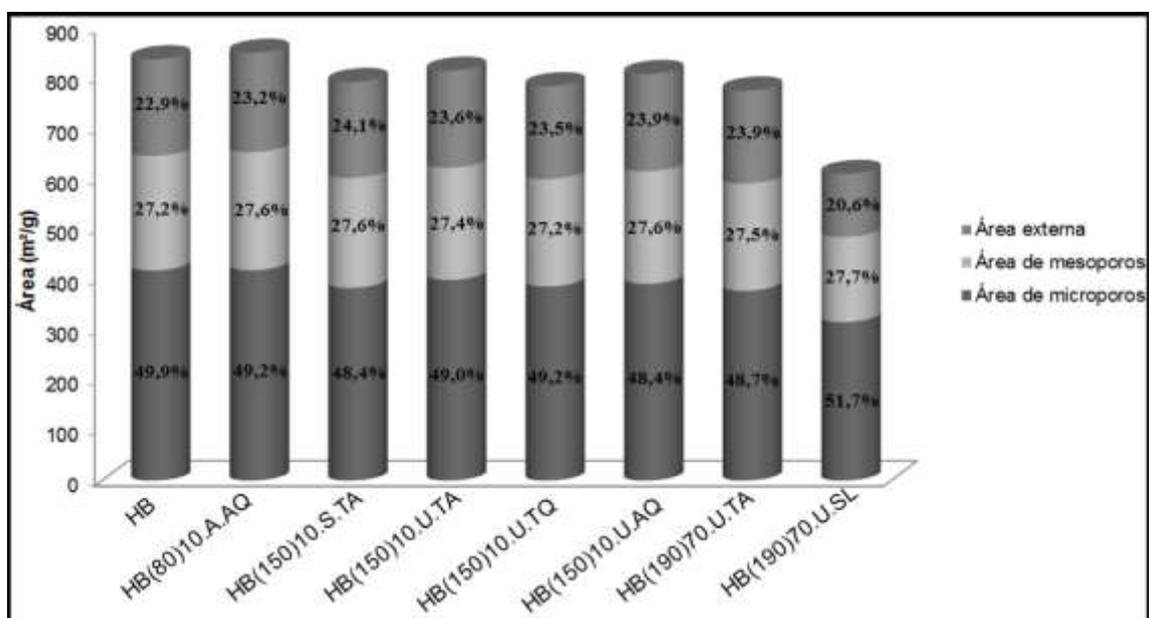


Figura 5.3. Distribuição de áreas para a zeólita HB e desaluminizadas por meio da Metodologia 2. Área superficial externa obtida pelo método t-Plot, área de microporos obtida pelos métodos BET e t-Plot (subtração da área superficial específica de BET da área superficial externa de t-Plot) e área de mesoporos obtida pelo método BJH.

No caso da amostra HB(190)70.U.SL, a ausência de lavagem no procedimento fez com que as espécies EFAL formadas com a desaluminização não pudessem ser eliminadas dos poros. Então, a quantidade de N₂ adsorvido foi menor (Tabela 5.2) devido à inacessibilidade da estrutura, resultando assim em um valor menor de cristalinidade. Em casos como esse, a técnica de difração de Raios X pode ajudar a esclarecer se a cristalinidade calculada pelo valor de N₂ adsorvido sofreu uma queda devido à amorfização do sistema (os

picos no difratograma desapareceriam ou diminuiriam consideravelmente, dando lugar a picos largos característicos) ou devido ao bloqueio de poros por espécies extrarrede (como aconteceu no caso da amostra HB(190)70.U.SL).

Tabela 5.2. Informações adicionais de análise textural para a zeólita NH₄-*BEA, HB e desaluminizadas por meio da Metodologia 2.

Amostras	D _m ^a (nm)	V _μ ^b (cm ³ /g)	V _{ADS} ^c (cm ³ g ⁻¹)	%C _{ADS} ^d (%)
NH ₄ B	9,15	0,18	472,3073	100
HB	11,4	0,18	442,3485	94
HB(80)10.A.AQ	10,8	0,18	537,7471	114
HB(150)10.S.TA	11,3	0,17	480,6956	102
HB(150)10.U.TA	10,9	0,18	508,2820	108
HB(150)10.U.TQ	10,5	0,17	476,0608	101
HB(150)10.U.AQ	11,7	0,17	479,6798	102
HB(190)70.U.TA	12,5	0,17	497,2521	105
HB(190)70.U.SL	9,15	0,14	414,4256	88

^a Diâmetro médio de mesoporos obtido pelo método BJH.

^b Volume de microporos obtido pelo método t-Plot.

^c Volume adsorvido de N₂ (V_{ADS}) das zeólitas em pressões relativas baixas (P/P₀ = 0,06).

^d Cristalinidade relativa calculada com os dados de capacidade adsorvida por meio da Equação (15).

Mesmo com as variações na área superficial total, a tendência para todas as amostras foi praticamente a mesma para a distribuição de áreas. Esse fato (juntamente com a manutenção de cristalinidade) pode ser uma evidência de que a desaluminização por troca foi efetiva, já que não foi detectado um aumento de mesoporos (tendência clássica da desaluminização por remoção). É interessante notar que a manutenção das características estruturais foi observada mesmo na amostra HB(190)70.U.SL (Figura 5.3), com grande quantidade de espécies extra-rede. Isso poderia ser um indicativo de que a formação de espécies EFAL ocorreu de forma homogênea em toda a estrutura da zeólita, fazendo com que as áreas de micro, meso e macroporos diminuíssem de forma a manter a proporção final.

O aumento do diâmetro médio de mesoporo (D_m) logo após a calcinação de NH₄B para formar HB pode ser um reflexo da troca do cátion de compensação. A amostra HB(190)70.U.SL apresentou o mesmo valor de D_m que a NH₄B, o que pode ser explicado devido à presença de espécies extrarrede que diminuiriam o espaço efetivo do poro (o que também pode ter provocado a queda no volume de microporos, V_μ). No caso da amostra

HB(190)70.U.TA, o uso de uma temperatura elevada e de um alto grau de remoção de Al parecem ter favorecido a geração de um poro maior. Uma das possíveis justificativas para esse fato poderia ser que, nessas condições, o sistema resultante possuiria menores quantidades de materiais extrarrede, fazendo com que o diâmetro efetivo fosse maior.

5.3.3. Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (IV-TF)

Os espectros de infravermelho permaneceram praticamente constantes ao longo das desaluminizações (Figura 5.4). A Tabela 5.3 mostra os valores de número de onda das bandas de vibrações sensíveis a modificações (ligações entre tetraedros).

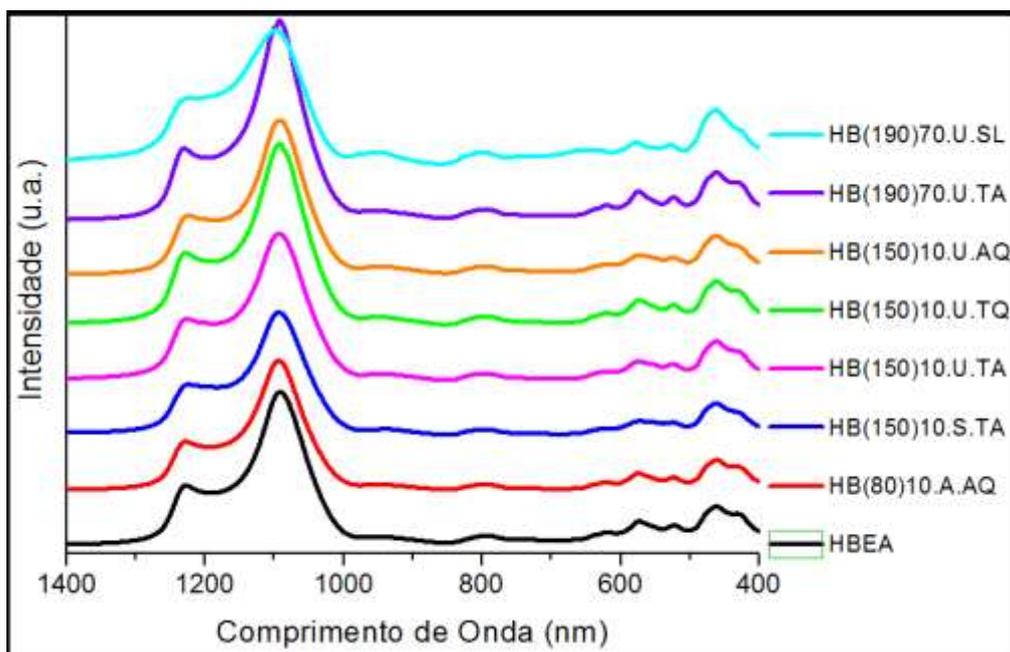


Figura 5.4. Espectros de infravermelho na região das bandas características da estrutura da zeólita para a HB e amostras desaluminizadas por meio da Metodologia 2.

Tabela 5.3. Números de onda (em cm^{-1}) das principais bandas estruturais sensíveis à estrutura de zeólitas (Metodologia 2).

Amostras	ν_1^a	ν_2^b	ν_3^c
HB	1228	795	574
HB(80)10.A.AQ	1228	798	575
HB(150)10.S.TA	1223	799	574
HB(150)10.U.TA	1226	798	575
HB(150)10.U.TQ	1228	797	574
HB(150)10.U.AQ	1224	798	574
HB(190)70.U.TA	1230	798	575
HB(190)70.U.SL	1222	803	578

^a Estiramento assimétrico.¹

^b Estiramento simétrico.¹

^c Vibração de anéis.¹

O deslocamento de bandas para frequências maiores, perfil característico de materiais desaluminizados,¹ foi observado em todos os casos com a banda de estiramento simétrico, sendo que a amostra HB(190)70.U.SL foi a que apresentou o maior deslocamento (o que pode indicar uma maior desaluminização).

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

Os resultados de razão Si/Al obtidos para as amostras por meio da técnica de FRX/EDX encontram-se na Tabela 5.4. A amostra HB(190)70.U.TA mostrou a maior razão Si/Al, sendo este possivelmente o método mais efetivo para a desaluminização (para ter certeza sobre esse afirmação, é preciso analisar os resultados de ressonância magnética nuclear de ²⁷Al, que serão mostrados mais a frente). Quanto à amostra HB(190)70.U.SL, não era esperada nenhuma grande variação na razão Si/Al global, pois todo o Al retirado da rede deve permanecer fora da rede (já que não há lavagem para remoção dessas espécies). Portanto, o leve aumento observado pode ser explicado apenas pelo acréscimo de Si na estrutura (fornecido pelo agente desaluminizante HFSA).

Tabela 5.4. Razão Si/Al das amostras (Metodologia 2) obtida por meio da fluorescência de Raios X pelo método quantitativo. O valor de referência do fornecedor Zeolyst⁶⁹ para NH₄B é de Si/Al = 12,5 (mol_{Si}.mol_{Al}⁻¹).

Amostra	Si/Al médio (mol _{Si} .mol _{Al} ⁻¹)
NH ₄ B	12,5 ± 0,1
HB	12,4 ± 0,3
HB(80)10.A.AQ	15,7 ± 0,2
HB(150)10.S.TA	13,7 ± 0,3
HB(150)10.U.TA	13,2 ± 0,1
HB(150)10.U.TQ	13,2 ± 0,1
HB(150)10.U.AQ	15,1 ± 0,2
HB(190)70.U.TA	18,7 ± 0,1
HB(190)70.U.SL	14,3 ± 0,1

5.3.5. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) no Estado Sólido com Rotação no Ângulo Mágico (RAM) de ²⁷Al

O gráfico da Figura 5.5 mostra as quantidades de Al Oh, Al I e Al Td das amostras estudadas. O método utilizado para HB(190)70.U.SL foi o mais efetivo para a desaluminização da zeólita (em concordância com os resultados da literatura obtidos com a ZSM-5).¹⁵ No entanto, essa amostra possui uma grande quantidade de espécies fora da rede (mostrado pela quantidade de Al Oh). Depois dessa amostra, a que apresentou a menor quantidade de Al Td após o processo foi a HB(190)70.U.TA, em concordância com os resultados de FRX/EDX.

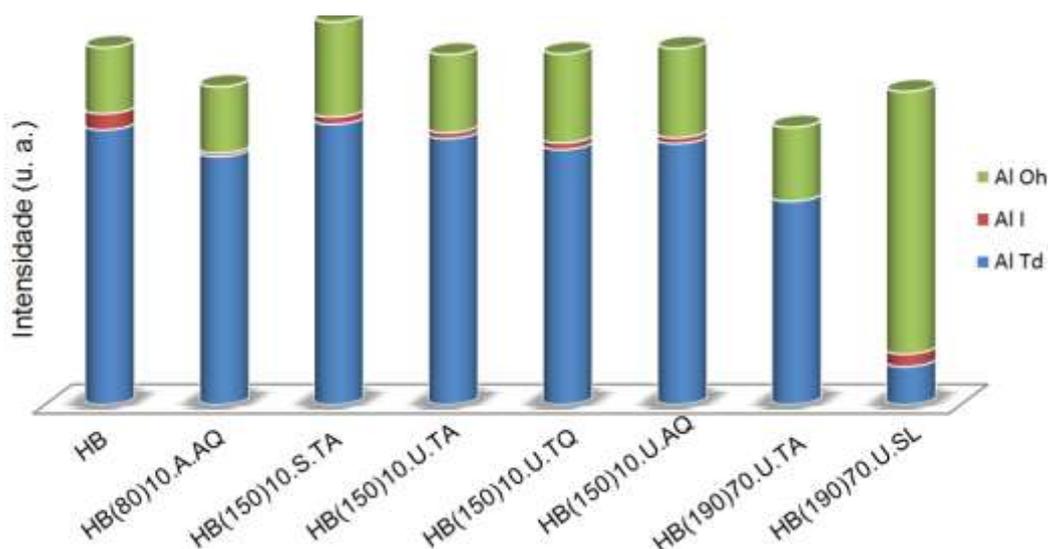


Figura 5.5. Distribuição de ambientes de alumínio da zeólita HB e desaluminizadas por meio da Metodologia 2. As abreviações “Td”, “I” e “Oh” dizem respeito, respectivamente, a átomos de alumínio tetraédricos, intermediários (pentacoordenados e tetraédricos distorcidos) e octaédricos.

5.3.6. Técnicas de Caracterização Ácida por Adsorção Gasosa de Piridina: Análises de Infravermelho e de Termogravimetria

Na Tabela 5.5, são mostrados os resultados de razão B/L e de número de sítios ácidos das amostras estudadas. A amostra HB(190)70.U.SL apresentou a maior razão B/L e o menor número de sítios. A baixa quantidade de piridina adsorvida já era esperada uma vez que esta zeólita mostrou ter elevada obstrução de poros e, assim, sítios inacessíveis para a molécula prova. O bloqueio do sistema de canais internos da zeólita pode chegar a tal ponto que nem mesmo os sítios de Lewis (constituídos de espécies extra-rede) podem ser acessados. Assim, é possível que apenas os sítios de superfície externa da zeólita foram alcançados pela piridina, gerando assim um valor elevado de razão B/L.

As amostras após desaluminização mostraram, em sua maioria, uma diminuição na quantidade de sítios (Tabela 5.5), o que é natural do processo de desaluminização, pois, com a perda de um átomo de Al da estrutura, perde-se automaticamente um sítio de Brønsted. Também foi observada a tendência de aumento da razão B/L após as desaluminizações. Ou seja, a diminuição de sítios de Lewis pareceu ocorrer de maneira mais pronunciada que a redução de sítios de Brønsted. Isso pode indicar que o decaimento de sítios ácidos pode estar mais relacionado com a “limpeza” dos canais e poros da zeólita (com a saída de espécies extrarrede) do que com a remoção de Al da rede (sítios de Brønsted).

Tabela 5.5. Razão Brønsted/Lewis (B/L) e quantidade de piridina adsorvida quimicamente nas amostras HB e desaluminizadas por meio da Metodologia 2.

Amostra	B/L	n_{py} (mmol.g_{zeo}^{-1})
HB	1,44	0,70
HB(80)10.A.AQ	1,49	0,71
HB(150)10.S.TA	1,89	0,65
HB(150)10.U.TA	2,29	0,69
HB(150)10.U.TQ	1,67	0,70
HB(150)10.U.AQ	1,70	0,67
HB(190)70.U.TA	1,56	0,49
HB(190)70.U.SL	5,14	0,06

5.4. Discussão de Resultados

Na Tabela 5.6, estão reunidos os resultados de conversão catalítica de etanol a etileno para cada amostra estudada, associados às informações obtidas ao longo das caracterizações. O catalisador com o melhor valor de conversão foi a HB(190)70.U.TA. Esta foi uma amostra com quantidades de sítios ácidos e com razão B/L intermediárias às demais amostras, o que indica que a dependência da conversão com essas características 1) pode não ser relevante ou 2) não é linear.

O fato de a amostra ser mais hidrofóbica (maior razão Si/Al) pode ser bem relevante, considerando que a reação de desidratação de etanol gera como subproduto a água, que pode competir com o etanol pelos sítios ácidos. Em um sistema hidrofóbico, a água tenderá a sair da estrutura mais rapidamente, deixando os sítios mais acessíveis. Seguindo o mesmo raciocínio, um diâmetro de poro (D_m) maior para a zeólita HB(190)70.U.TA pode ter favorecido a acessibilidade de moléculas aos sítios ativos.

Dessa forma, a conversão da reação poderia ser mais dependente de condições de difusão de moléculas do que da quantidade de sítios ácidos, ou mesmo do tipo de sítios envolvidos. Essa análise está em acordo com as conclusões de Pung et. al.⁸ em um estudo que revelou a importância dos efeitos de confinamento para a desidratação de etanol utilizando diversas zeólitas.

Tabela 5.6. Conversão catalítica das amostras da Metodologia 2 e informações de caracterizações por análise textural, razão Si/Al e caracterização ácida.

Amostra	Conversão de Etanol (%)	D_{BJH}^a (nm)	$\%C_{ADS}^b$ (%)	Si/Al ^c ($mol_{Si} \cdot mol_{Al}^{-1}$)	B/L ^d	n_{pv}^e ($mmol \cdot g_{zeo}^{-1}$)
HB	62	11,4	94	12,4	1,44	0,70
HB(80)10.A.AQ	45	10,8	114	15,7	1,49	0,71
HB(150)10.S.TA	44	11,3	102	13,7	1,89	0,65
HB(150)10.U.TA	58	10,9	108	13,2	2,29	0,69
HB(150)10.U.TQ	54	10,5	101	13,2	1,67	0,70
HB(150)10.U.AQ	54	11,7	102	15,1	1,70	0,67
HB(190)70.U.TA	72	12,5	105	18,7	1,56	0,49
HB(190)70.U.SL	19	9,15	88	14,3	5,14	0,06

^a Diâmetro médio de mesoporos obtido pelo método BJH.

^b Cristalinidade relativa calculada com o volume de N_2 adsorvido, conforme Equação (15).

^c Obtido por FRX/EDX.

^d Razão Brønsted/Lewis obtida pela integração das bandas de IV após adsorção de piridina.

^e Quantidade de sítios ácidos determinada por análise elementar de CHN das amostras após adsorção de piridina.

Entretanto, a amostra HB(150)10.S.TA, quando comparada à HB(150)10.U.TA, mostrou maior razão Si/Al (maior hidrofobicidade) e maior diâmetro de poro e, mesmo assim, resultou em uma conversão consideravelmente inferior. Então, é muito provável que o mecanismo da desidratação catalítica de etanol a etileno não seja exclusivamente controlada pelos fatores de difusão. Em algum nível, ele também pode estar relacionado com a quantidade de sítios ou mesmo com a razão B/L.

As caracterizações da amostra HB(190)70.U.SL auxiliaram na compreensão do resultado baixo de conversão de etanol e confirmaram as previsões de bloqueio de poros. Este foi de fato o método mais efetivo para a remoção de Al da estrutura (como mostraram os resultados de RMN de ²⁷Al) em concordância com os resultados da literatura¹⁵ para a desaluminização da ZSM-5. Entretanto, o excesso de espécies extra-rede prejudicaram a difusão de moléculas na reação de desidratação de etanol, resultando nos baixos valores de conversão.

5.6. Considerações Finais do Capítulo 5

A amplitude dos resultados obtidos com a Metodologia 2 é maior do que aquela gerada na Metodologia 1 (Capítulo 4), pois diversas variáveis são estudadas, resultando em uma visão mais ampla da desaluminização. No entanto, é necessário lembrar que a escolha de fixar uma variável em um determinado nível é feita a depender da resposta catalítica obtida em uma determinada condição (ou seja, com uma combinação específica das outras variáveis).

Então, nessa metodologia, quando se assume que o tampão ambiente é o melhor método de lavagem, é feita uma generalização em que se considera que a resposta de qualquer catalisador, obtido em quaisquer outras condições de temperatura, umidade e grau de desaluminização, terá uma melhor resposta catalítica quando for feita essa lavagem. No entanto, é possível que exista um material com ainda melhores resultados catalíticos em condições como um

maior grau de desaluminização (ao invés de 10 %mol, 70 %mol) ou em outra temperatura.

Várias outras opções de combinações de experimentos foram descartadas devido a essas generalizações, experimentos que gerariam diversas outras amostras, tais como HB(150)70.S.AQ, HB(190)10.U.TQ e HB(150)10.S.AQ. Essas generalizações poderiam funcionar perfeitamente em processos cujas variáveis envolvidas não interferissem construtivamente ou destrutivamente umas nas outras, isto é, sistemas sem interações entre variáveis. Em sistemas complexos, como o da desaluminização, essas interferências podem ser significativas ou até mesmo maiores que os efeitos gerados por uma única variável. Assim, é importante ressaltar que qualquer conclusão a respeito do melhor ou pior catalisador diga respeito às condições específicas testadas e em comparação com as amostras realizadas. Existe uma variedade de outras condições que poderiam gerar um catalisador ainda melhor.

No próximo capítulo, uma nova metodologia foi aplicada com o intuito de avaliar os efeitos das variáveis da desaluminização e o efeito de interação entre variáveis sobre a resposta catalítica do material resultante. Para tanto, foi utilizado o Planejamento Fatorial, uma ferramenta estatística já muito conhecida e muito aplicada em pesquisas variadas para otimização de processos (veja mais detalhes sobre essa técnica no Apêndice A.4).

6. Resultados e Discussões

**Metodologia 3:
Planejamento Fatorial Fracionário**

6.1. Introdução à Metodologia 3

Nesta metodologia, o planejamento fatorial fracionário foi utilizado na tentativa de se obter informações mais detalhadas a respeito das variáveis usadas na desaluminização da zeólita FER e a relação destas com:

- características estruturais variadas, como área superficial específica, volume de poro e razão Si/Al;
- quantidade de sítios ácidos;
- conversão catalítica utilizando o material modificado resultante.

O principal objetivo com a aplicação do planejamento foi a otimização da resposta catalítica dos catalisadores para a reação de desidratação de etanol. Mas, ainda assim, outras respostas foram alvo dos estudos, como a razão Si/Al total e a quantidade de sítios ácidos, com o intuito de procurar informações que pudessem esclarecer a relação entre as variáveis e o mecanismo de desaluminização.

É importante frisar que, conforme elucidado no Apêndice A.4, quaisquer conclusões obtidas por meio dessa técnica só podem ser feitas após o cálculo de erros associados e testes de significância, com base na realização de réplicas autênticas dos catalisadores. Assim, há uma melhora significativa da qualidade dos resultados obtidos e, conseqüentemente, há uma maior confiabilidade nas conclusões.

6.2. Caracterização estrutural das zeólitas

6.2.1. Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas das amostras (Figuras 6.1 e 6.2) mostraram que a estrutura da zeólita FER foi mantida, não importando o método de desaluminização utilizado.

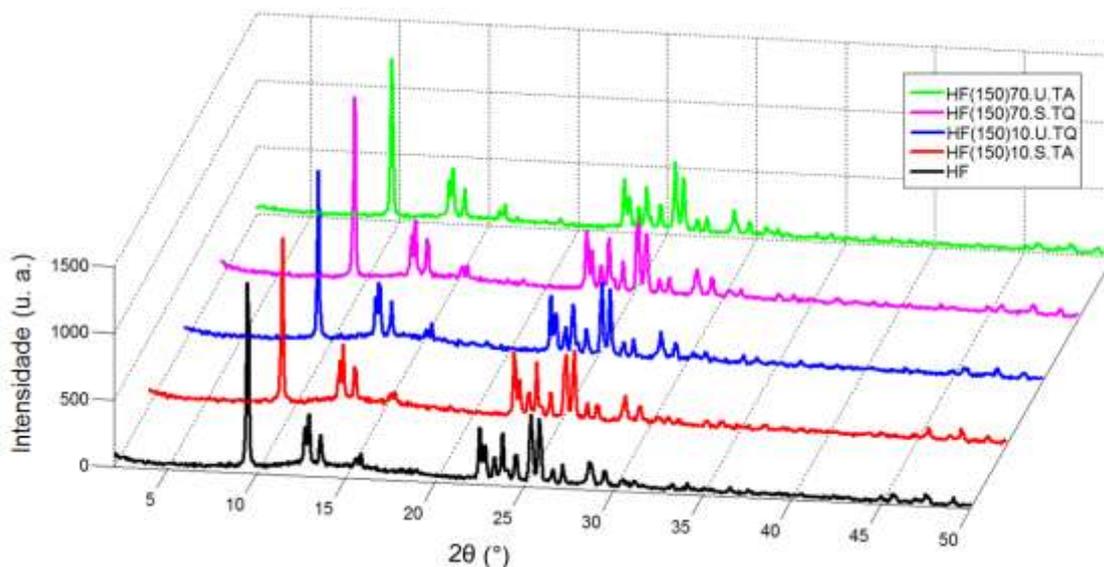


Figura 6.1. Difratogramas da zeólita HF e desaluminizadas a 150 °C.

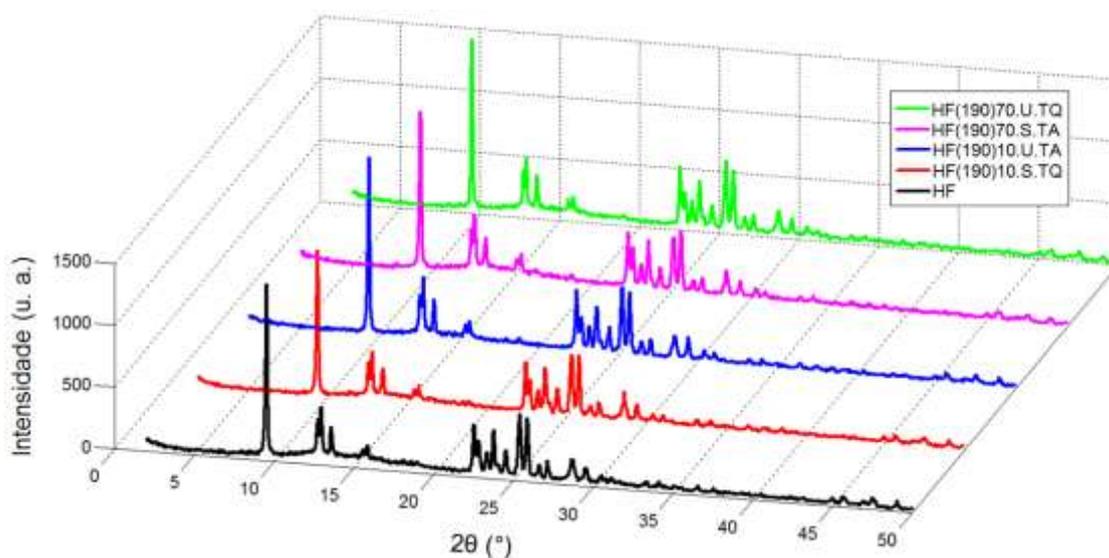


Figura 6.2. Difratogramas da zeólita HF e desaluminizadas a 190 °C.

6.2.2. Análise Textural

Os resultados da análise textural encontram-se na Figura 6.3 e na Tabela 6.1. Os erros associados aos experimentos (coletados por meio de réplicas verdadeiras de cada amostra) foram iguais ou maiores que as variações entre amostras diferentes. Dessa forma, não foi possível diferenciá-las por meio dessa caracterização e, conseqüentemente, não foi possível obter conclusões sobre o contraste das variáveis da desaluminização sobre as características texturais das amostras.

Ainda assim, foram calculados os contrastes de diferentes respostas, tais como, área microporosa, diâmetro de mesoporo e volume de nitrogênio adsorvido, sendo observado, da mesma maneira, que o erro do contraste foi maior que os contrastes em si. Isso pode significar que as variações texturais após as desaluminizações são muito pequenas, não sendo significativas nas condições estudadas para a zeólita FER.

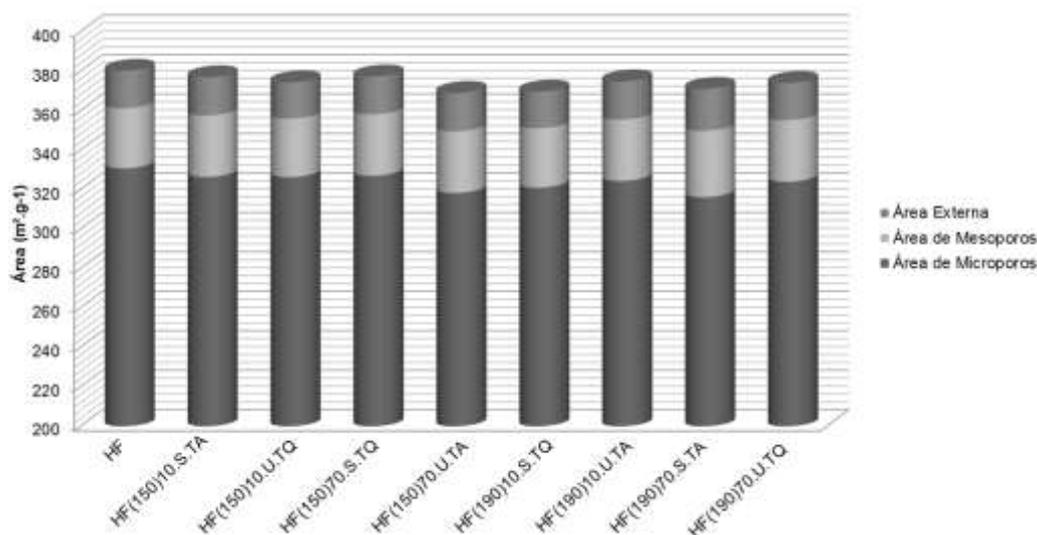


Figura 6.3. Distribuição de áreas para a zeólita HF e amostras desaluminizadas por meio da Metodologia 3. Área superficial externa obtida pelo método t-Plot, área de microporos obtida pelos métodos BET e t-Plot (subtração da área superficial específica de BET da área superficial externa de t-Plot) e área de mesoporos obtida pelo método BJH.

Tabela 6.1. Informações da análise textural com o erro associado para a zeólita HF e desaluminizadas por meio da Metodologia 3.

Amostra	A_{μ} ^a ($\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$)	A_m ^b ($\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$)	A_{ext} ^c ($\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$)	D_m ^d (nm)	V_{ADS} ^e ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$\%C_{\text{ADS}}$ ^f (%)
HFER	331 ± 3	30 ± 1	19 ± 1	$9.0 \pm 0,1$	135 ± 2	100
HF(150)10.S.TA	326 ± 2	31 ± 1	19 ± 1	$9.3 \pm 0,2$	136 ± 1	101 ± 1
HF(150)10.U.TQ	326 ± 1	30 ± 1	18 ± 1	$9.6 \pm 0,2$	135 ± 1	100 ± 1
HF(150)70.S.TQ	327 ± 2	31 ± 1	19 ± 1	$9.4 \pm 0,1$	136 ± 1	101 ± 1
HF(150)70.U.TA	318 ± 5	31 ± 2	19 ± 2	$8.9 \pm 0,1$	132 ± 4	98 ± 3
HF(190)10.S.TQ	321 ± 7	30 ± 1	19 ± 1	$9.2 \pm 0,1$	132 ± 1	98 ± 1
HF(190)10.U.TA	324 ± 4	31 ± 1	19 ± 1	$8.8 \pm 0,8$	133 ± 4	99 ± 3
HF(190)70.S.TA	316 ± 3	34 ± 1	21 ± 1	$8.7 \pm 0,3$	133 ± 1	99 ± 1
HF(190)70.U.TQ	324 ± 3	31 ± 2	19 ± 2	$8.8 \pm 0,5$	133 ± 1	98 ± 1

^a Área de microporos obtida pelos métodos BET e t-Plot (subtração da área superficial específica de BET da área superficial externa de t-Plot).

^b Área de mesoporos obtida pelo método BJH.

^c Área superficial externa obtida pelo método t-Plot.

^d Diâmetro médio de mesoporos obtido pelo método BJH.

^e Volume adsorvido de N_2 (V_{ADS}) das zeólitas em pressões relativas baixas ($P/P_0 = 0,06$).

^f Cristalinidade relativa calculada com dados de capacidade adsorvida por meio da Equação (15).

6.2.3. Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (IV-TF)

Os espectros de infravermelho das amostras mostraram-se praticamente inalterados ao longo das modificações (Figura 6.4).

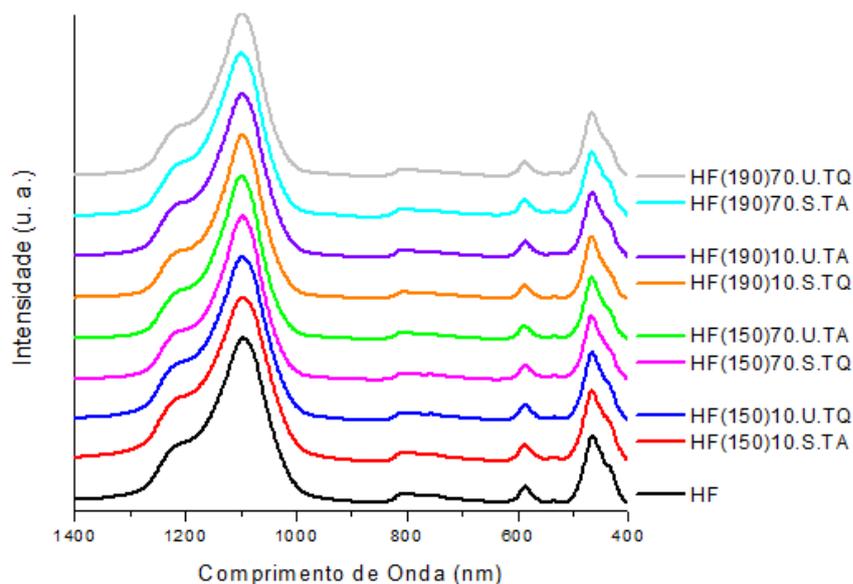


Figura 6.4. Espectros de infravermelho na região das bandas características da estrutura da zeólita para a HF e amostras desaluminizadas por meio da Metodologia 3.

Na Tabela 6.2, são mostrados os valores de número de onda das bandas de vibrações sensíveis a modificações (ligações entre tetraedros), com alterações mais proeminentes na banda de estiramento simétrico entre tetraedros. Como as frequências tendem a diminuir à medida que o Al da rede aumenta,¹ algumas amostras parecem ter tido uma realuminização favorecida durante o processo de modificação (como é o caso da HF(150)10.U.TQ). Nesse raciocínio, a zeólita HF(150)70.U.TA seria a que sofreu maior remoção de Al, por apresentar o maior deslocamento para valores de frequência mais altos. No entanto, devido ao caráter qualitativo das análises de infravermelho e devido à ausência da aferição de erro associado a essas medidas, os resultados devem ser analisados de forma cuidadosa.

Tabela 6.2. Números de onda (em cm^{-1}) das principais bandas estruturais sensíveis à estrutura de zeólitas (Metodologia 3).

Amostras	ν_1^a	ν_2^b	ν_3^c
HF	n.d. ^d	805	586
HF(150)10.S.TA	n.d.	801	587
HF(150)10.U.TQ	n.d.	798	587
HF(150)70.S.TQ	n.d.	804	587
HF(150)70.U.TA	n.d.	809	587
HF(190)10.S.TQ	n.d.	801	587
HF(190)10.U.TA	n.d.	800	587
HF(190)70.S.TA	n.d.	798	587
HF(190)70.U.TQ	n.d.	799	587

^a Estiramento assimétrico.¹

^b Estiramento simétrico.¹

^c Vibração de anéis.¹

^d Não detectado. Banda encoberta.

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

Na Tabela 6.3, são mostrados os resultados de razão Si/Al das amostras estudadas obtidos por meio da técnica de FRX/EDX. A maior parte das amostras exibe valores semelhantes, sendo que as com maior remoção de Al foram a HF(150)70.U.TA e a HF(190)70.U.TQ. Os resultados de contraste foram calculados (conforme Apêndice A.4) e são apresentados na Tabela 6.4. O teste de significância dos valores foi realizado considerando um intervalo de confiança de 95% e oito graus de liberdade. Como o valor de $t_{\text{crítico}}$ foi de $0,23 \text{ mol}_{\text{Si}} \cdot \text{mol}_{\text{Al}}^{-1}$, todos os valores (em módulo) mais baixos foram considerados insignificantes. Sendo assim, a Figura 6.5 mostra apenas os contrastes considerados significativos.

As variáveis que aparentaram ser de maior relevância para modificação da razão Si/Al foram o grau de desaluminização e a umidade, que somados corresponderam a 83,9% dos contrastes (Figura 6.5). Lembrando que, sendo contrastes, existe o confundimento de cada um desses efeitos (do grau de desaluminização e da umidade) com efeitos de terceira ordem (da interação entre lavagem, umidade e temperatura e da interação entre lavagem, grau de desaluminização e temperatura, respectivamente). Porém, como esses efeitos de terceira ordem são provavelmente de menor impacto que os de primeira ordem, foram considerados, nesse caso, apenas os efeitos principais (envolvendo apenas uma variável).

Além disso, foi possível perceber um contraste de segunda ordem bastante relevante (correspondendo a 14,3% dos contrastes): o de interação entre lavagem e temperatura, que está confundido com o de interação entre umidade e grau de desaluminização. No entanto, como as variáveis de lavagem e temperatura apresentaram contrastes com valores muito baixos (considerados irrelevantes pelo teste de significância), é provável que a maior contribuição para este contraste de interação se situe na interação entre umidade e grau de desaluminização. Por último, ainda existe uma pequena contribuição da lavagem (correspondendo a 1,6% dos contrastes).

Tabela 6.3. Razão Si/Al das amostras da Metodologia 3 obtida por meio da fluorescência de Raios X pelo método quantitativo. O valor de referência do fornecedor Zeolyst⁶⁹ para NH₄F é de Si/Al = 10 mol_{Si}.mol_{Al}⁻¹.

Amostra	Si/Al (mol _{Si} .mol _{Al} ⁻¹)
HF	10,0 ± 0,1
HF(150)10.S.TA	9,9 ± 0,1
HF(150)10.U.TQ	10,1 ± 0,1
HF(150)70.S.TQ	10,1 ± 0,2
HF(150)70.U.TA	11,3 ± 0,2
HF(190)10.S.TQ	9,9 ± 0,2
HF(190)10.U.TA	10,2 ± 0,2
HF(190)70.S.TA	10,3 ± 0,3
HF(190)70.U.TQ	11,1 ± 0,3

Tabela 6.4. Relação de valores dos contrastes das variáveis estudadas da desaluminização (Metodologia 3) em relação à resposta razão Si/Al.

Contraste	Valor (mol _{Si} .mol _{Al} ⁻¹) Erro: ± 0,1
A: Lavagem (A = BCD)	-0,27
B: Umidade (B = ACD)	+1,28
C: Grau de Desaluminização (C= ABD)	+1,44
D: Temperatura (D = ABC)	+0,07
AB: Lavagem + Umidade (AB = CD)	-0,01
AC: Lavagem + Grau de Desaluminização (AC = BD)	-0,07
AD: Lavagem + Temperatura (AD = BC)	+0,79

Então, a contribuição da umidade e do grau de desaluminização somados (juntamente com a interação entre estas variáveis) seria de 98,1%. O restante se resumiria a 1,6% para a lavagem e 0,3% para outros efeitos. Sendo assim, poder-se-ia eliminar as variáveis de lavagem e temperatura ao estudar a

razão Si/Al, já que somadas corresponderiam a menos de 2% dos efeitos, nas condições estudadas no presente trabalho.

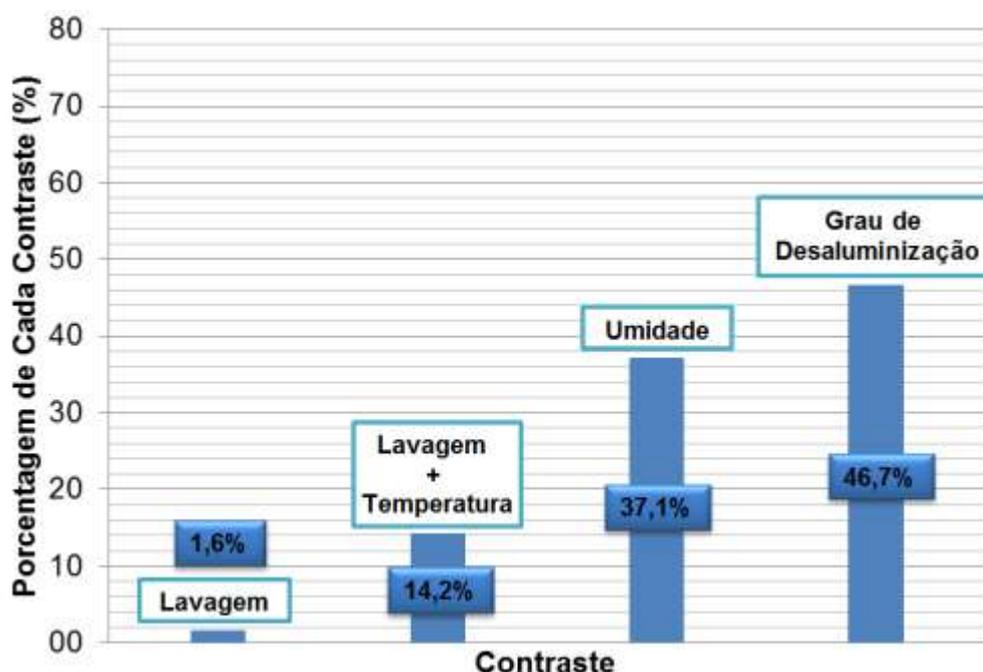


Figura 6.5. Representação gráfica da contribuição do contraste de cada variável ou interação de variáveis na razão Si/Al.

6.2.5. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) no Estado Sólido com Rotação no Ângulo Mágico (RAM) de ^{27}Al

Na Figura 6.6, a distribuição de tipos de Al para cada uma das amostras estudadas é mostrada. As amostras HF(150)70.U.TA e HF(190)70.S.TA foram as que apresentaram o maior grau de remoção de Al da rede. No caso da amostra HF(190)70.S.TA, a razão Si/Al total foi praticamente a mesma da HF (Tabela 6.3). Assim, é possível que a quantidade de Al que foi retirado da rede, permaneceu dentro dos poros e canais, mantendo, assim, a razão Si/Al praticamente inalterada. Já a amostra HF(150)70.U.TA exibiu queda no Al Td e também aumento na razão Si/Al (além do deslocamento no espectro de infravermelho, para números de onda maiores, da banda de estiramento simétrico entre tetraedros). Nesse caso, o processo de desaluminização foi capaz de remover o Al da estrutura e eliminá-lo de dentro dos canais, havendo a perda de Al global (aumento da razão Si/Al).

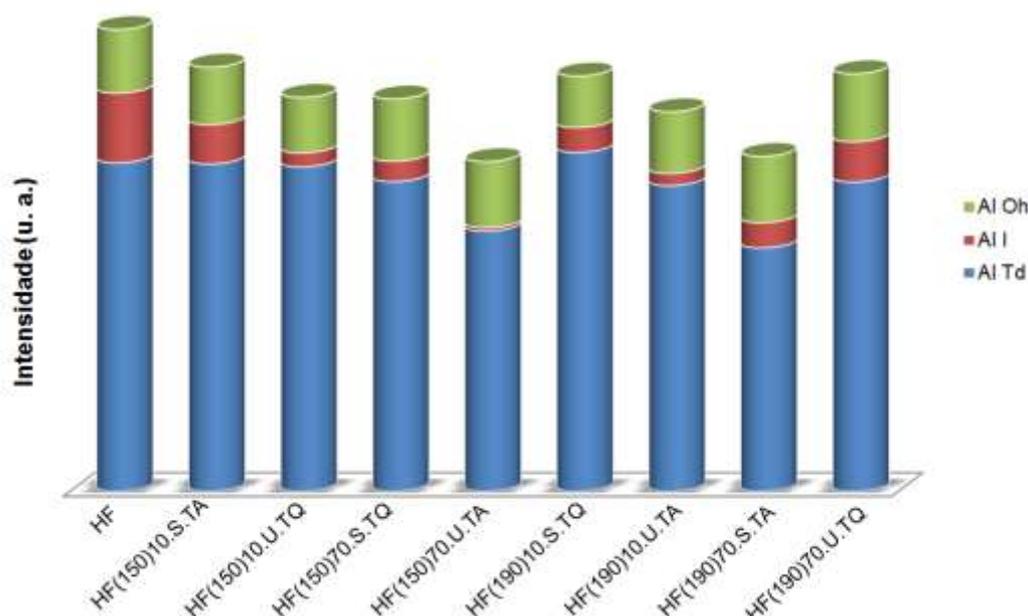


Figura 6.6. Distribuição de ambientes de alumínio da zeólita HF e desaluminizadas por meio da Metodologia 3. As abreviações “Td”, “I” e “Oh” dizem respeito, respectivamente, a átomos de alumínio tetraédricos, intermediários (pentacoordenados e tetraédricos distorcidos) e octaédricos.

6.3. Técnicas de Caracterização Ácida por Adsorção Gasosa de Piridina: Análises de Infravermelho e de Termogravimetria

Os resultados da razão B/L encontram-se na Tabela 6.5. As amostras, em sua maioria, apresentaram uma quantidade de sítios de Lewis muito baixa e, por isso, valores bastante elevados de razão B/L. Quanto maior B/L, maior será o erro associado, uma vez que o denominador consiste de um valor muito próximo do ruído (os erros apresentados na tabela são apenas o desvio padrão da média de duas réplicas autênticas). Nesses casos, a comparação das amostras entre si pode se tornar equivocada devido ao erro associado que se amplifica no cálculo da razão.

A amostra com maior quantidade de sítios ácidos foi a HF(150)70.U.TA com $0,63 \text{ mmol.g}^{-1}$ (Tabela 6.5). Foram calculados os contrastes das variáveis da desaluminização na resposta quantidade de sítios ácidos (Tabela 6.6). O teste de significância dos valores foi realizado considerando um intervalo de confiança de 95% e oito graus de liberdade. Como o valor de $t_{\text{crítico}}$ foi de $0,017 \text{ mmol.g}^{-1}$, todos os contrastes calculados foram considerados significativos. Na

Figura 6.7, é mostrada a representação gráfica desses contrastes das variáveis na quantidade de sítios. As variáveis com os maiores contrastes (de primeira ordem) seguem a ordem: lavagem, temperatura, grau de desaluminização e umidade.

Tabela 6.5. Razão Brønsted/Lewis (B/L) e quantidade de piridina adsorvida quimicamente nas amostras HF e desaluminizadas por meio da Metodologia 3.

Amostra	B/L	n_{py} (mmol.g _{zeo} ⁻¹)
HF	10 ± 1	0,58 ± 0,01
HF(150)10.S.TA	40 ± 3	0,55 ± 0,04
HF(150)10.U.TQ	17 ± 7	0,58 ± 0,01
HF(150)70.S.TQ	11 ± 2	0,52 ± 0,02
HF(150)70.U.TA	9 ± 1	0,63 ± 0,01
HF(190)10.S.TQ	28 ± 10	0,36 ± 0,01
HF(190)10.U.TA	21 ± 1	0,60 ± 0,02
HF(190)70.S.TA	29 ± 6	0,56 ± 0,03
HF(190)70.U.TQ	9 ± 1	0,55 ± 0,02

Tabela 6.6. Relação de valores dos contrastes das variáveis estudadas da desaluminização (Metodologia 3) em relação à resposta quantidade de sítios ácidos.

Contraste	Valor (mmol.g ⁻¹) Erro: ± 0,008
A: Lavagem (A = BCD)	+ 0,095
B: Umidade (B = ACD)	+ 0,038
C: Grau de Desaluminização (C= ABD)	- 0,053
D: Temperatura (D = ABC)	- 0,078
AB: Lavagem + Umidade (AB = CD)	- 0,044
AC: Lavagem + Grau de Desaluminização (AC = BD)	+ 0,020
AD: Lavagem + Temperatura (AD = BC)	+ 0,036

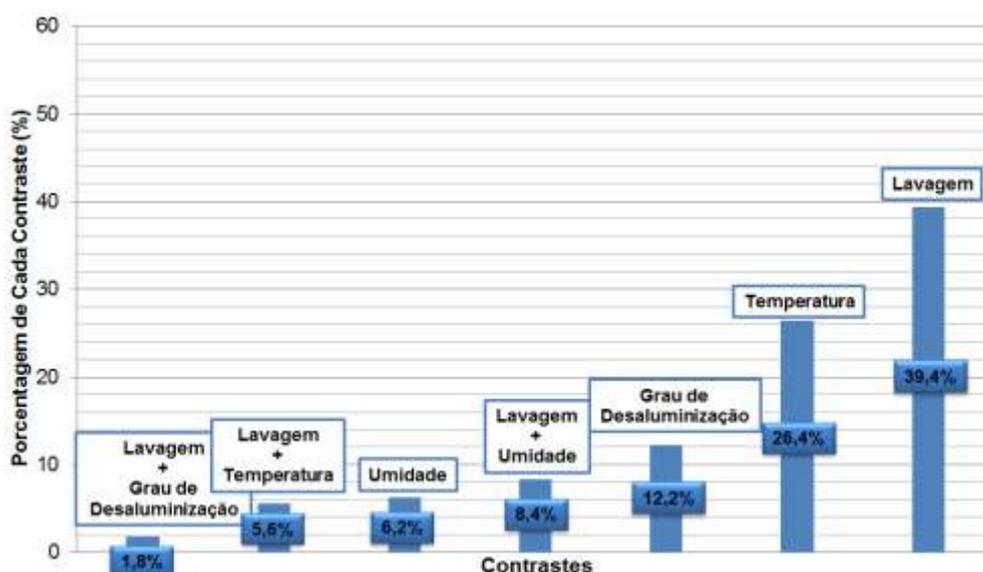


Figura 6.7. Representação gráfica da contribuição do contraste de cada variável ou interação de variáveis na quantidade de sítios ácidos.

6.4. Atividade Catalítica dos Materiais

Na Tabela 6.7, são mostrados os resultados de conversão de etanol a etileno, utilizando como catalisadores a HF e as amostras desaluminizadas por meio da Metodologia 3. Todas as amostras testadas nas condições desse método apresentaram 100% de seletividade para etileno. Os erros associados aos valores de conversão foram altos para algumas amostras, mesmo após a repetição da reação com um mesmo catalisador por cinco vezes e eliminando, sempre que possível, os pontos atípicos (*outliers*).

Tabela 6.7. Conversão de etanol a etileno com HF e amostras desaluminizadas por meio da Metodologia 3.

Amostra	Conversão (%)
HF	58 ± 2
HF(150)10.S.TA	68 ± 4
HF(150)10.U.TQ	67 ± 6
HF(150)70.S.TQ	67 ± 10
HF(150)70.U.TA	62 ± 9
HF(190)10.S.TQ	68 ± 14
HF(190)10.U.TA	64 ± 10
HF(190)70.S.TA	47 ± 5
HF(190)70.U.TQ	68 ± 11

Os contrastes das variáveis de desaluminização nos valores de conversão catalítica foram calculados e mostrados na Tabela 6.8. O teste de significância desses contrastes foi realizado considerando um intervalo de confiança de 95% e oito graus de liberdade. Como o valor de $t_{\text{crítico}}$ foi de 10,3%, nenhum dos contrastes calculados foi considerado significativo e, dessa forma, não foi possível obter conclusões sobre relações entre as variáveis de desaluminização e a conversão catalítica do material modificado resultante.

A Tabela 6.9 mostra as quantidades de coque formado após a reação de desidratação de etanol. Praticamente todos os catalisadores exibiram valores próximos entre 0,2 e 0,5 %m/m de carbono, com exceção da amostra HF(190)10.U.TA (com 1,7 %m/m). Não foi possível identificar, por meio das caracterizações efetuadas neste trabalho, alguma justificativa para essa produção demasiada de coque, já que essa amostra apresentou características muito próximas às de outras que exibiram menor formação de coque.

Tabela 6.8. Relação de valores dos contrastes das variáveis estudadas da desaluminização (Metodologia 3) em relação à conversão de etanol a etileno.

Contraste	Valor (%) Erro: ± 4
A: Lavagem (A = BCD)	+ 7
B: Umidade (B = ACD)	+ 2
C: Grau de Desaluminização (C = ABD)	- 6
D: Temperatura (D = ABC)	- 4
AB: Lavagem + Umidade (AB = CD)	- 3
AC: Lavagem + Grau de Desaluminização (AC = BD)	+ 6
AD: Lavagem + Temperatura (AD = BC)	+ 5

Tabela 6.9. Resultados de formação de coque para a zeólita HF e amostras desaluminizadas (Metodologia 3) antes a após a reação de desidratação de etanol.

Amostra	Coque (%m/m de carbono)		
	Antes da reação	Pós reação	Coque resultante
HF	0,1	0,1	0,0
HF(150)10.S.TA	0,1	0,6	0,5
HF(150)10.U.TQ	0,1	0,3	0,2
HF(150)70.S.TQ	0,1	0,5	0,4
HF(150)70.U.TA	0,1	0,6	0,5
HF(190)10.S.TQ	0,1	0,3	0,2
HF(190)10.U.TA	0,1	1,8	1,7
HF(190)70.S.TA	n.o. ^a	0,3	< 0,3
HF(190)70.U.TQ	0,1	0,4	0,3

^a n.o. = Não obtido.

6.5. Discussão de Resultados

Os resultados de análise textural mostraram-se muito próximos, sendo que suas pequenas variações estiveram dentro da faixa de erro. Mesmo trabalhando com valores muito distantes de temperatura (150 °C e 190 °C) e grau de desaluminização (10 e 70%) e condições opostas de umidade, a zeólita não apresentou modificações significativas em características estruturais relativas à porosidade e à área superficial. Isso é um indicativo de que a amostra apresentou forte resistência aos tratamentos térmicos e químicos, não sofrendo danos significativos na estrutura e não havendo grandes alterações na acessibilidade dos poros.

As análises do planejamento fatorial na FRX indicaram que, em valores maiores de umidade e de grau de desaluminização, é possível obter um aumento da razão Si/Al total. A presença de umidade poderia favorecer reações de hidrólise do hexafluoroaluminato formando HF, que poderia atacar

a estrutura zeolítica e provocar maiores graus de desaluminização (conforme Reações (4), (5) e (6) da introdução).⁶ Como os contrastes das variáveis temperatura e tipo de lavagem foram considerados irrelevantes pelo teste de significância para a razão Si/Al, o planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} poderia ser transformado em um planejamento fatorial completo 2^2 com 4 réplicas autênticas, já que duas das variáveis poderiam ser eliminadas. Assim, seria possível tratar os resultados não mais com a interpretação de contrastes, mas sim como efeitos, pois já não haveria confusões entre eles.

É interessante notar que a razão Si/Al total e a quantidade de sítios ácidos apresentaram resultados distintos em relação a possíveis dependências com as variáveis de desaluminização. Enquanto Si/Al seria basicamente influenciada pela umidade e pelo grau de desaluminização, a quantidade de sítios ácidos teria uma maior dependência do tipo de lavagem e da temperatura de desaluminização (lembrando que o contraste da temperatura é negativo, sendo que mais sítios poderiam então ser produzidos a temperaturas mais baixas de desaluminização).

A lavagem a quente poderia facilitar a saída de espécies EFAL, uma vez que a temperatura mais elevada pode aumentar a energia cinética das espécies fora da rede, fornecendo energia suficiente para favorecer a retirada dessa espécie de uma posição antes estável e próxima da estrutura. A temperatura mais alta também poderia aumentar os diâmetros de poros, facilitando a difusão de moléculas.

Como a desaluminização consiste em um método de remoção de Al da rede, o esperado é que haja uma diminuição da quantidade de sítios e que essa quantidade diminua ainda mais quanto mais severo for o tratamento. Assim, temperaturas de reação mais altas (ou graus de desaluminização mais altos) gerariam um material A com menor quantidade de sítios. Enquanto que temperaturas menores (ou graus de desaluminização menores) resultariam em uma amostra B com mais sítios quando comparada à A. Isto poderia justificar os resultados de contraste negativo para a temperatura (e para grau de desaluminização).

7. Conclusões e Perspectivas

7.1. Conclusões

Com os resultados obtidos na **Metodologia 1** (Capítulo 4), foi possível perceber que todas as zeólitas apresentaram manutenção de suas estruturas após as desaluminizações (conforme resultados de DRX e infravermelho). A FRX mostrou que todas as zeólitas apresentaram um aumento da razão Si/Al após as desaluminizações, indicando que as amostras perderam alumínio e possivelmente integraram Si em suas estruturas. A zeólita Y foi a mais suscetível à desaluminização, sendo aquela que mostrou maiores variações ao longo das caracterizações. Ela apresentou diminuição gradativa da área superficial específica de micro, meso e macroporos, decréscimo do volume de microporos e da cristalinidade com o aumento do grau de desaluminização. Esse tipo de decréscimo é comum em processos de desaluminização por remoção de Al (e não por troca de Al por Si), formando defeitos na estrutura e gerando espécies EFAL. A zeólita Y também foi a única a apresentar uma queda gradativa de Al Td com o aumento do grau de desaluminização e diminuição da razão B/L após o processo.

Para o restante das zeólitas, os valores de área superficial específica de micro, meso e macroporos e cristalinidade foram mantidos praticamente constantes após as desaluminizações. A quantidade de Al Td nem sempre diminuiu após o processo, mostrando que a quantidade de agente desaluminizante utilizada pode ser um fator-chave para que seja favorecida a reação de desaluminização em detrimento da de realuminização. Ou seja, é preciso uma quantidade mínima de HFSA para que o processo de remoção de Al ocorra de forma majoritária (para a zeólita Y, pequenas quantidades de HFSA já são suficientes para afetar sua estrutura frágil). *BEA, FER, MOR e ZSM-5 apresentaram aumento na razão B/L indicando que espécies extra-rede podem ter sido removidas com o processo, reduzindo os sítios de Lewis e tornando acessíveis sítios de Brønsted.

As zeólitas apresentaram a seguinte ordem de resposta catalítica (do melhor para o pior rendimento para etileno): HF > HM > HZ > HB > HY. Já a ordem de formação de coque foi: HZ > HB = HF > HM ≈ HY. As amostras HF5 e HF10 apresentaram uma redução na formação de coque quando

comparadas à HF e mantiveram as altas conversão e seletividade. A maior facilidade de difusão de moléculas em seus canais e poros pode ter dificultado a formação de coque nessas amostras. No caso das amostras HY5 e HY20, houve melhora nos valores de conversão para etileno e quantidades constantes de coque formado em relação a HY. Mas, infelizmente, não foi possível identificar, por meio da metodologia utilizada, uma tendência que pudesse explicar esse comportamento.

Na **Metodologia 2** (Capítulo 5), os resultados de DRX, infravermelho e de cristalinidade (calculada pelo volume de N₂ adsorvido) mostraram que as amostras mantiveram suas estruturas, não importando as condições de desaluminização utilizadas. A amostra HB(190)70.U.SL foi a única que apresentou queda na cristalinidade, porém devido à ocupação de seus poros com espécies fora da rede, e não por uma destruição estrutural. Como a distribuição de áreas superficiais específicas (de macro, meso e microporos) se manteve praticamente constante para todas as amostras (antes ou após a desaluminização), é provável que a desaluminização por troca de Al por Si foi efetiva, já que não foi detectado aumento de mesoporos. Como essa tendência também foi observada para a amostra HB(190)70.U.SL, a formação de espécies EFAL deve ter ocorrido de forma homogênea em toda a estrutura dessa amostra.

A amostra HB(190)70.U.SL foi aquela em que houve maior desaluminização, com a maior queda no Al Td (mostrado no RMN de ²⁷Al) e pelo maior deslocamento da frequência da banda de estiramento simétrico entre tetraedros apresentada no infravermelho. Mas, na ausência de lavagem, essas espécies são mantidas na estrutura e, por isso, a razão Si/Al não varia substancialmente. Essa amostra também apresentou a maior razão B/L devido ao elevado bloqueio de poros e inacessibilidade dos sítios de Lewis no interior da estrutura. A diminuição da quantidade de sítios ácidos apresentada pelas amostras em geral após a desaluminização, juntamente à tendência de aumento da razão B/L, podem indicar que o decaimento de sítios ácidos pode estar mais relacionado com a saída de espécies extra-rede do que com a remoção de Al da rede em sí.

O catalisador com o melhor valor de conversão foi a HB(190)70.U.TA. O fato de essa amostra apresentar quantidades de sítios ácidos e razão B/L intermediárias às demais amostras indica que a dependência da conversão com essas características 1) pode não ser relevante ou 2) não é linear. A maior hidrofobicidade e a maior acessibilidade de sítios ativos podem ter evitado a competição entre moléculas de água (formada na reação) e moléculas de etano, e podem ter favorecido a difusão (em concordância com resultados da literatura).⁸ Entretanto, ao verificar que a amostra HB(150)10.S.TA também mostrou alta razão Si/Al e maior diâmetro de poro e, ainda assim, um resultado de conversão inferior, conclui-se que é muito provável que o mecanismo da desidratação não seja exclusivamente controlado por fatores de difusão, mas também pela interdependência com a quantidade de sítios ou mesmo pela razão B/L.

Na **Metodologia 3** (Capítulo 6), os resultados de DRX e infravermelho indicaram que as amostras mantiveram a estrutura, não importando o método de desaluminização utilizado. A análise de contrastes das variáveis de desaluminização (temperatura, umidade, grau de desaluminização e lavagem) na razão Si/Al mostrou que é provável que o grau de desaluminização e a umidade sejam as variáveis que, quando modificadas, gerariam as maiores alterações na razão Si/Al. A umidade poderia favorecer a formação de HF, que poderia atacar a estrutura zeolítica, resultando em valores de Si/Al maiores. Os contrastes da temperatura e da lavagem foram consideradas irrelevantes pelo teste de significância.

Ao se analisar os contrastes das variáveis de desaluminização na quantidade de sítios ácidos, todas elas pareceram participar de certa forma da resposta final, mas foi evidenciada uma maior contribuição dos parâmetros de tipo de lavagem e de temperatura de desaluminização. É possível que a lavagem a quente tenha facilitado a saída de espécies EFAL, já que o fornecimento de energia para o sistema poderia favorecer a retirada dessas espécies de uma posição antes estável e próxima da estrutura. Já o aumento na temperatura de reação poderia resultar em uma desaluminização mais severa e, portanto, em uma amostra com menores quantidades de Al (sítios de Brønsted).

Não foi possível analisar os contrastes das variáveis de desaluminização nas características texturais das amostras, já que o erro associado em réplicas autênticas foi igual ou superior às variações entre amostras. Nesse caso, é provável que as amostras sejam muito parecidas entre si, não sendo possível diferenciá-las por meio da análise textural. Também não foi possível analisar os contrastes para as conversões apresentadas pelos catalisadores. Nesse caso, devido à magnitude dos erros associados, é possível que o problema esteja no sistema de reação.

O uso do microrreator na reação traz grandes vantagens, tais como o uso de pequenas quantidades de catalisador, reagente e gases carreadores, maior facilidade e rapidez na obtenção de resultados de varredura de diferentes catalisadores e menores gastos energéticos (devido a sua eficiência, o tempo de uso é menor). No entanto, o uso de quantidades muito pequenas de catalisador e problemas de compactação da amostra no leito catalítico podem ser a causa das grandes variações de resposta acima mencionadas.

Comparando as metodologias testadas nesta tese, a Metodologia 1 (Capítulo 4, estudo da modificação de apenas uma variável, o grau de desaluminização) auxiliou na compreensão das etapas experimentais envolvidas no processo e, assim, por meio de alterações do sistema, foi possível aperfeiçoar o controle dos experimentos nas Metodologias 2 (Capítulo 5) e 3 (Capítulo 6), evitando a geração demasiada de erros. Na Metodologia 2 (com a alteração de uma variável de cada vez) os parâmetros de desaluminização foram escolhidos considerando-se apenas a resposta catalítica do material modificado resultante. A amplitude dos resultados foi maior do que aquela gerada na Metodologia 1 (Capítulo 4), pois diversas variáveis foram estudadas, resultando em uma visão mais ampla da desaluminização.

No entanto, a definição do nível ótimo de uma variável na Metodologia 2 foi feita em níveis afixados das outras variáveis. Ou seja, as conclusões são limitadas a condições específicas, pois existem várias outras combinações de experimentos possíveis que poderiam gerar um catalisador ainda melhor. A Metodologia 3 buscou considerar todas as combinações possíveis de experimentos, utilizando a técnica do planejamento fatorial, que já traz, por si

só, maior qualidade para os resultados obtidos, uma vez que é baseada nas respostas de réplicas autênticas e cujos resultados apenas são considerados após passarem por testes de significância.

Mesmo com a realização de uma fração dos experimentos (planejamento fatorial fracionário), foram obtidas diversas informações relevantes sobre prováveis efeitos de variáveis sobre diversas respostas. E essa é uma das grandes vantagens dessa metodologia. Uma vez realizados os experimentos, diversas respostas obtidas com os materiais modificados podem ser analisadas, tais como área superficial total, quantidade de sítios ácidos e rendimento catalítico em diversas reações.

Após a análise e eliminação de contrastes, ainda é possível trabalhar com um planejamento fatorial completo (seja pela eliminação de variáveis, seja pela inclusão de mais experimentos). Com ele, seria possível analisar os efeitos não mais confundidos e, até mesmo, propor modelos que descrevessem as respostas em função das variáveis. Dessa forma, seria possível prever quais seriam as condições ideais das variáveis para gerar um valor ótimo de uma determinada resposta (e.g. o rendimento catalítico). As etapas mencionadas neste parágrafo serão alvo de pesquisas futuras.

7.2. Perspectivas

- Realizar um estudo com maiores quantidades de catalisador no microrreator de fluxo pulsado para averiguar se os erros associados aos resultados de conversão estão relacionados com as massas reduzidas de amostra.
- Aplicar as amostras de FER desaluminizadas pela Metodologia 3 na catálise da desidratação de etanol em reator de fluxo contínuo.
- Aplicar os materiais em outras reações para estudar as variações de atividade catalítica em meios reacionais diferenciados. Dentre as aplicações possíveis futuras tem-se: desidratação de isobutanol, oligomerização de isobutileno e processo de quebra de anel de cisdecaína.

- Realizar a desaluminização da zeólita Y, fazendo uso de um planejamento fatorial e estudar o mecanismo de desaluminização envolvido em uma zeólita com maior sensibilidade às modificações.
- Realizar estudos de acidez mais aprofundados por meio da calorimetria e titulometria de adsorção de molécula(s) prova(s) nas amostras.
- Propor modelos validados e desenvolver a superfície de resposta para a atividade catalítica dos catalisadores modificados nas reações testadas, com o intuito de encontrar o máximo de conversão, seletividade e estabilidade dos catalisadores.

Referências

Referências

1. Giannetto, G. *Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales*, Editorial Innovación Tecnológica, Caracas, 1990.
2. Guisnet, M.; Ribeiro, F. R. *Zeolitos: Um Nanomundo ao Serviço da Catálise*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2004.
3. Niwa, M.; Katada, N.; Okumura, K. *Characterization and Design of Zeolite Catalysts: Solid Acidity, Shape Selectivity and Loading Properties*, Springer, Berlim, 2010.
4. Cherif, L.; El-Berrichi, F. Z.; Bengueddach, A.; Tougne, P.; Fraissard, J. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2003**, 220, 83.
5. 'Skeels, G.; Breck, D. W. *Proceedings of the 6th International Zeolite Conference*, ed. D. Olson and A. Bisio, Butterworths Reno, Guildford, 1983' apud Pál-Borbély, G.; Beyer, H. K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 2145.
6. Pál-Borbély, G.; Beyer, H. K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 2145.
7. Matachowski, L.; Zimowska, M.; Mucha, D.; Machej, T. *Appl. Catal. B: Environ.* **2012**, 123-124, 448.
8. Phung, T. K.; Hernández, L. P.; Lagazzo, A.; Busca, G. *Appl. Catal. A: Gen.* **2015**, 493, 77.
9. Zhang, X.; Wang, R.; Yang, X.; Zhang, F. *Microporous and Mesoporous Mater.* **2008**, 116, 210.
10. Sheng, Q.; Ling, K.; Li, Z.; Zhao, L. *Fuel Processing Technology* **2013**, 110, 73.
11. Takahara, I.; Saito, M.; Inaba, M.; Murata, K. *Catalysis Letters* **2005**, 105, 249.
12. Beyer, H. K.; Borbély-Pálné, G.; Wu, J. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, 84B, 933.
13. Pál-Borbély, G.; Beyer, H. K. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1999**, 125, 383.

14. Pál-Borbély, G.; Beyer, H. K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 5544.
15. Kollmer, F.; Hausmann, H. H. W. F. *Journal of Catalysis* **2004**, 227, 398.
16. Pires, J.; Carvalho, A.; Pinto, M.; Rocha, J. J. *Porous Mater.* **2006**, 13, 107.
17. Borges, L. D.; Macedo, J. L. *Microporous and Mesoporous Materials* **2016**, 236, 85.
18. Bekkum, H.; Flanigen, E. M.; Jacobs, P. A.; Jansen, J. C. *Studies in surface science and catalysis: introduction of zeolite science and practice*, Elsevier, Amsterdam, London, New York, Oxford, Paris, Shannon, Tokyo, 2001.
19. Atkins, P.; Overton, T.; Rourke, J.; Weller, M.; Armstrong, F. *Inorganic Chemistry*, 5ª Edição, Oxford University Press, Oxford, 2010.
20. Heaney, P. J.; Prewitt, C. T.; Gibbs, G. E. *Silica, Physical Behavior, Geochemistry and Materials Applications*, Book Crafters, Inc., Washington, D.C., 1994.
21. Richards, R. *Surface and Nanomolecular Catalysis*, Taylor & Francis Group, London, 2006.
22. Guisnet, M.; Gilson, J. *Zeolites for Cleaner Technologies: Catalytic Science Series V.3*, G. J. Imperial College Press, Londres, 2002.
23. Braga, A. A. C.; Morgon, N. H. *Quím. Nova* **2007**, 1, 178.
24. Corma, A. *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2373.
25. Milton, R. M. *Drying of natural gas by adsorption*, US Patente 3024867, 1962.
26. Cho, S-H; Han, S-S; Kim, J-N; Chue, K-T; Yang, J-II; Beum, H-T *Adsorption separation and purification apparatus and process for high purity isobutane production*, US Patente 6022398, 2000.
27. Rabo, J. A.; Francis, J. N.; Angell, C. L. *Selective adsorption of carbon monoxide from gas streams*, US Patente 4019879A, 1977.

28. Zanin, E.; Scapinello, J.; Oliveira, M.; Rambo, C. L.; Franscescon, F.; Freitas, L.; Mello, J. M. M.; Fiori, M. A.; Oliveira, J. V.; Magro, J. D. *Process Safety and Environmental Protection* **2017**, 105, 194.
29. Chu, W.; Li, X.; Zhu, X.; Xie, S.; Guo, C.; Liu, S.; Chen, F.; Xu, L. *Microporous and Mesoporous Materials* **2017**, 240, 189.
30. Hou, X.; Qiu, Y.; Zhang, X.; Liu, G. *Chemical Engineering Journal* **2017**, 307, 372.
31. Fu, T.; Chang, J.; Shao, J.; Zhong, L. *Journal of Energy Chemistry* **2016**, In Press, Corrected Proof. (disponível no site: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jechem.2016.09.011> acessado em 09 de janeiro de 2017).
32. Chen, N.Y.; Degnan, T.F.; Lutner, J.D.; Pelrine, B.P. *Studies in Surface Science and Catalysis* **1991**, 68, 773.
33. Gioffre, A. J.; Behan, A. S. *Zeolite-containing detergent compositions and process for preparing same*, Patente EP 0087035 B1, 1985.
34. Smart, L. E.; Moore, E. *A Solid State Chemistry: An Introduction* 3^a Ed., Taylor & Francis Group, Londres, 2005.
35. Cejka, J.; Corma, A.; Zones, S. *Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications* **2010**, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Londres, 2010.
36. IZA: International Zeolite Association. Disponível em <http://www.iza-structure.org/>. Acessado em outubro 2016.
37. Science Direct. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/>. Acessado em dezembro 2016.
38. Meier, W. M.; Olson, D. H. *Atlas of zeolite structure types*, Butterworths, London, 1987.
39. McCusker, L. B. *Acta Cryst. A* **1991**, 47, 297.
40. Müller, J. M.; Borges, L. D.; de Macedo, J. L. *Ciência Hoje* **2013**, 52, 25.

41. Luna, F. J.; Schuchardt, U. *Quím. Nova* **2001**, 24, 885.
42. Corma, A. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 559.
43. Szostak, R. *Molecular Sieves* 2^a Ed, Blackie Academic & Professional, Atlanta, 1998.
44. Chester, A. W.; Derouane, E. G. *Zeolite Characterization and Catalysis*, Springer, New York, 2009.
45. Bhering, D. L.; Ramírez-Solís, A.; Mota, C. J. A. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 4342.
46. Ribeiro, F. R.; Alvarez, F.; Henriques, C.; Lemos, F.; Lopes, J. M.; Ribeiro, M. F. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, 96, 245.
47. Müller, M.; Harvey, G.; Prins, R. *Microporous and Mesoporous Mater.* **2000**, 34, 135.
48. Triantafillidis, C. S.; Vlessidis, A. G.; Nalbandian, L.; Evmiridis, N. P. *Microporous and Mesoporous Mater.* **2001**, 47, 369.
49. Regalbuto, J. *Catalyst Preparation: Science and Engineering*, CRC Press Taylor & Francis Group, New York, 2007.
50. Garralón, G.; Fornés, V.; Corma, A. *Zeolites* **1988**, 8, 268.
51. Matharu, A. P.; Gladden, L. F.; Carr, S. W. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1995**, 94, 147.
52. Beyer, H. K. *Molecular Sieves* **2002**, 3, 204.
53. Ramesh, K.; Hui, L. M.; Han, Y.; Borgna, A. *Catal. Commun.* **2009**, 10, 567.
54. OECD SIDS - Initial assessment Profile-Ethylene INCHIM. Disponível em: <http://www.inchem.org/documents/sids/sids/74851.pdf>, acessado em janeiro de 2017.
55. Okagami, A.; Matsuoka, S. Patente US 3541179, 1970.
56. Bender, M. *ChemBioEng Rev.* **2014**, 1, 136.

57. Heracleous, E.; Lemonidou, A. *J. Catal.* **2006**, 237, 162.
58. Martínez-Huerta, M.; Gao, X.; Tian, H.; Wachs, L.; Fierro, J.; Bañares, M. *Catal. Today* **2006**, 118, 279.
59. Gucbilmez, Y.; Dogu, T. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45, 3496.
60. Chen, G.; Li, S.; Jiao, F.; Yuan, Q. *Catal. Today* **2007**, 125, 111.
61. Dömöka, M.; Tótha, M.; Raskób, J.; Erdohelyi, A. *Appl. Catal. B* **2007**, 69, 262.
62. Galvita, V. V.; Selmin, G. L.; Belyaev, V. D.; Semikolenova, V. A.; Tsiakaras, P.; Sobyenin, V. A. *Appl. Catal. A* **2001**, 220, 123.
63. Zhang, M.; Yu, Y. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, 52, 9505.
64. Phung, T. K.; Lagazzo, A.; Crespo, M. A. R.; Escribano, V. S.; Busca, G. *Journal of Catalysis* **2014**, 311, 102.
65. Brylewska, K.; Tarach, K. A.; Mozgawa, W.; Olejniczak, Z.; Filek, U.; Góra-Marek, K. *Journal of Molecular Structure* **2016**, 1126, 147.
66. Winter, O.; Eng, M. T. *Hydrocarbon Process.* **1976**, 55, 125.
67. Chen, Y.; Wu, Y.; Tao, L.; Dai, B.; Yang, M.; Chen, Z.; Zhu, X. *J. Ind. Eng. Chem.* **2010**, 16, 717.
68. Alexopoulos, K.; John, M.; Van der Borgh, K.; Galvita, V.; Reyniers, M.-F.; Marin, G. B. *J. Catal.* **2016**, 339, 173.
69. Zeolyst. Disponível em <http://www.zeolyst.com/our-products.aspx>. Acessado em janeiro de 2017.
70. Müller, J. M. *Dissertação de mestrado*, Universidade de Brasília, Brasília, 2013.
71. Engelhardt, G.; Michel, D. *High-resolution solid-state NMR of silicates and zeolites*, John Wiley & Sons, Noruega, 1987.

72. Macedo, J. L. *Dissertação de Mestrado*, Universidade de Brasília, Brasil, 2003.
73. Oumi, Y.; Takahashi, J.; Takeshima, K.; Jon, H.; Sano, T. *J. Porous Mater.* **2007**, 14, 19.
74. Luo, C.; Feng, X.; Liu, W.; Chao, Z. *Microporous and Mesoporous Mater.* **2016**, 235, 261.
75. Mores, D.; Stavitski, E.; Fox, M. H. F.; Kornatowski, J.; Olsbye, U.; Weckhuysen, B. M. *Chem.Eur. J.* **2008**, 14, 11320.
76. Hahn, C.; Füger, S.; Endisch, M.; Pacher, A.; Kureti, S. *Catal. Communications* **2015**, 58, 108.
77. Sazama, P.; Wichterlová, B.; Sklenák, S.; Parvulescu, V. I.; Candu, N.; Sádovská, G.; Dědečka, J.; Kleina, P.; Pashkovaa, V.; Šťastnýa, P. *Journal of Catalysis* **2014**, 318, 22.
78. Rossetti, I.; Compagnoni, M.; Finocchio, E.; Ramis, G.; Di Michele, A.; Zucchini, A.; Dzwigaj, S. *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**, 41, 16878.
79. Shahbazi, A.; Gonzalez-Olmos, R.; Kopinke, F.; Zarabadi-Poor, P.; Georgi, A. *Separation and Purification Technology* **2014**, 127, 1.
80. Wilson, W. B.; Costa, A. A.; Wang, H.; Campiglia, A. D.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L. *Microchemical Journal* **2013**, 110, 246.
81. Pillai, R. S.; Titus, E. *Materials Today: Proceedings* **2015**, 2, 446.

Apêndices

A.1. Troca Iônica da Mordenita

Antes de submeter a zeólita MOR à desaluminização, foi efetuada uma troca iônica como intuito de trocar o cátion Na^+ pelo NH_4^+ . O processo de troca foi realizado conforme já descrito na literatura:¹ cada 0,04 g de zeólita foi colocada em contato com 1 mL de solução 1 mol.L^{-1} de NH_4Cl e mantida em agitação por 24 h. Após o término desse tempo, foi realizada a troca da solução (processo repetido mais duas vezes). A seguir, a amostra foi filtrada e lavada até garantir a ausência de íons cloreto (verificação com solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de nitrato de prata). Por fim, uma análise de fluorescência de Raios X foi realizada para verificar a efetividade da troca (ou seja, a ausência de íons de sódio).

Referências

1. Macedo, J. L. *Dissertação de Mestrado*, Universidade de Brasília, Brasil, 2003.

A.2. Cálculos para Desaluminização das Zeólitas

Os cálculos foram realizados tendo como base as fórmulas químicas de cada zeólita (ver Tabela A1).¹ Fazendo as correções para o cátion de compensação NH_4^+ e sabendo as razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ das zeólitas,² pode-se obter as quantidades de Si e Al corrigidas.³ As fórmulas químicas corrigidas para zeólitas amoniacaais e suas respectivas massas molares encontram-se na Tabela A2. Com esses valores e considerando que a massa molar do HFSA é $178,14 \text{ g.mol}^{-1}$ e que a pureza do agente desaluminizante é 98%, foram calculadas as quantidades necessárias de HFSA para fornecer a desaluminização de X% (com $X = 5, 10, 15$ ou 20% de retirada de Al – porcentagem molar) de 12 g de cada zeólita, como mostrado na Tabela A3.

Tabela A1. Fórmulas químicas das zeólitas *BEA, FER, MOR, Y e ZSM-5.¹

Zeólita	Fórmula química ¹	Razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ²
*BEA	$ \text{Na}^+_{7} [\text{Al}_7\text{Si}_{57}\text{O}_{128}]$ -*BEA	25
FER	$ \text{Mg}^{2+}_2\text{Na}^+_2 (\text{H}_2\text{O})_{18} [\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}]$ -FER	20
MOR	$ \text{Na}^+_8 (\text{H}_2\text{O})_{24} [\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}]$ -MOR	13
Y	$ \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}\text{Na}^+_{29} (\text{H}_2\text{O})_{240} [\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}]$ -FAU	5,1
ZSM-5	$ \text{Na}^+_n (\text{H}_2\text{O})_{16} [\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}]$ -MFI, $n < 27$	50

Tabela A2. Fórmulas químicas corrigidas das zeólitas e suas respectivas massas molares.

Zeólita	Fórmula química corrigida	Massa molar calculada (g.mol^{-1})
*BEA	$ \text{(NH}_4^+)_{4,7} [\text{Al}_{4,7}\text{Si}_{59,3}\text{O}_{128}]$	3925,7
FER	$ \text{(NH}_4^+)_{3,3} [\text{Al}_{3,3}\text{Si}_{32,7}\text{O}_{72}]$	2218,4
MOR	$ \text{(NH}_4^+)_{6,4} [\text{Al}_{6,4}\text{Si}_{41,6}\text{O}_{96}]$	2992,4
Y	$ \text{(NH}_4^+)_{54,1} [\text{Al}_{54,1}\text{Si}_{137,9}\text{O}_{384}]$	12452,0
ZSM-5	$ \text{(NH}_4^+)_{3,7} [\text{Al}_{3,7}\text{Si}_{92,3}\text{O}_{192}]$	5830,6

Tabela A3. Valores calculados de massa de HFSA para desaluminização de 12 gramas de zeólita nas porcentagens de 5, 10, 15 e 20% (molar).

Zeólita	Porcentagem (molar) de desaluminização	Massa usada de HFSA (g)
*BEA	5%	0,1317
	10%	0,2634
	15%	0,3952
	20%	0,5269
FER	5%	0,1609
	10%	0,3218
	15%	0,4827
	20%	0,6436
MOR	5%	0,2333
	10%	0,4666
	15%	0,6998
	20%	0,9331
Y	5%	0,4737
	10%	0,9475
	15%	1,4212
	20%	1,8950
ZSM-5	5%	0,0691
	10%	0,1381
	15%	0,2072
	20%	0,2763

No caso da Metodologia 1, a presença de água nas zeólitas foi determinada por análise termogravimétrica (Tabela A4). Como 12 gramas de zeólita devem ser desaluminizadas, então, na verdade, foi preciso pesar uma massa maior de zeólita, considerando que naquele material também existia água adsorvida química e fisicamente. Para as Metodologias 2 e 3, optou-se pelo uso da gravimetria diária para quantificação e correção da presença de água (mais detalhes desse método no Apêndice A.3).

Tabela A4. Porcentagem de água nas zeólitas (obtida por análise termogravimétrica) e a massa de zeólita corrigida para ser pesada e macerada com o HFSA.

Zeólita	Quantidade de água (%)	Massa de zeólita utilizada (g)
*BEA	17,5	14,5366
FER	9,2	13,2228
MOR	10,6	13,4258
Y	26,2	16,2624
ZSM-5	7,7	13,0005

Referências

1. IZA: International Zeolite Association. Disponível em: <http://www.iza-structure.org/databases/>. Acessado em maio de 2015.
2. Zeolyst. Disponível em: <http://www.zeolyst.com/our-products.aspx>. Acessado em janeiro de 2017.
3. Müller, J. M. Dissertação de mestrado, Universidade de Brasília, Brasília, 2013.

A.3. Medidas Gravimétricas para Correção da Água

Para o cálculo da massa necessária de HFSA para um grau de desaluminização específico, foi primeiramente considerada a quantidade de água adsorvida na zeólita, valor que pode variar diariamente e ao longo de um dia com as flutuações da umidade do ar. Para obter esse valor, uma técnica de gravimetria foi utilizada.

Para tanto, utilizou-se o sistema da Figura A1 que consiste em um balão de 50 mL, um conector com válvula para vácuo, lâ de vidro (localizada no interior do conector para evitar perda de amostra no sistema) e veda-rosca. Uma massa de 2,5 g da zeólita amoniacal foi pesada no balão e, a seguir, o adaptador para vácuo foi acoplado ao balão. Esse sistema foi colocado em uma manta para ser aquecido a 200 ± 3 °C, permanecendo assim por 4 h. Durante todo o aquecimento e secagem, o sistema ficou sob vácuo. O conjunto balão + adaptador foi pesado antes (vazio, com ar seco) e depois (com amostra seca e ar seco). Com a subtração desses valores, a massa real de zeólita foi encontrada. O ar seco presente no balão foi cuidadosamente controlado em câmara seca com umidade constante abaixo de 10% durante todo o experimento.

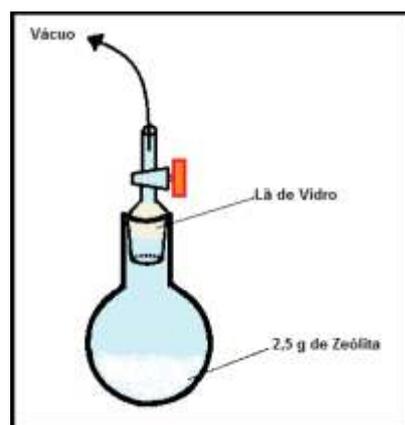


Figura A1. Aparato utilizado para a gravimetria da zeólita: balão de vidro e adaptador para vácuo com lâ de vidro.

É importante salientar que essa medida gravimétrica pode não gerar um resultado preciso de quantidade de água na amostra, pois zeólitas podem liberar água quimicamente adsorvida até cerca de 300 °C. A temperatura mais

baixa de 200 °C foi escolhida para que fosse possível remover um pouco da água e manter presentes os cátions de amônio na estrutura. Apesar disso, como exatamente o mesmo procedimento é realizado para a secagem da zeólita, os desvios de resultados são constantes para todas as amostras e sempre no mesmo sentido. Portanto todos os experimentos partem de condições as mais próximas possíveis.

A.4. Planejamento Fatorial

O planejamento fatorial é uma ferramenta estatística que auxilia na otimização de processos. É especialmente útil em sistemas mais complexos em que diversas **variáveis ou fatores** (esses termos foram usados indistintamente neste trabalho) podem influenciar na resposta final. Triagens de experimentos podem ser realizadas a fim de ajudar a definir quais fatores são importantes e quais já podem ser eliminados sem a necessidade de análises mais profundas. Além disso, é de extrema importância conhecer bem as etapas envolvidas no processo para que se compreenda quais são os fatores passíveis de controle e quais os que não são. Todo o sistema deve ser planejado previamente para assegurar que o máximo de fatores possa ser controlado.

Para evitar que variáveis incontroláveis (conhecidas ou não), tais como variações na intensidade da energia de alimentação de equipamentos, luminosidade e temperatura do ambiente laboratorial, afetem de maneira tendenciosa o sistema de estudo, pode-se aplicar ainda a **randomização** dos experimentos (execução de experimentos em ordem aleatória).¹ Dessa forma, a influência desses fatores incontroláveis passa a não mais gerar tendências no sistema, que poderiam levar o analista a tirar conclusões errôneas sobre as variáveis de estudo.

O planejamento fatorial possibilita o estudo dos efeitos das variáveis (**efeitos principais ou de primeira ordem**) e dos efeitos das interações entre variáveis (**efeitos secundários**, terciários, etcetera, a depender do número de variáveis que interagem). Então, ao estudar um sistema com k fatores e dois níveis (os **níveis** são os diferentes valores escolhidos para os fatores), o planejamento fatorial completo consistirá na execução de 2^k experimentos.²

No presente trabalho, como foram quatro as variáveis escolhidas para o estudo, tem-se um fatorial de 2^4 , ou seja, 16 experimentos diferentes devem ser realizados para fazer todas as combinações possíveis de níveis das variáveis. Com esses 16 experimentos, seria possível calcular 4 efeitos principais, 6 efeitos secundários, 4 terciários e 1 quaternário.

O efeito principal de uma variável A pode ser calculado de acordo com a Equação (A1). Já para o cálculo da interação entre os efeitos A e B (efeito secundário ou de segunda ordem), pode-se usar a Equação (A2). Para o cálculo de efeitos de ordem terciária ou superior, basta utilizar a mesma equação (A2) adicionando sempre mais um termo, relativo ao sinal de mais uma variável, na multiplicação dentro do somatório.

$$A = \frac{\sum_{E=1}^N (S_{NA} \times M_R)}{N/2} \quad (\text{A1})$$

Em que "A" é o efeito de uma variável A, o somatório vai do experimento 1 a N, onde N é o número total de experimentos, M_R é a média da resposta em estudo, S_{NA} é o sinal que representa aquele experimento específico (+1 ou -1) para a variável A.

$$AB = \frac{\sum_{E=1}^N (S_{NA} \times S_{NB} \times M_R)}{N/2} \quad (\text{A2})$$

Em que "AB" é a interação entre os efeitos das variáveis A e B, N é o número total de experimentos, M_R é a média da resposta em estudo, S_{NA} é o sinal que representa aquele experimento específico (+1 ou -1) para a variável A e S_{NB} é o sinal que representa aquele experimento específico para a variável B.

Para saber se todos os efeitos são significativos ou não, é preciso realizar réplicas de cada uma das 16 amostras. Apenas dessa forma é possível dizer se uma variação da resposta é produzida pela mudança de uma variável ou se é simplesmente causada pelo erro acumulado durante os experimentos envolvidos no processo. Então, ao final de um planejamento fatorial completo de 2^4 , tem-se 32 experimentos, o que demandaria grandes quantidades de zeólita e agente desaluminizante, além de tempo e recursos humanos.

Uma solução prática nessas condições é a realização parcial dos experimentos por meio do planejamento fatorial fracionário, um método muito utilizado para triagem dos efeitos de maior relevância para o sistema. Esta solução só é possível devido a muitos desses efeitos de interação tenderem a não ser significativos (efeitos de interação que envolvem 3 ou mais variáveis tendem a ser estatisticamente insignificantes).³ Porém, com a realização de uma fração dos experimentos, obtém-se apenas uma fração das informações. Estas podem, em alguns casos, ser suficientes para excluir uma ou mais variáveis do sistema e, assim, reduzir a complexidade do estudo.

No caso do planejamento fatorial fracionário aplicado na Metodologia 3 desta tese, ao invés de uma matriz de planejamento 2^4 (Tabela A5), foi realizada uma 2^{4-1} . Ou seja, apenas a metade dos experimentos foi realizada. Mas a seleção desses experimentos não foi feita de forma aleatória. Ela partiu de um planejamento fatorial completo 2^3 , conforme a Tabela A6. É importante notar que a definição dos níveis da variável D na Tabela A6 foi proveniente da multiplicação dos sinais das variáveis A, B e C para um dado experimento. Logo, percebe-se que há um confundimento entre o efeito da variável D com a interação entre as variáveis ABC. E é fácil observar que esse confundimento também ocorre com todos os demais efeitos principais ($A = BCD$, $B = ACD$, $C = ABD$). Sempre que efeitos estão confundidos, foi padronizado o uso do termo “contraste” em substituição ao termo “efeito”.⁴

Tabela A5. Planejamento fatorial completo 2^4 , para as variáveis A, B, C e D.

Experimentos	A	B	C	D
1	-	-	-	-
2	+	-	-	-
3	-	+	-	-
4	+	+	-	-
5	-	-	+	-
6	+	-	+	-
7	-	+	+	-
8	+	+	+	-
9	-	-	-	+
10	+	-	-	+
11	-	+	-	+
12	+	+	-	+
13	-	-	+	+
14	+	-	+	+
15	-	+	+	+
16	+	+	+	+

Tabela A6. Seleção de experimentos para um planejamento fatorial fracionário de 2^{4-1} a partir de um planejamento fatorial completo 2^3 .

Experimentos	A	B	C	AxBxC=D
1	-	-	-	-
10	+	-	-	+
11	-	+	-	+
4	+	+	-	-
13	-	-	+	+
6	+	-	+	-
7	-	+	+	-
16	+	+	+	+

A Figura A2 exemplifica o cálculo de contrastes. No exemplo, a numeração dos experimentos (coluna A da planilha na Figura A2) foi colocada em ordem numérica apenas para simplificação da inserção de dados. Consequentemente, os sinais referentes aos níveis das variáveis (nas colunas B a E da planilha) foram reorganizados. A média da resposta estudada (coluna F da planilha) é a média dos dois valores obtidos da resposta, que, no caso, é a área de microporos. Esses valores devem ser adquiridos por meio da análise de réplicas verdadeiras (dois lotes diferentes da amostra realizada em processos de desaluminização feitos em dias diferentes).

O desvio padrão dos valores da resposta (coluna G da planilha na Figura A2), obtido com as duas réplicas de um experimento, foi calculado por meio da Equação (A3):⁵

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N d_i^2}{N - 1}}$$

(A3)

Onde s é o desvio padrão dos valores da resposta em relação à média; $(x_i - \bar{x})$ representa o desvio d_i de um valor em relação a média; $(N-1)$ é o número de graus de liberdade.

No caso, o número de graus de liberdade é igual a 1, pois apenas 2 réplicas verdadeiras foram realizadas. Para calcular a coluna de Contrastes de A (coluna H da planilha na Figura A2), é preciso multiplicar o sinal referente ao nível da lavagem (+1 ou -1) pela média da resposta obtida naquele nível (produto da coluna B pela coluna F da planilha). Em seguida, os valores da coluna H referente aos contrastes de cada um dos experimentos são somados e, a seguir, divide-se essa soma por 4 (o número de experimentos em um nível específico) para então ser obtido o contraste de A, i.e., o contraste da lavagem.

Seguindo o mesmo raciocínio, obtém-se o restante dos contrastes. Para calcular a coluna de contrastes da interação entre A e B (coluna L da planilha na Figura A2), multiplica-se o sinal referente ao nível da lavagem (+1 ou -1) pelo sinal referente ao nível da umidade (+1 ou -1) pela média da resposta obtida naquele nível (produto da coluna B, C e F da planilha). A seguir, os valores da coluna L são somados para então ser obtido o contraste de AB, i.e.,

o efeito de interação entre a lavagem e a umidade confundido com o efeito de interação entre grau de desaluminização e temperatura).

Após o cálculo dos contrastes, é necessário calcular o erro associado a essas medidas para que o analista não chegue a conclusões equivocadas (Figura A3). Para tanto, faz-se necessário o cálculo da variância experimental. A variância, assim como o desvio padrão, é um valor capaz de aferir a precisão de um conjunto de dados de réplicas.⁵ Para calcular a variância experimental, primeiro é preciso saber o desvio padrão S para cada experimento i (S_i , coluna P da planilha da Figura A3) e o grau de liberdade G de cada experimento i (G_i , número de réplicas autênticas menos 1). Depois disso, faz-se o produto de S_i^2 por G_i (coluna S da planilha na Figura A3). O somatório desse produto é então dividido pelo somatório dos graus de liberdade, resultando assim na variância experimental. O erro experimental pode ser obtido com a raiz quadrada da variância experimental.

A variância do contraste é calculada a partir da razão entre variância experimental e o número de réplicas verdadeiras, multiplicada pelo quadrado da soma dos coeficientes. O coeficiente para cada um dos experimentos é a fração que ele representa em meio ao total de experimentos. Por exemplo, o coeficiente relativo ao contraste de A no nível + será $\frac{1}{4}$ (ou 0,25), pois apenas 4 experimentos possuem nível +. Por fim, o erro do contraste é calculado pela raiz quadrada da variância do contraste. Então, no exemplo dado, cada um dos contrastes terá um erro de $\pm 4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

O valor de $t_{\text{crítico}}$ pode ser calculado para garantir que apenas os contrastes significativos sejam considerados. O valor de t pode ser obtido em tabelas de valor de t para vários níveis de probabilidade e para diferentes graus de liberdade.⁵ O $t_{\text{crítico}}$ pode ser obtido com o produto do valor de t (com 8 graus de liberdade; 95% de confiança) com o valor de erro do contraste. Ao analisar os resultados, os contrastes que estiverem abaixo ou muito próximos do valor de t crítico podem ter sido gerados apenas pelo ruído.

Análise de Contrastes para a Área Superficial Específica de Microporos														
Experimento n°	Variáveis Estudadas				Média da Resposta Estudada	Desvio Padrão da Resposta	Contrastes							
	A	B	C	AxBxC = D			Contraste de A	Contraste de B	Contraste de C	Contraste de D	Contraste da Interação entre A e B	Contraste da Interação entre A e C	Contraste da Interação entre A e D	
	Lavagem	%U	%D	T										
1	-1	-1	-1	-1	326	2	-326	-326	-326	-326	326	326	326	
4	1	1	-1	-1	326	1	326	326	-326	-326	326	-326	-326	
6	1	-1	1	-1	327	2	327	-327	327	-327	-327	327	-327	
7	-1	1	1	-1	318	5	-318	318	318	-318	-318	-318	318	
10	1	-1	-1	1	321	7	321	-321	-321	321	-321	-321	321	
11	-1	1	-1	1	324	4	-324	324	-324	324	-324	324	-324	
13	-1	-1	1	1	316	3	-316	-316	316	316	316	-316	-316	
16	1	1	1	1	324	3	324	324	324	324	324	324	324	
						Contrastes	3	1	-3	-3	1	5	-1	

Figura A2. Cálculo de contrastes. No exemplo dado, a resposta estudada é a área de microporos.

Si	Si²	Gi	Si² x Gi	Coef	Coef²	Valores
1.8	3.3	1	3.3	0.25	0.06	14.5
0.5	0.3	1	0.3	0.25	0.06	3.8
2.3	5.1	1	5.1	0.25	0.06	3.6
5.2	27.4	1	27.4	0.25	0.06	1.9
6.6	43.6	1	43.6	0.25	0.06	2.3
4.1	17.0	1	17.0	0.25	0.06	4.4
3.0	9.3	1	9.3	0.25	0.06	
3.1	9.9	1	9.9	0.25	0.06	
Soma		8	115.8		0.50	

Figura A3. Cálculo do erro experimental e erro de contrastes. Todo valor de contraste que em módulo for maior que o valor de t crítico (> 4 m².g⁻¹) deve ser considerado significativo. Contrastes menores que t crítico devem ser desconsiderados.

No exemplo dado, apenas um dos contrastes pode ser considerado significativo: o da confusão de efeitos da interação AC (entre lavagem e grau de desaluminização) e BD (umidade e temperatura de reação). Dessa forma, não é possível concluir se alguma das variáveis estudadas é irrelevante para a criação/destruição de mesoporos e a análise dos efeitos não pode ser realizada com apenas essas informações. Nesse caso, seriam necessárias mais informações (que poderiam ser obtidas com um planejamento fatorial completo).

A Figura A4 foi criada com o simples intuito de ilustrar como os contrastes podem ser representados graficamente. No gráfico da Figura A4, é possível observar a contribuição que cada contraste exerce na resposta por meio da porcentagem relativa dos quadrados dos contrastes. Os contrastes com porcentagens mais próximas de zero são os menos relevantes para uma dada resposta estudada.

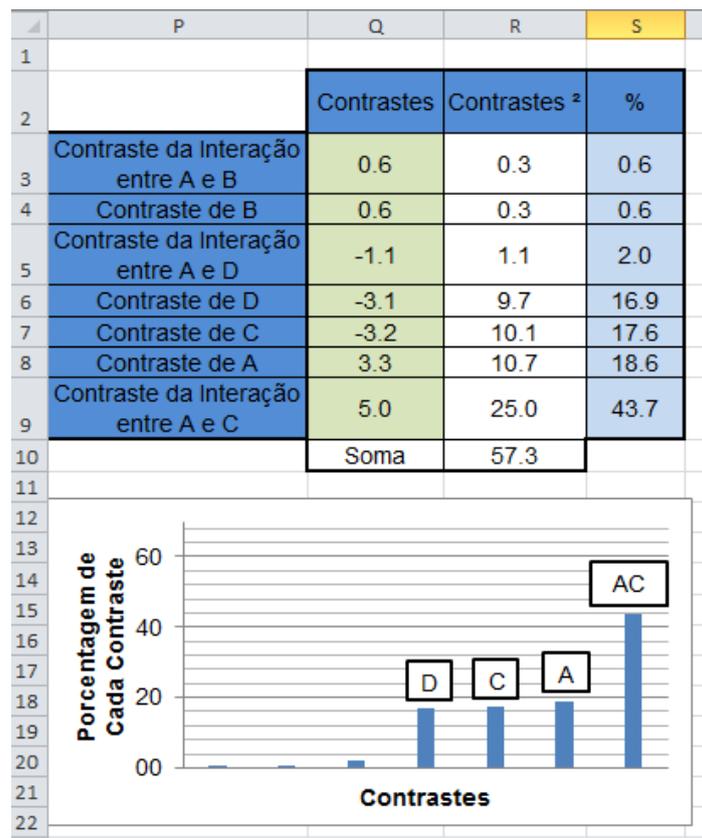


Figura A4. Representação gráfica dos contrastes por meio do cálculo da porcentagem relativa ao quadrado dos contrastes.

Referências

1. Miller, J. N.; Miller, J. C. *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry* 6ª Ed., Pearson, England, 2010.
2. Teófilo, R. F.; Ferreira, M. M. C. *Quím. Nova* **2006**, 29, 338.
3. Pereira-Filho, E. R. *Planejamento fatorial em química: maximizando a obtenção de resultados*, Editora Edufscar, São Carlos, 2015.
4. 'Barros Neto, B.; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E. *Planejamento e otimização de experimentos*, Editora Campinas, Unicamp, 1996' apud Pereira-Filho, E. R. *Planejamento fatorial em química: maximizando a obtenção de resultados*, Editora Edufscar, São Carlos, 2015.
5. Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. *Fundamentos de Química Analítica* 8ª Ed., Thomson, 2007.

A.5. Sistema de Adsorção de Piridina

O processo de adsorção foi efetuado no sistema ilustrado na Figura A5, conforme literatura.^{1,2} As amostras foram introduzidas em panelinhas de alumínio dentro de um barquinho de porcelana, que, em seguida, foi inserido dentro do forno tubular. O sistema ficou sob fluxo constante de gás N_2 (duas bolhas por segundo) que, antes de entrar no sistema, passou por um material dessecante (“drierite”) para retirada de água residual no gás. As amostras passaram primeiramente por um período de ativação a $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h (para retirada a água do material). O sistema foi então resfriado para $150\text{ }^\circ\text{C}$, temperatura na qual se iniciou a passagem de piridina gasosa pela amostra (também por 1 h). Por fim, ainda a $150\text{ }^\circ\text{C}$, deixou-se passar apenas o gás N_2 por 1 h para remover moléculas de piridina adsorvidas fisicamente.

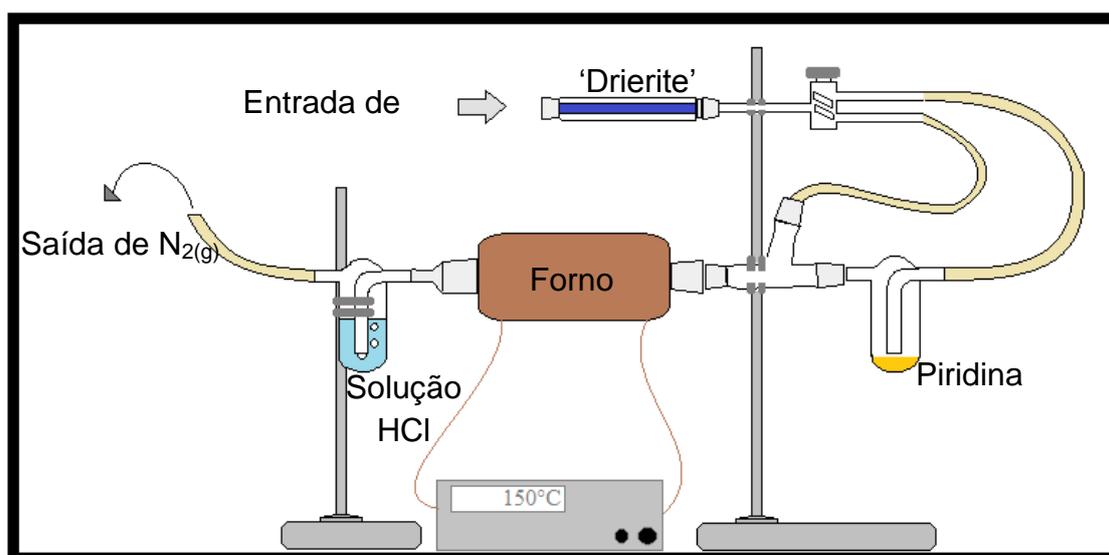


Figura A5. Ilustração do sistema de adsorção de piridina gasosa.^{1,2}

Referências

1. Müller, J. M. *Dissertação de mestrado*, Universidade de Brasília, Brasília, 2013.
2. Macedo, J. L. *Dissertação de Mestrado*, Universidade de Brasília, Brasil, 2003.

A.6. Difratogramas da Metodologia 1

Os difratogramas das zeólitas desaluminizadas podem ser visualizados nas Figuras A6, A7, A8, A9 e A10. Análises preliminares foram realizadas com diversos cuidados para evitar ao máximo a interferência de erros nas análises:

- as amostras foram preparadas em porta amostra de Al que serviu como padrão para normalização da intensidade dos picos do difratograma (usando o pico em $44,7^\circ$);
- O empacotamento da amostra foi feito sempre por uma única pessoa, seguindo a mesma técnica;
- o porta-amostra foi colocado na mesa central do goniômetro sempre na mesma posição;
- as análises de todos os materiais foram realizadas 3 vezes (a mesma amostra com o mesmo empacotamento e sem mexer na posição do porta amostra, de forma a identificar o erro associado a oscilações no equipamento).

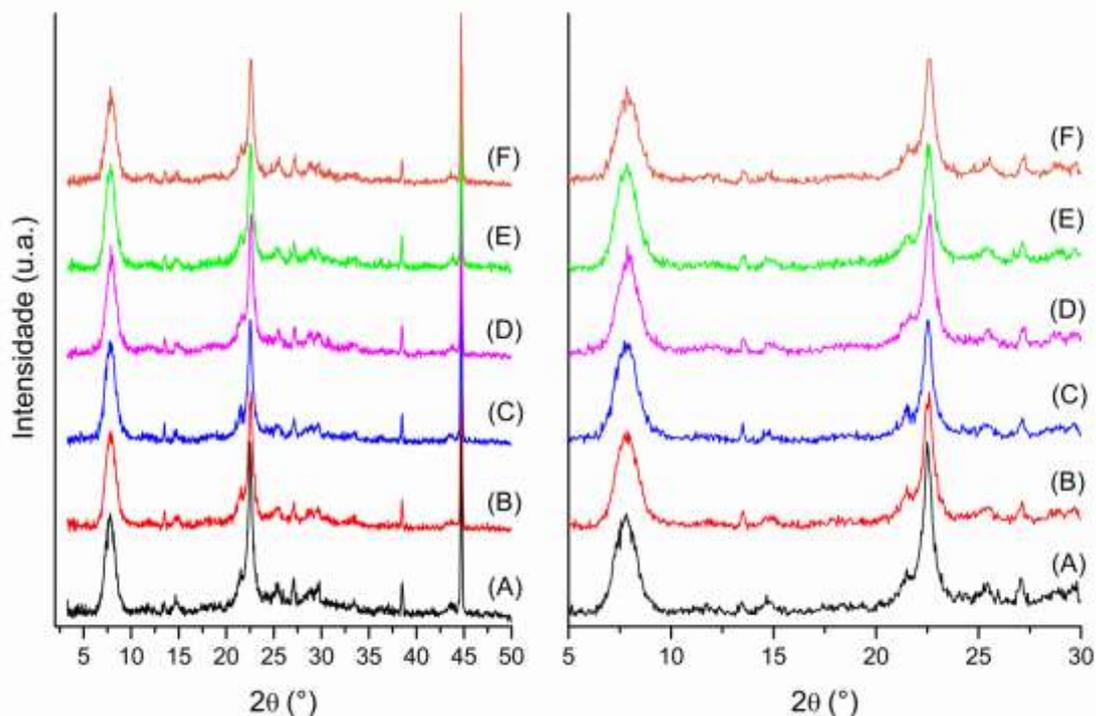


Figura A6. Difratogramas das amostras (A) NH₄B, (B) HB, (C) HB(5), (D) HB(10), (E) HB(15) e (F) HB(20). Na esquerda, o gráfico com a escala completa da corrida da análise, e na direita, gráfico com escala expandida à região de interesse.

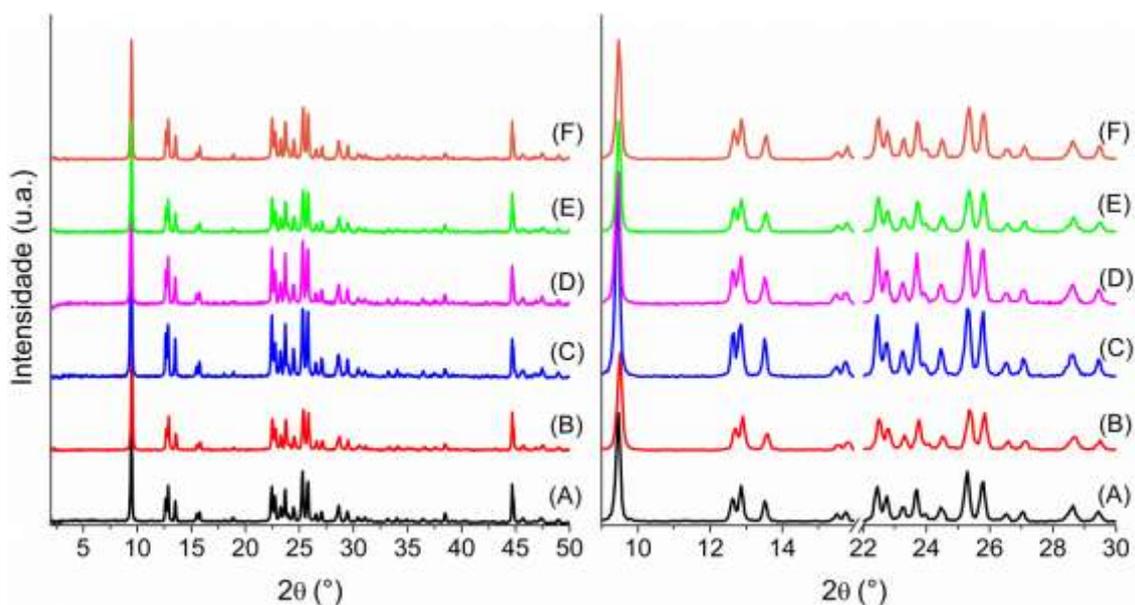


Figura A7. Difratogramas das amostras (A) NH₄F, (B) HF, (C) HF(5), (D) HF(10), (E) HF(15) e (F) HF(20). Na esquerda, o gráfico com a escala completa da corrida da análise, e na direita, gráfico com escala expandida à região de interesse.

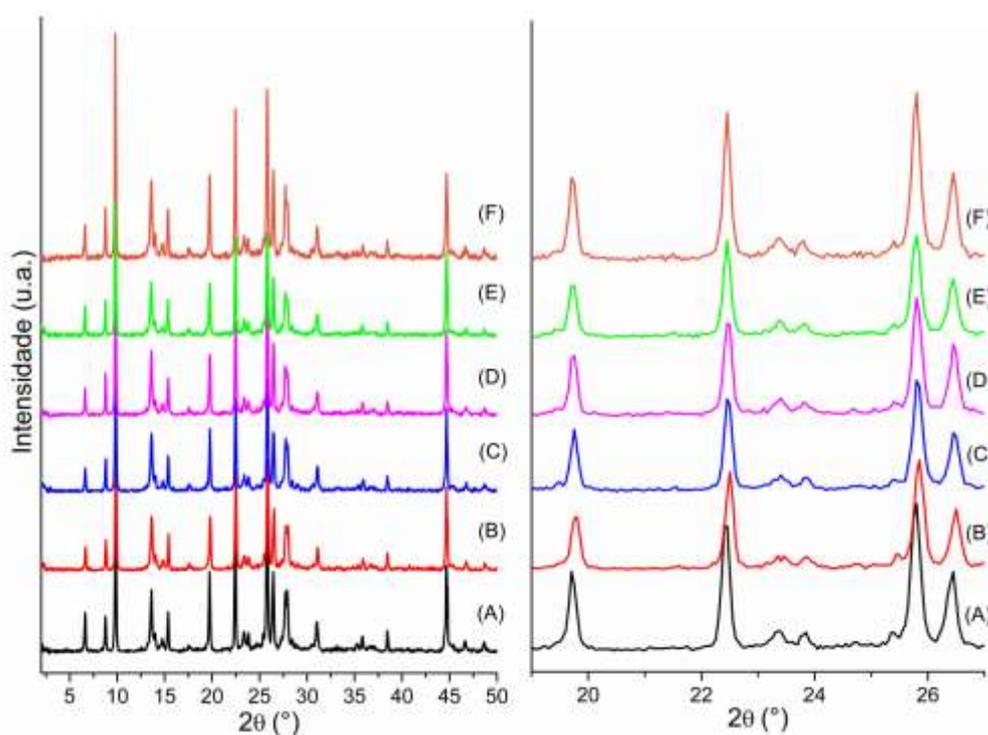


Figura A8. Difratogramas das amostras (A) NH₄M, (B) HM, (C) HM(5), (D) HM(10), (E) HM(15) e (F) HM(20). Na esquerda, o gráfico com a escala completa da corrida da análise, e na direita, gráfico com escala expandida à região de interesse.

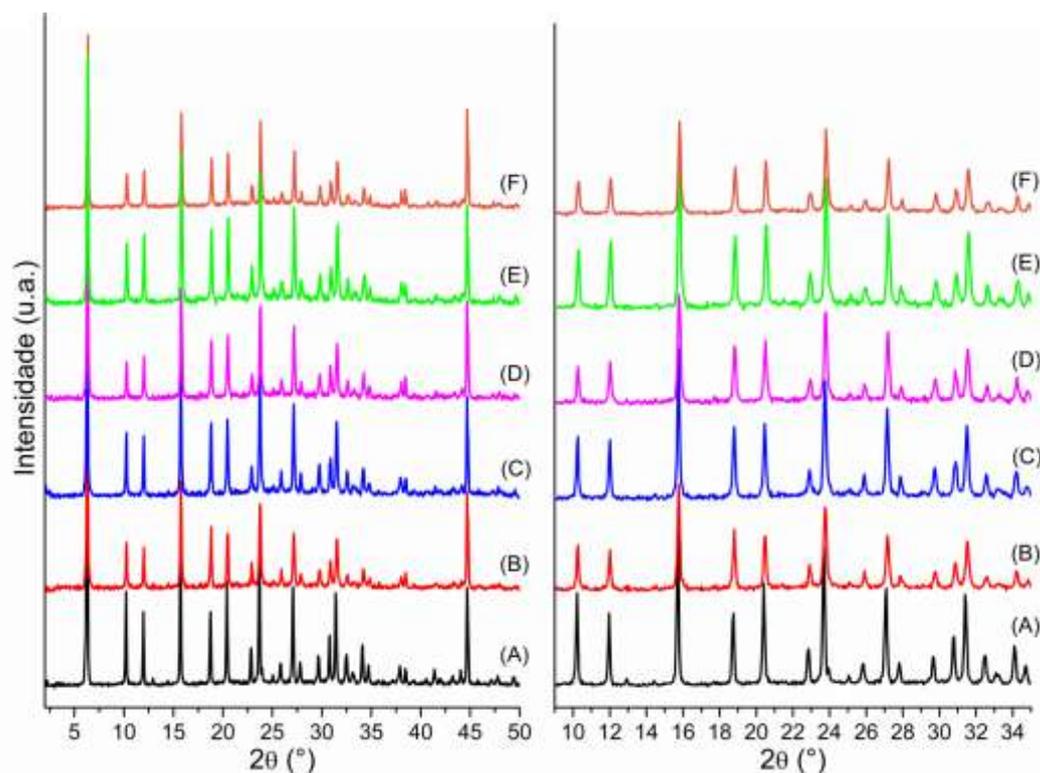


Figura A9. Difratoigramas das amostras (A) NH_4Y , (B) HY, (C) HY(5), (D) HY(10), (E) HY(15) e (F) HY(20). Na esquerda, o gráfico com a escala completa da corrida da análise, e na direita, gráfico com escala expandida à região de interesse.

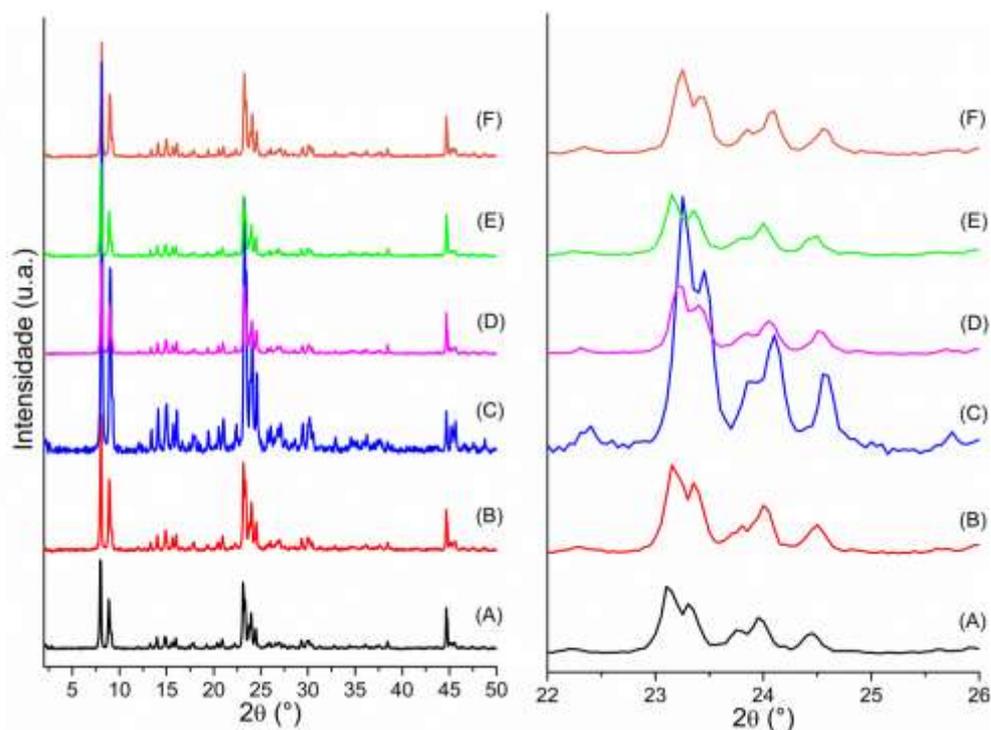


Figura A10. Difratoigramas das amostras (A) NH_4Z , (B) HZ, (C) HZ(5), (D) HZ(10), (E) HZ(15) e (F) HZ(20). Na esquerda, o gráfico com a escala completa da corrida da análise, e na direita, gráfico com escala expandida à região de interesse.

Para obtenção dos valores de cristalinidade, por meio do DRX, utilizou-se o seguinte cálculo:

$$\%C = \frac{[\textit{Soma das intensidades dos picos da amostra}]}{[\textit{Soma das intensidades dos picos do padrão}]} \times 100 \quad (\text{A4})$$

%C é a cristalinidade. A soma das intensidades foi normalizada para 1 grama de amostra. O padrão para cada amostra foi a zeólita amoniacal de partida.

Os picos considerados para esse cálculo foram aqueles indicados pelos seguintes métodos:

- método de Kibby, Perrotta e Massoth¹ para a zeólita FER;
- método de Sawa, Niwa e Murakami² para a zeólita MOR;
- método ASTM (do inglês “*American Society for Testing and Materials*”) D5758³ para a zeólita ZSM-5.

Mesmo após a repetição da análise dos experimentos, a HZ(5) gerou um difratograma com intensidades bem superiores quando comparadas a todas as demais do grupo MFI, um ganho de cristalinidade não esperado em uma amostra que não possui alto grau de material amorfo em sua constituição e ainda após um processo de desaluminização. Como a análise foi repetida com a mesma amostra, na mesma posição (não foi uma triplicata verdadeira) é possível que uma não homogeneidade da mistura possa ter resultado em um pico referente ao Al metálico menos evidente. Então, quando os picos foram normalizados, todos os demais picos do difratograma aumentaram demasiadamente.

Na Figura A11, são mostrados os difratogramas das amostras ZSM-5 sem a normalização pelos picos de Al. Percebe-se que o número de *counts* dos picos principais para o cálculo de cristalinidade é semelhante nas amostras, mas o pico de referência de Al variou de forma considerável. Então, os difratogramas e os resultados de cristalinidade obtidos pelo DRX (reunidos na Figura A12) devem ser considerados com cuidado, devido a essa sensibilidade da técnica a pontos não homogêneos da mistura.

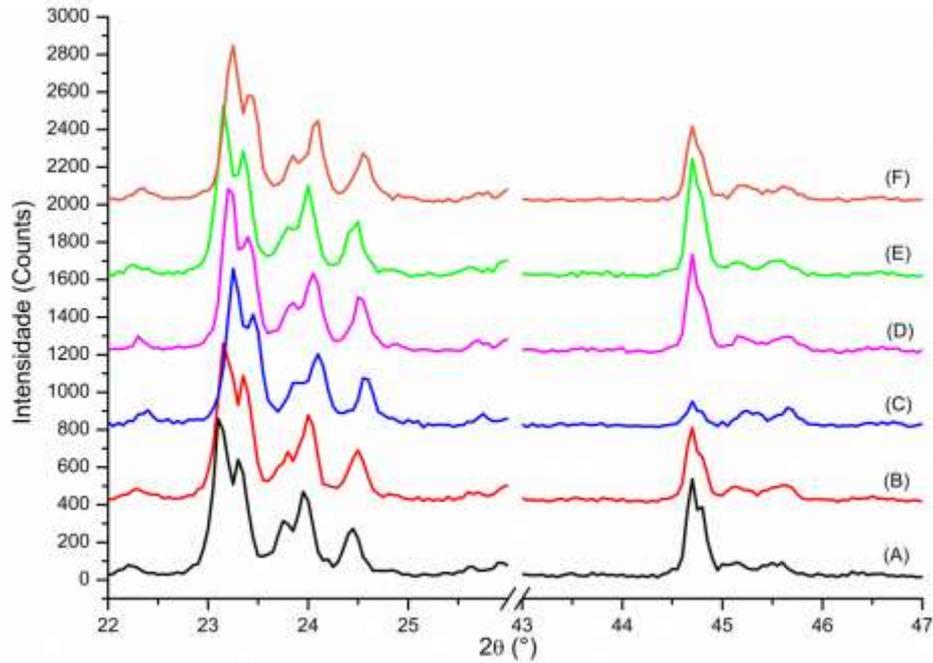


Figura A11. Difratogramas não normalizados das amostras (A) NH_4Z , (B) HZ, (C) HZ(5), (D) HZ(10) e (E) HZ(20), mostrando a região de picos (de 22 a 25°) utilizada para os cálculos de cristalinidade. O pico em 44,7° se refere ao alumínio do porta amostra.

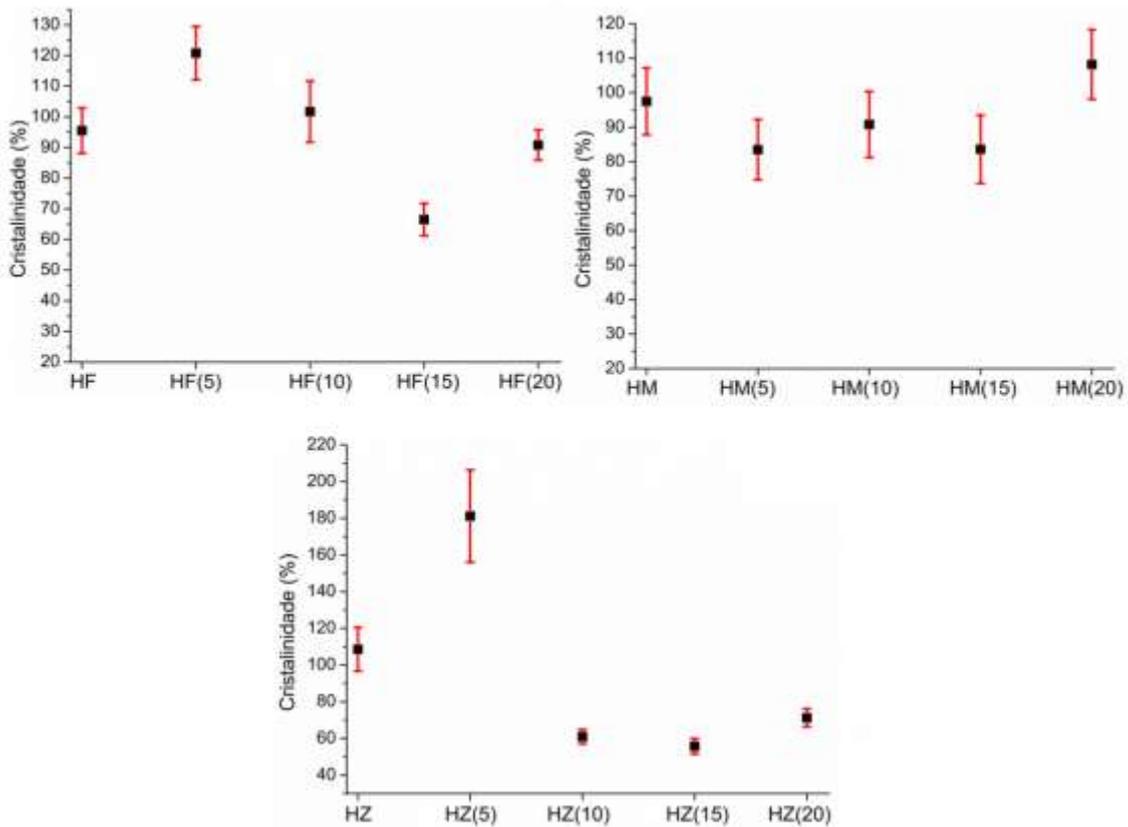


Figura A12. Resultados de cristalinidade para as zeólitas FER, MOR e ZSM-5, calculados pela integração de picos do DRX.

Referências

1. Kibby, C. L.; Perrotta, A. J.; Massoth, F. E. *J. Catal.* **1974**, 35, 256.
2. Sawa, M.; Niwa, M.; Murakami, Y. *Appl. Catal* 1989, 53,169.
3. ASTM Online. Disponível em <http://www.astm.org/>. Acessado em novembro de 2012.

A.7. Resultados Adicionais de Análise Textural (Metodologia 1)

Tabela A7. Resultados adicionais da análise textural das zeólitas *BEA, FER, MOR, Y e ZSM-5 desaluminizadas.

Amostra	$A_{\text{BET}}^{\text{a}}$ (m ² /g)	D_{μ}^{b} (nm)	D_{m}^{c} (nm)	V_{μ}^{d} (cm ³ /g)
NH ₄ B	724,5	0,35	9,1	0,18
HB	682,1	0,34	9,9	0,17
HB(5)	705,1	0,35	11,4	0,17
HB(10)	696,4	0,35	11,1	0,17
HB(15)	688,9	0,35	10,3	0,17
HB(20)	690,4	0,35	10,6	0,17
NH ₄ F	372,1	0,35	7,5	0,13
HF	424,1	0,35	7,0	0,15
HF(5)	431,4	0,35	7,0	0,15
HF(10)	422,6	0,35	7,2	0,15
HF(15)	419,3	0,35	7,1	0,14
HF(20)	418,7	0,35	7,3	0,14
NH ₄ M	428,0	0,34	12,3	0,15
HM	573,2	0,35	9,3	0,20
HM(5)	577,9	0,35	9,2	0,20
HM(10)	583,4	0,35	9,2	0,20
HM(15)	589,1	0,35	9,1	0,20
HM(20)	571,3	0,36	9,4	0,20
NH ₄ Y	996,4	0,35	5,2	0,36
HY	897,8	0,35	4,5	0,32
HY(5)	879,6	0,35	4,7	0,32
HY(10)	829,4	0,35	4,9	0,30
HY(15)	833,4	0,35	4,3	0,30
HY(20)	789,9	0,35	4,3	0,29
NH ₄ Z	485,7	0,37	5,1	0,17
HZ	491,2	0,38	4,6	0,18
HZ(5)	488,1	0,38	5,1	0,17
HZ(10)	494,0	0,38	4,9	0,18
HZ(15)	487,3	0,38	5,0	0,17
HZ(20)	490,8	0,39	4,9	0,17

^a Área superficial específica obtida pelo método BET.

^b Diâmetro médio de microporos obtido pelo método MP.

^c Diâmetro médio de mesoporos obtido pelo método BJH.

^d Volume de microporos obtido pelo método t-Plot.

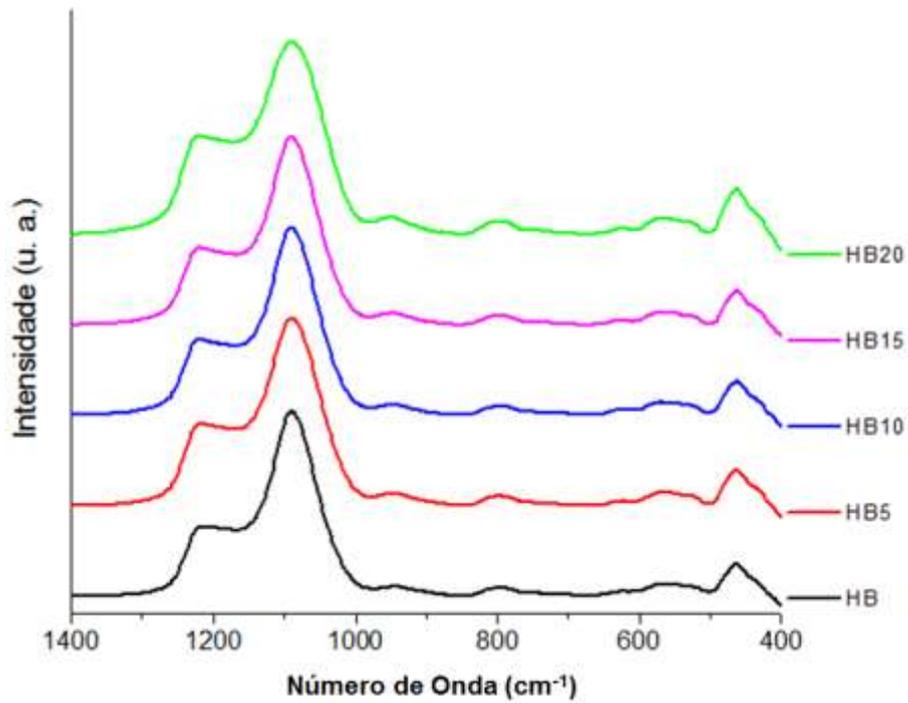
A.8. Espectros de Infravermelho das Zeólitas (Metodologia 1)

Figura A13. Infravermelho das amostras (A) HB, (B) HB5, (C) HB10, (D) HB15 e (E) HB20.

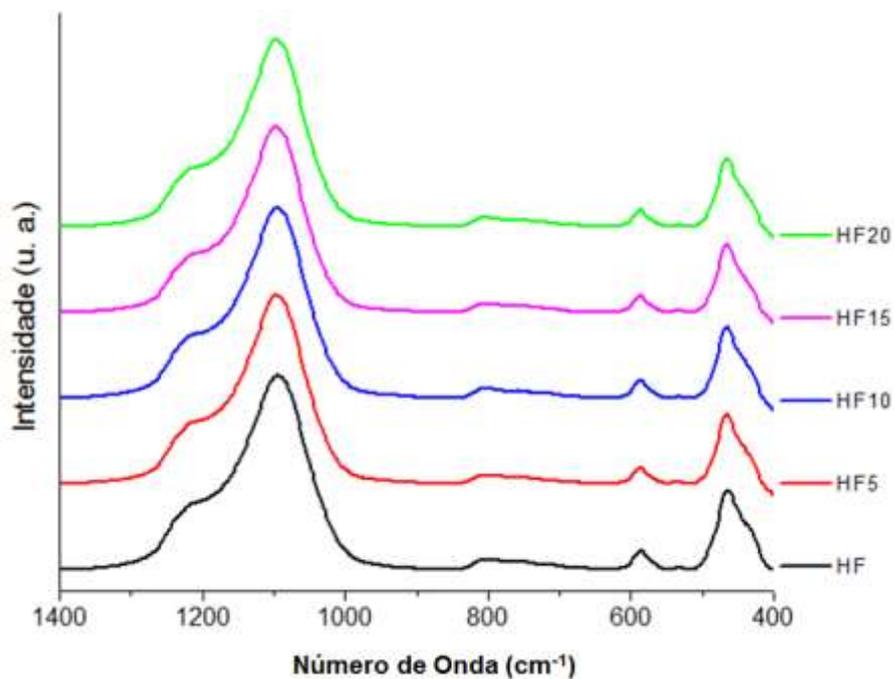


Figura A14. Infravermelho das amostras (A) HF, (B) HF5, (C) HF10, (D) HF15 e (E) HF20.

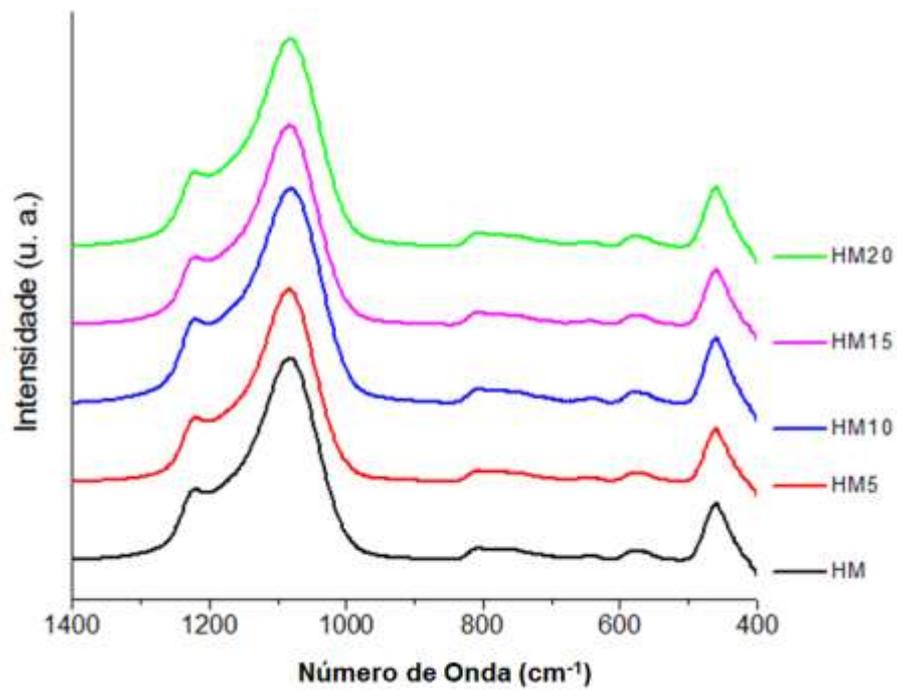


Figura A15. Infravermelho das amostras (A) HM, (B) HM5, (C) HM10, (D) HM15 e (E) HM20.

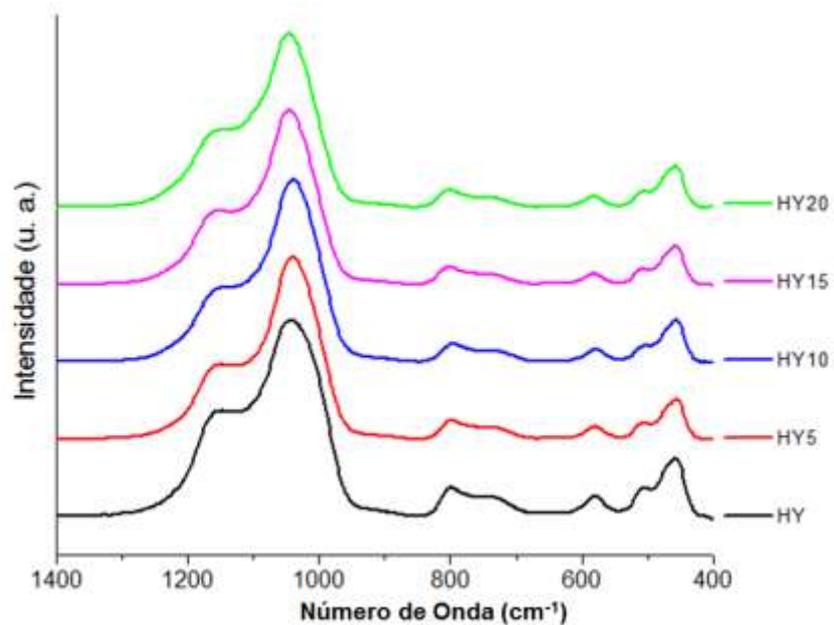


Figura A16. Infravermelho das amostras (A) HY, (B) HY5, (C) HY10, (D) HY15 e (E) HY20.

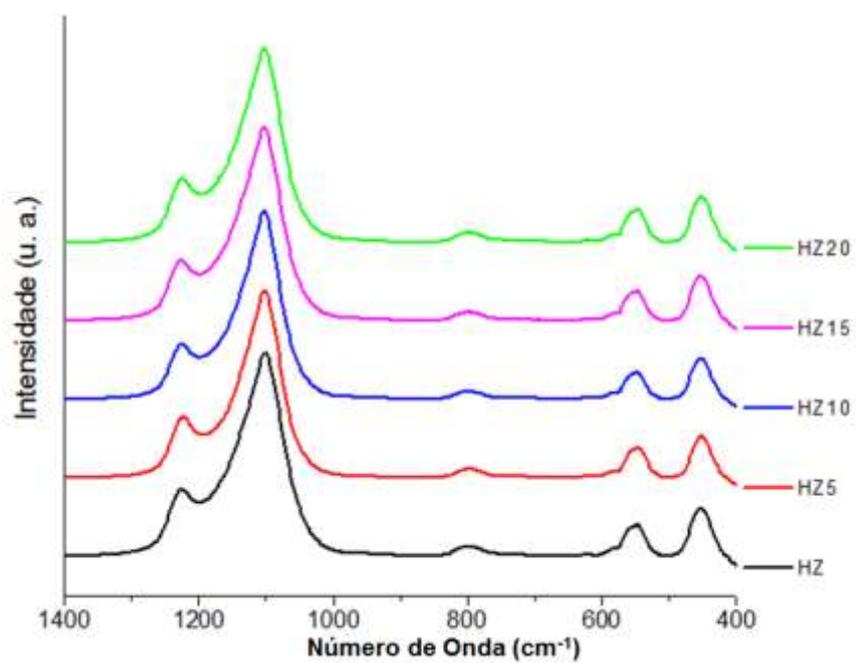


Figura A17. Infravermelho das amostras (A) HZ, (B) HZ5, (C) HZ10, (D) HZ15 e (E) HZ20.

Tabela A8. Números de onda (em cm^{-1}) das principais bandas estruturais sensíveis à estrutura das zeólitas.

Amostras	ν_1^a	ν_2^b	ν_3^c
HB	1217	802	562
HB5	1218	798	570
HB10	1220	797	571
HB15	1220	798	557
HB20	1221	797	573
HF	n. d. ^d	808	586
HF5	n. d.	800	588
HF10	n. d.	803	587
HF15	n. d.	799	587
HF20	n. d.	807	587
HM	1221	809	584
HM5	1220	808	583
HM10	1221	807	582
HM15	1221	809	584
HM20	1221	808	582
HY	n. d.	799	581
HY5	n. d.	799	581
HY10	n. d.	797	579
HY15	n. d.	803	582
HY20	n. d.	802	583
HZ	1226	799	547
HZ5	1224	798	546
HZ10	1225	798	548
HZ15	1226	800	548
HZ20	1225	798	547

^a Estiramento assimétrico.¹^b Estiramento simétrico.¹^c Vibração de anéis.¹^d Não detectado. Banda muito larga

Referências

1. Giannetto, G. *Zeólitas: características, propiedades y aplicaciones industriales*, Editorial Innovación Tecnológica, Caracas, 1990.