



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Estudos sobre a influência da hierarquização da zeólita \*BEA suportada com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  em reações de desidratação do etanol e do 1-propanol.**

Deborah da Silva Valadares

Tese de Doutorado

Brasília  
Dezembro de 2024

Deborah da Silva Valadares

Estudos sobre a influência da hierarquização da zeólita \*BEA suportada com Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em reações de desidratação do etanol e do 1-propanol.

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade de Brasília, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Química.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sílvia Cláudia Loureiro Dias

**Brasília**

**2024**

"The hardest part of ending is  
starting again."

---

*Linkin Park, Waiting for the End, A*

*Thousand Suns, 2010*

# Agradecimentos

Agradeço, em primeiro lugar, ao meu marido Moises, que esteve ao meu lado desde o início da graduação, oferecendo sempre apoio, suporte e amor. Obrigada por todo o carinho, paciência e sabedoria que você compartilhou comigo ao longo dessa jornada!

À minha irmã, Denise, por ser tão carinhosa e amiga em todos os momentos em que precisei de um abraço.

Aos meus pais, João e Ana Paula, pelo incentivo aos estudos durante minha infância, o que, sem dúvida, fez toda a diferença na minha trajetória.

Aos meus gatinhos, Bily e Mia, que sempre me aqueceram com suas brincadeiras e alegria nos dias mais difíceis.

À minha querida orientadora, Silvia Dias, e ao professor José Dias, por serem minhas maiores referências no campo da química e da pesquisa. Vocês são incríveis e representam um dos maiores tesouros que pude encontrar na vida. Sem vocês, eu não teria chegado até aqui.

Aos amigos que ganhei trabalhando no Laboratório de Catálise da UnB: Juliene, Giovanna, Carol, Guilherme, Ana Livia, Willian, Gabriel, Mateus, André, Maria Clara, Pablo, João Pedro e a todos os demais que me ajudaram e proporcionaram bons momentos ao longo desses anos.

Aos queridos amigos de profissão do Cenel: Robson, Laís, Társila, Ludmila, Carlos, Caio, Carol, Ana Beatriz, Kedyson, Áurea e todos os demais. Vocês são incríveis e me acolheram enquanto ‘chorava muitas pitangas’ sobre a conciliação entre esse trabalho e o ensino de química.

À minha querida amiga de vida, Lorena, que sempre foi uma inspiração como pessoa ao longo de tantos anos de amizade. Obrigada por sempre estar comigo e por tanto amor!

Às mulheres membros da banca, que gentilmente aceitaram fazer parte da avaliação deste trabalho e contribuir com sugestões de melhorias.

E a todos os demais que me ajudaram, direta ou indiretamente, na execução deste projeto.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil - (CAPES) - Código de Financiamento 001.

## Resumo

Este estudo investigou a hierarquização da zeólita \*BEA por duas abordagens distintas: dupla remoção de alumínio com hexafluorsilicato de amônio (2x-HFSA) e solução de hidróxido de sódio 0,2 M seguida de ácido clorídrico 0,5 M (NaOH-HCl). Além disso, foi realizada a impregnação de pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) em diferentes porcentagens mássicas (5%, 10%, 15% e 20%) nos materiais hierarquizados. Posteriormente, as zeólitas modificadas foram utilizadas como catalisadores na desidratação de etanol (a 230 °C e 250 °C) e 1-propanol (a 230 °C). Métodos de aprendizado de máquina, Floresta Aleatória e *Gradient Boosting*, foram empregados para identificar a influência das condições experimentais nos resultados das reações de desidratação. As metodologias de hierarquização geraram mesoporos e reduziram os microporos das zeólitas. O tratamento com NaOH-HCl resultou em maior conversão dos álcoois em comparação ao tratamento 2x-HFSA. Percentuais mais elevados de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e temperaturas reacionais mais altas aumentaram a seletividade para éteres. Por outro lado, o tratamento NaOH-HCl elevou a seletividade para etileno e reduziu a seletividade para propeno.

**Palavras-chave:** zeólita \*BEA, hierarquização, desidratação de álcoois.

## Abstract

This study investigated the hierarchical structuring of \*BEA zeolite using two distinct approaches: double aluminum removal with ammonium hexafluorosilicate (2x-HFSA) and a solution of 0.2 M sodium hydroxide followed by 0.5 M hydrochloric acid (NaOH-HCl). Additionally, niobium pentoxide ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) was impregnated at different mass percentages (5%, 10%, 15%, and 20%) on the hierarchized materials. Subsequently, the modified zeolites were used as catalysts in the dehydration of ethanol (at 230 °C and 250 °C) and 1-propanol (at 230 °C). Machine learning methods, Random Forest and Gradient Boosting, were employed to identify the influence of the experimental conditions on the dehydration reaction outcomes. The hierarchization methods generated mesopores and reduced the micropores in the zeolites. The NaOH-HCl treatment resulted in higher alcohol conversion compared to the 2x-HFSA treatment. Higher percentages of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  and reaction temperatures increased selectivity for ethers. On the other hand, the NaOH-HCl treatment enhanced selectivity for ethylene while reducing selectivity for propene.

**Keywords:** \*BEA zeolite, hierarchization, alcohol dehydration.

# Lista de Figuras

1.1	Estruturas de rede dos polimorfos A, B e C da zeólita *BEA.	5
1.2	Esquema de síntese de zeólita hierárquica.	7
1.3	Publicações encontradas no Science Direct ao pesquisar <i>hierarchical beta zeolite</i> em novembro de 2024.	12
1.4	Comparação entre a Entropia e a impureza de Gini.	16
1.5	Esquema do processo de aprendizado de máquinas.	18
2.1	Exemplo de transformação executada por <i>One-Hot Encoding</i> .	25
2.2	Esquema das variáveis de entrada e as variáveis alvo deste trabalho.	26
3.1	Diferenças morfológicas entre os materiais antes (a) e após as hierarquizações (b e c).	28
3.2	Padrões de DRX dos materiais submetidos ao tratamento 2x-HFSA.	29
3.3	Padrões de DRX dos catalisadores submetidos ao tratamento NaOH-HCl.	30
3.4	Cristalinidade relativa dos materiais.	31
3.5	Tamanho médio dos cristálitos da zeólita *BEA tratada pelo método 2x-HFSA.	32
3.6	Tamanho médio dos cristálitos da zeólita *BEA tratada pelo método NaOH-HCl.	32
3.7	Espectros no infravermelho dos catalisadores submetidos ao tratamento 2x-HFSA.	34
3.8	Espectros no infravermelho dos catalisadores submetidos ao tratamento NaOH-HCl.	34
3.9	Espectros no infravermelho dos catalisadores submetidos ao tratamento 2x-HFSA.	35
3.10	Espectros no infravermelho dos catalisadores submetidos ao tratamento NaOH-HCl.	36
3.11	RMN $^{27}\text{Al}$ Nb-HFSA.	39
3.12	RMN $^{27}\text{Al}$ Nb-NaOH.	40
3.13	Sítios T da zeólita H-*BEA. Reprodução.	43
3.14	RMN $^{29}\text{Si}$ Nb-HFSA.	44
3.15	RMN $^{29}\text{Si}$ Nb-NaOH.	44
3.16	Espectros no infravermelho dos materiais submetidos ao tratamento 2x-HFSA após adsorção gasosa de piridina.	46

3.17 Espectros no infravermelho dos materiais submetidos ao tratamento NaOH-HCl após adsorção gasosa de piridina. . . . .	47
3.18 Resultados da reação de desidratação do etanol a 230 °C. . . . .	49
3.19 Resultados da reação de desidratação do etanol a 250 °C. . . . .	51
3.20 Resultados da reação de desidratação do 1-propanol a 230 °C. . . . .	53
3.21 Importância das variáveis na conversão do etanol e do propanol. . . . .	54
3.22 Importância das variáveis na seletividade para etileno, DEE e propeno. . . . .	55
3.23 Correlação entre o tratamento empregado com o teor de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e a temperatura da reação na conversão do etanol. . . . .	57
3.24 Correlação entre o teor de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e a temperatura da reação na seletividade do etileno. . . . .	58
3.25 Correlação entre o teor de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e a temperatura da reação na seletividade do DEE. . . . .	59
3.26 Correlação entre o teor de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> na conversão do 1-propanol e na seletividade do propeno. . . . .	61
.1 Isotermas dos materiais tratados com HFSA. . . . .	77
.2 Isotermas dos materiais tratados com NaOH-HCl. . . . .	78
.3 <sup>27</sup> Al RMN dos materiais tratados com HFSA. . . . .	79
.4 <sup>27</sup> Al RMN dos materiais tratados com NaOH-HCl. . . . .	80
.5 <sup>29</sup> Si RMN dos materiais tratados com HFSA. . . . .	81
.6 <sup>29</sup> Si RMN dos materiais tratados com NaOH-HCl. . . . .	82
.7 Branco de etanol e de éter - 230 °C. . . . .	83
.8 Cromatogramas - Desidratação do etanol a 230 °C - Tratamento com HFSA (Parte 1). . . . .	84
.9 Cromatogramas - Desidratação do etanol a 230 °C - Tratamento com HFSA (Parte 2). . . . .	85
.10 Cromatogramas - Desidratação do etanol a 230 °C - Tratamento com NaOH-HCl (Parte 1). . . . .	86
.11 Cromatogramas - Desidratação do etanol a 230 °C - Tratamento com NaOH-HCl (Parte 2). . . . .	87
.12 Branco de propanol - 230 °C. . . . .	88
.13 Cromatogramas - Desidratação do propanol a 230 °C - Tratamento com HFSA (Parte 1). . . . .	89



.14 Cromatogramas - Desidratação do propanol a 230 °C - Tratamento com HFSA (Parte 2).	90
.15 Cromatogramas - Desidratação do propanol a 230 °C - Tratamento com NaOH-HCl (Parte 1).	91
.16 Cromatogramas - Desidratação do propanol a 230 °C - Tratamento com NaOH-HCl (Parte 2).	92
.17 Cromatogramas - Desidratação do etanol a 250 °C - Tratamento com HFSA (Parte 1).	93
.18 Cromatogramas - Desidratação do etanol a 250 °C - Tratamento com HFSA (Parte 2).	94
.19 Cromatogramas - Desidratação do etanol a 250 °C - Tratamento com NaOH-HCl (Parte 1).	95
.20 Cromatogramas - Desidratação do etanol a 250 °C - Tratamento com NaOH-HCl (Parte 2).	96

# Lista de Tabelas

2.1	Nomenclatura e descrição dos materiais zeolíticos preparados.	21
2.2	Parâmetros experimentais para desidratações a 250 °C e 230 °C.	24
3.1	Razão Silica/Alumina dos materiais antes e após as modificações.	33
3.2	Propriedades texturais dos materiais zeolíticos. $S_{\text{BET}}$ : área superficial específica, obtida por BET; $S_{\text{EXT}}$ : área superficial externa, obtida por t-plot; $S_{\text{Micro}}$ : área da superfície microporosa, obtida por t-plot; $S_{\text{Meso}}$ : área da superfície mesoporosa, obtida por BJH; $V_{\text{Micro}}$ : volume microporoso, obtido por t-plot; $D_{\text{MedPor}}$ : diâmetro médio dos poros, obtido por BJH; $VT_{\text{Poros}}$ : volume total de poros, obtido por single point adsorption.	38
3.3	Percentual das áreas correspondentes às espécies de alumínio tetraédrica (Al-Td) e octaédrica (Al-Oh), obtidas por $^{27}\text{Al}$ RMN-MAS.	41
3.4	Percentual das áreas correspondentes aos sítios $Q^3$ e $Q^4$ , obtidas por $^{29}\text{Si}$ RMN-MAS.	45
3.5	Razão Brønsted/Lewis dos materiais antes e após as modificações.	47

# Lista de símbolos e abreviaturas

**AlO<sub>4</sub>** Tetraedro de alumínio

**BET** Brunauer-Emmett-Teller

**BJH** Barrett-Joyner-Halenda

**DEE** Dietil éter

**DRX** Difração de raios X

**EFAI** Alumínio extra-rede

**FRX** Fluorescência de raios X com energia dispersiva

**FT-IR** Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

**GB** Gradient boosting

**HFSA** Hexafluorsilicato de amônia

**HMF** 5-hidroximetilfurfural

**IG** Ganho de informação (do inglês, *Information Gain*)

**MEV** Microscopia eletrônica de varredura

**Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>** Pentóxido de Nióbio

**SHAP** SHapley Additive exPlanations

**SiO<sub>4</sub>** Tetraedro de silício

**\*BEA** Zeólita polimórfica \*BEA

**WHSV** Velocidade espacial horária mássica

# Sumário

<b>Resumo</b>	iv
<b>Introdução e objetivos</b>	1
<b>1 Revisão da literatura</b>	3
1.1 Zeólitas	3
1.2 Zeólita *BEA	4
1.3 Hierarquização de zeólitas	5
1.4 Métodos <i>in situ</i>	7
1.4.1 Métodos com template	7
1.4.2 Métodos sem template	8
1.5 Métodos pós-síntese	9
1.5.1 Recristalização	9
1.5.2 Delaminação	9
1.5.3 Desmetalização	10
1.6 Produção de zeólita *BEA hierárquica e aplicações	11
1.7 Relevância de variáveis com aprendizado de máquinas	13
<b>2 Metodologia</b>	20
2.1 Desaluminização em estado sólido	20
2.2 Tratamento ácido-base	20
2.3 Impregnação aquosa com Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	20
2.4 Caracterização dos materiais	21
2.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	21
2.4.2 Difração de raios X (DRX)	21
2.4.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)	22
2.4.4 Análises de porosidade e área superficial	22
2.4.5 Fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX)	22
2.4.6 Ressonância magnética nuclear no estado sólido com rotação no ângulo mágico de <sup>27</sup> Al e <sup>29</sup> Si	23
2.4.7 Adsorção gasosa de piridina	23
2.5 Reações de desidratação	23
2.6 Análise da importância das variáveis	24

<b>3 Resultados e discussão</b>	<b>27</b>
3.1 Caracterização dos materiais	27
3.1.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	27
3.1.2 Difração de raios-X (DRX)	29
3.1.3 Fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX)	33
3.1.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)	33
3.1.5 Análise da área superficial e da porosidade	36
3.1.6 Ressonância magnética nuclear no estado sólido com rotação no ângulo mágico (RMN-MAS) de $^{27}\text{Al}$ e $^{29}\text{Si}$	39
3.1.7 Adsorção gasosa de piridina	46
3.2 Reações de desidratação	48
3.3 Importância das variáveis	54
<b>Conclusões e perspectivas</b>	<b>62</b>
<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>64</b>
<b>Apêndice Apêndice</b>	<b>77</b>

# Introdução e objetivos

O ano de 2023 foi marcado por recordes de produção e consumo, impulsionados pelo retorno da maioria dos mercados que haviam interrompido suas atividades devido à COVID-19. O consumo de petróleo bruto, por exemplo, ultrapassou pela primeira vez na história a marca de 100 milhões de barris por dia. O uso de gasolina, diesel e querosene de aviação também retornou aos níveis de 2019 [1]. Devido à alta demanda atual, as refinarias têm buscado maximizar a produção de produtos químicos e minimizar o consumo de energia. Para isso, diversas modernizações vêm sendo implementadas na indústria de refino de petróleo, especialmente na China e no Oriente Médio. Zeólitas, como USY e ZSM-5, são amplamente utilizadas em aplicações de craqueamento catalítico, o que torna os estudos voltados para alta performance e seletividade desses materiais de grande interesse industrial [2].

Devido às limitações na aplicação de zeólitas na conversão de moléculas volumosas, esforços significativos têm sido direcionados ao desenvolvimento de materiais zeolíticos com estruturas hierárquicas de poros. Esses materiais combinam as propriedades intrínsecas das zeólitas com a facilidade de difusão proporcionada pela mesoporosidade. Apesar de sua eficácia, o tempo de vida do catalisador pode ser reduzido pelo acúmulo de coque nos sítios ativos. Assim, outras modificações também podem melhorar o desempenho [3], como a ancoragem de óxidos metálicos em zeólitas, que pode introduzir novos sítios cataliticamente ativos ao material [4].

O pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), além de ser aplicado em sensores de gás e microeletrônicos, apresenta propriedades catalíticas em diversas reações, incluindo redução de poluição, oxidação seletiva, conversão de hidrocarbonetos, hidrogenação e hidrotreatamento, hidrogenação de monóxido de carbono, desidratação, hidratação e polimerização [5]. Segundo relatório do Ministério de Minas e Energia de março de 2024, o Brasil possui 95% das reservas conhecidas de nióbio e contribui com aproximadamente 90% da produção global. Assim, o desenvolvimento de tecnologias baseadas nesse metal é economicamente vantajoso, especialmente quando envolvem a produção de energia renovável [6].

Diante desse cenário, o objetivo principal deste trabalho é preparar a zeólita BEA com estrutura hierárquica de poros utilizando duas metodologias pós-síntese: tratamento duplo com hexafluorsilicato de amônio em estado sólido (2x-HFSA) e tratamento com hidróxido de sódio seguido por ácido clorídrico (NaOH-HCl). A zeólita BEA hierarquicamente estruturada obtida por ambas as metodologias é impregnada com pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), visando a introdução de sítios ácidos cataliticamente ativos para aplicação em

reações de desidratação de álcoois.

Para avaliar a estrutura dos materiais modificados (objetivos específicos), são empregadas as seguintes técnicas: microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), espectroscopia no infravermelho (FT-IR), análise de poros e área superficial, ressonância magnética nuclear em estado sólido com rotação no ângulo mágico (RMN-MAS) de  $^{27}\text{Al}$  e  $^{29}\text{Si}$ , além da adsorção gasosa de piridina seguida de análise por FT-IR. Posteriormente, os materiais são avaliados cataliticamente em duas reações: desidratação do etanol (a 230 °C e 250 °C) e do 1-propanol (a 230 °C). Além disso, é desenvolvido um algoritmo utilizando duas técnicas de aprendizado de máquina (Floresta Aleatória e Gradient Boosting) para avaliar o impacto de cada um dos tratamentos, do teor de óxido suportado e da temperatura de reação na conversão dos álcoois e na seletividade dos produtos obtidos. A importância das variáveis é determinada percentualmente por meio do método *SHAP*.

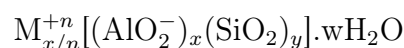
# Capítulo 1

## Revisão da literatura

### 1.1 Zeólitas

Desde seus primeiros relatos na literatura, datados do ano de 1756, as zeólitas são alvo de pesquisa em diversas áreas da ciência. Após identificarem sua capacidade de absorver moléculas de água sem ligá-las quimicamente à rede, também verificaram que, se desidratadas, poderiam absorver, posteriormente, um alto número de outras moléculas gasosas, como amônia e sulfeto de hidrogênio. Com isso, as zeólitas foram designadas como "peneiras moleculares" e aplicadas na separação de algumas moléculas como, por exemplo, isômeros de alcanos lineares [7]. Sua capacidade de fazer troca-iônica norteou a descrição de suas principais características [7, 8, 9]:

- são formadas por uma rede tridimensional que compartilha tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$ , cuja densidade<sup>1</sup> varia de 12,1 a 20,6 T/1000 Å<sup>3</sup>;
- possuem canais e/ou cavidades (conhecidos como microporos) de dimensões que variam entre 3-12 Å;
- seus tetraedros de  $\text{AlO}_4$  geram uma carga negativa na rede que é compensada por cátions localizados nos microporos, sendo eles facilmente ligados à rede ou substituídos por outros cátions de tamanho similar;
- adsorvem moléculas de água nos microporos, mas que podem ser facilmente desorvidas por meio do aumento da temperatura;
- sua razão Si/Al será sempre maior ou igual à 1 (regra de Lowenstein);
- são compostas pela seguinte fórmula química [7]



onde  $n$  é o número de cátions de compensação do Al,  $x$  e  $y$  são, respectivamente, o número de mols de Al e Si na cela unitária e  $w$  representa a quantidade de água nos espaços vazios da zeólita [8, 10].

As propriedades das zeólitas dependem de diversas características, como a estrutura da rede, o tamanho e a forma dos cristais, a acessibilidade aos canais internos, a localização e o tamanho dos cátions, a presença de materiais obstrutivos, além do ordenamento e dos

---

<sup>1</sup><http://www.iza-structure.org/databases/>.



ambientes locais dos átomos T [11]. Por isso, compreender essas propriedades é essencial, especialmente para aplicações em reações químicas.

Dada a ampla variabilidade das zeólitas, sejam elas de origem natural ou sintética<sup>2</sup>, foi desenvolvido um banco de dados contendo as principais estruturas de rede zeolíticas<sup>3</sup>, que já foram aplicadas em diferentes sistemas.

A alta concentração de sílica em suas estruturas confere às zeólitas elevada estabilidade térmica e hidrotérmica, muitas vezes superior à dos heteropoliácidos, permitindo seu uso como catalisadores em reações que operam em temperaturas elevadas. Além disso, os poros e cavidades bem definidos em suas redes estruturais possibilitam a seletividade de forma nos produtos, uma característica fundamental em diversas aplicações catalíticas.

Outro benefício significativo do uso de zeólitas em reações químicas está relacionado à redução de custos. Por permitirem a acomodação de reagentes em altas concentrações dentro de suas cavidades, diminuem a necessidade de altas pressões parciais no sistema reacional. Além disso, sua natureza não corrosiva e não tóxica contribui para processos mais seguros e sustentáveis [10].

As zeólitas sintéticas estão entre os materiais sólidos mais amplamente utilizados em atividades catalíticas que ocorrem em sítios ácidos<sup>4</sup>. Atualmente, há uma ampla gama de estudos em catálise ácida voltados para processos como reforma catalítica [12], craqueamento [13], hidrocrackeamento [14], isomerização [15], hidrodesparafinação [16], alquilação [17] e desalquilação [18].

Essa versatilidade consolidou as zeólitas como materiais de referência no refinamento de petróleo e na síntese de petroquímicos [10, 8], despertando um crescente interesse na síntese de novas zeólitas direcionadas para essas aplicações. Apesar dessa diversidade de usos, apenas cinco tipos de zeólitas são produzidos em larga escala para fins catalíticos. Conhecidas como *Big Five*, essas estruturas incluem FER, MOR, MFI, FAU e \*BEA [19].

## 1.2 Zeólita \*BEA

A zeólita \*BEA, sintetizada pela primeira vez em 1967 pela *Mobil Oil Corporation*, apresenta poros largos, alto teor de sílica e é descrita como um adsorvente de alta atividade catalítica [20]. Trata-se de um material com uma estrutura tridimensional composta por canais intersectados, microporos largos (0,55 x 0,55 nm, ao longo do plano [001], e

<sup>2</sup>Existem cerca de 40 zeólitas de ocorrência natural e mais de 200 estruturas sintéticas [10].

<sup>3</sup>Disponível em: <http://www.iza-structure.org/databases/>.

<sup>4</sup>Os sítios ativos nas zeólitas incluem os sítios ácidos de Brønsted, que doam prótons, e os sítios ácidos de Lewis, que aceitam elétrons [8].

0,66 x 0,67 nm, ao longo do plano [100] [21]), formados por anéis de 12 membros [22], e uma razão Si/Al típica entre 12 e 30 (quando sintetizada). Em 1991, foi reportado na literatura o mineral Tschenichita, que possui uma estrutura do tipo \*BEA rica em alumínio, com razão Si/Al = 3,3. Essa razão ampliou a possibilidade de preparar materiais com maior teor de alumínio, utilizando reagentes e condições de síntese mais flexíveis [23, 24, 25, 19]. A elucidação estrutural revela que essa zeólita possui intercrescimento com diversos polimorfos distintos, mas intimamente relacionados, incluindo o polimorfo-A quiral e os polimorfos B e C aquirais [20, 26]. O polimorfo C contém apenas uma unidade de repetição, ocorre em pequenas porções e é instável, enquanto o polimorfo A possui duas unidades de repetição e o polimorfo B possui três [27]. Devido ao polimorfismo, a zeólita \*BEA é identificada pelo código de três letras, precedido de um asterisco. Todos os polimorfos estão ilustrados na Figura 1.1

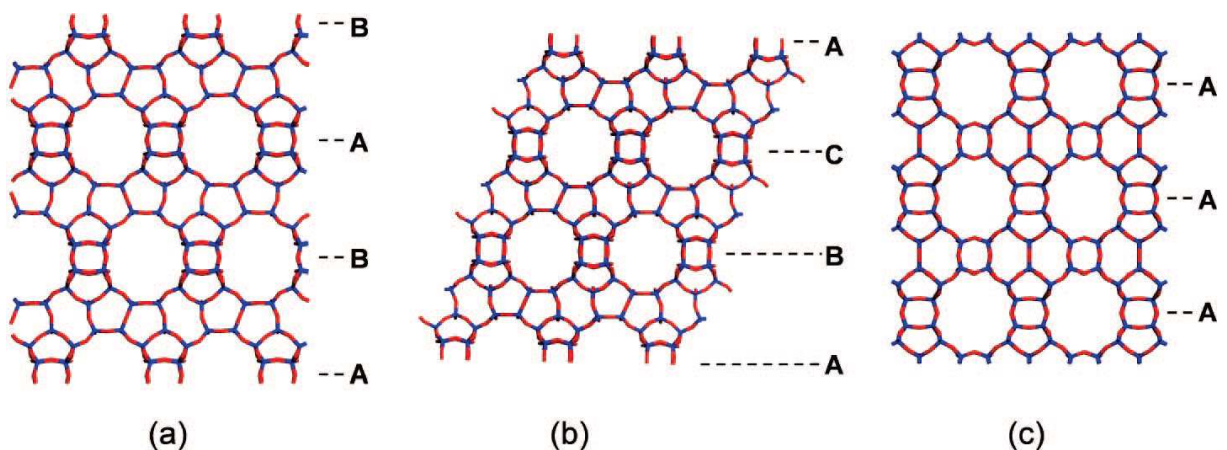


Figura 1.1: Estruturas de rede dos polimorfos A, B e C da zeólita \*BEA. Reprodução [27].

No entanto, mesmo com sua ampla aplicabilidade, zeólitas compostas exclusivamente por microporos apresentam limitações na transferência de massa, dificultando o acesso de substâncias volumosas aos sítios cataliticamente ativos. Para superar essa restrição, uma das soluções mais promissoras é a produção de zeólitas hierárquicas, que combinam microporos com a adição de meso e/ou macroporos que ampliam a acessibilidade e a eficiência catalítica [19, 9].

### 1.3 Hierarquização de zeólitas

As zeólitas hierárquicas são materiais que apresentam, no mínimo, dois tipos de poros conforme a classificação da IUPAC<sup>5</sup>. Esses poros podem ser combinados de diferentes

<sup>5</sup>De acordo com a IUPAC, os microporos possuem diâmetros inferiores a 2 nm, os mesoporos têm diâmetros entre 2 e 50 nm, e os macroporos apresentam diâmetros superiores a 50 nm [28, 29].

formas, como micro e mesoporos, micro e macroporos, ou até micro, meso e macroporos simultaneamente.

A presença de poros interconectados com diferentes tamanhos traz uma série de benefícios ao desempenho catalítico: reduz as limitações estéricas para reagentes volumosos, facilitando o acesso aos sítios catalíticos; aumenta a taxa de difusão intracristalina; diminui a desativação do catalisador devido à formação de coque; maximiza a utilização do material catalítico; e modula a seletividade, favorecendo a obtenção de produtos-alvo [30, 9].

Entretanto, a produção de zeólitas hierárquicas apresenta desafios significativos, especialmente no que se refere à manutenção da acidez e da cristalinidade da zeólita original. Esses fatores são cruciais para preservar o desempenho catalítico, tornando o desenvolvimento desses materiais um tema central nas pesquisas atuais.

Diante do crescente interesse nessa área, diversos métodos têm sido desenvolvidos para sintetizar zeólitas hierárquicas. Esses métodos podem ser classificados em dois grupos principais: "*in situ*" e "pós-síntese" [29]. No método *in situ*, a porosidade secundária é incorporada durante a síntese da zeólita, seja por meio do uso de templates ou pela alteração das condições de síntese, sem o uso de templates. Já no método pós-síntese, os poros adicionais são introduzidos através de modificações realizadas no material já sintetizado [29, 31].

A Figura 1.2 apresenta um esquema ilustrativo dos processos envolvidos na síntese de zeólitas hierárquicas, destacando as principais abordagens e suas características.

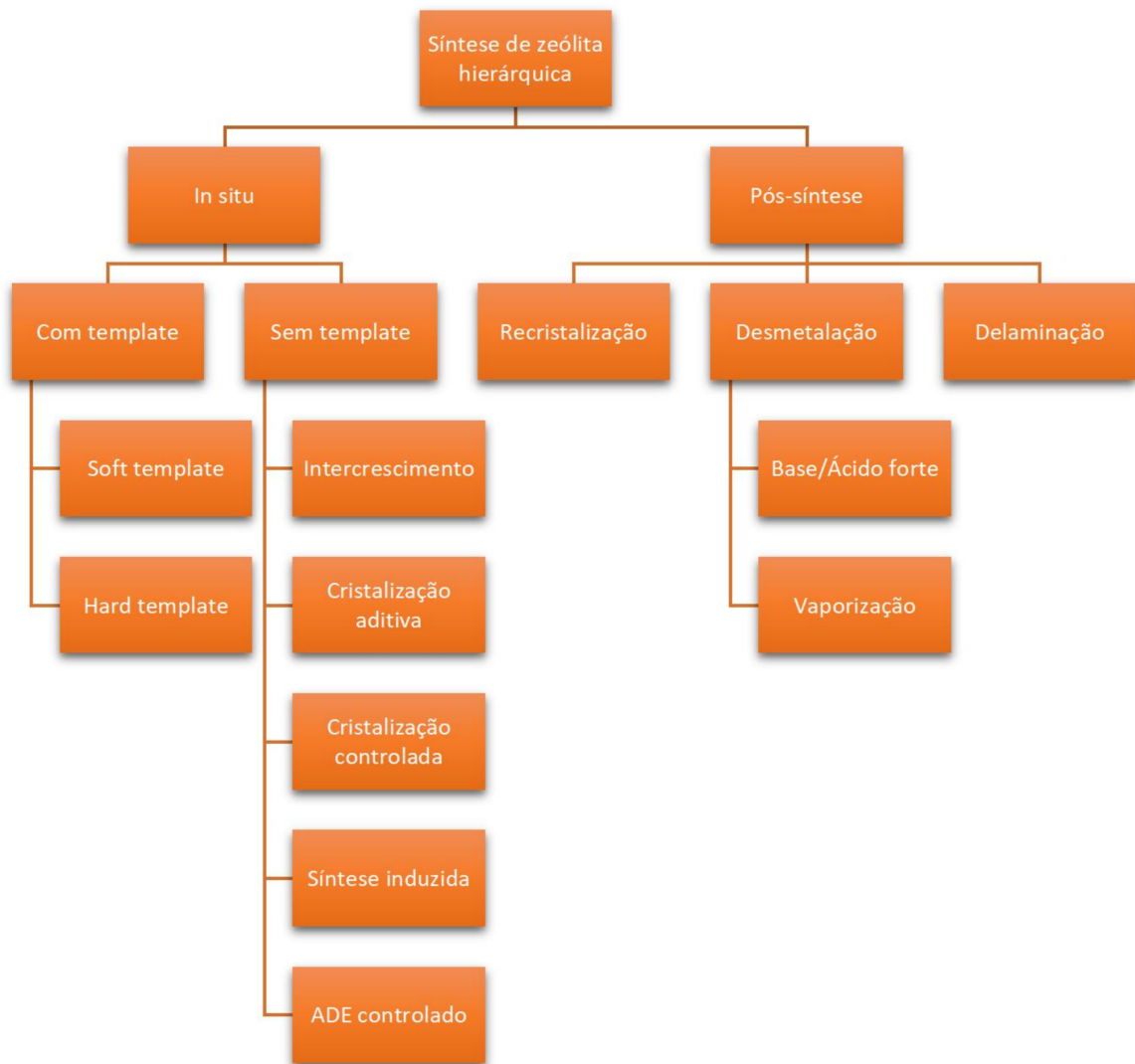


Figura 1.2: Esquema de síntese de zeólita hierárquica (ADE = agentes direcionadores de estrutura.)

## 1.4 Métodos *in situ*

### 1.4.1 Métodos com template

Em linhas gerais, a síntese de uma zeólita requer dois componentes: um template meso e/ou macroporoso, para gerar uma porosidade adicional, e um agente direcionador de estrutura, para gerar os microporos. Dependendo da estrutura do template, ele pode ser classificado como *hard template* ou *soft template* [9, 31].

Os *hard templates* são materiais sólidos, que podem ser porosos ou não porosos, e têm uma estrutura relativamente rígida, como as substâncias carbonáceas [32], os polímeros [33], alguns materiais biológicos [34] e alguns materiais inorgânicos<sup>6</sup> [9, 31, 35, 36]; são

<sup>6</sup>Como esferas de sílica mesoporosa e nanopartículas de carbonato de cálcio [31].

usados como templates de sacrifício<sup>7</sup> para adicionar a porosidade durante a cristalização da zeólita. Materiais preparados por este método apresentam alta cristalinidade, porosidade adicional uniforme e estrutura porosa adaptável [31, 37].

Soltanali e colaboradores [38] usou diferentes hard-templates de carbono nanoestruturados na síntese de zeólita \*BEA visando a conversão do metanol em olefina e verificaram o ganho de mesoporosidade, o que favoreceu maior tempo de vida útil do catalisador.

Os *soft-templates* são materiais como polímeros sililados [39], polímeros catiônicos hidrofílicos [40], organosilanos catiônicos [41] e surfactantes [42], que possuem uma flexibilidade inerente, tamanho adaptável, funcionalidade ajustável, que servem como suporte físico e podem interagir diretamente com as espécies silicadas [31].

Zhu e colaboradores [43] sintetizaram uma zeólita \*BEA mesoporosa usando um polímero catiônico comercial e obtiveram um material com maior estabilidade hidrotérmica e atividade catalítica superior a zeólitas \*BEA convencionais.

## 1.4.2 Métodos sem template

Existem vários métodos de hierarquização que não fazem uso de template: engenharia de intercrescimento [44], cristalização assistida [45], síntese induzida por semente [46], cristalização controlada [47] e um design especial para os agentes direcionadores de estrutura (ADE) [48].

No método de intercrescimento, as zeólitas hierarquizadas são preparadas principalmente por meio da ramificação de folhas zeolíticas e só pode ser aplicado se for viável o crescimento na mesma direção, em camadas finas e se suportar que as ramificações aconteçam em ângulos agudos [31, 44].

Chaikittisilp e colaboradores [44] conseguiram fazer a síntese de zeólitas hierárquicas usando o intercrescimento e obtiveram bom controle no crescimento e tamanho dos poros.

No uso de aditivo de cristalização assistida, como o próprio nome sugere, são usados aditivos (como agentes inibidores de crescimento [49], poliânions promotores de nucleação [50] e agentes modificadores de crescimento [51]) que controlam o processo de cristalização com vistas a obtenção de mesoporos bem desenvolvidos em zeólitas microporosas [31].

Machoke e colaboradores [36] utilizaram a cristalização assistida e conseguiram produzir a porosidade dentro da estrutura cristalina da rede zeolítica do tipo MFI.

A síntese de zeólitas induzida por semente e sem o uso de templates orgânicos já é realizada na síntese de vários materiais importantes [46, 52]. Nessa estratégia, primeira-

---

<sup>7</sup>A remoção do template se dá pela calcinação e/ou lixiviamento [31].

mente são sintetizadas, via método convencional e usando ADE, as sementes dos cristais da zeólita que se deseja produzir. Depois disso, uma pequena quantidade dessas sementes são adicionadas ao template orgânico livre de reagente para formar a fase zeolítica de interesse. A adição das sementes promove a nucleação e a taxa de cristalização da zeólita, além de elevar a qualidade da fase do material de interesse [31].

O processo de cristalização controlada varia de acordo com o ambiente da síntese, o que pode favorecer tanto a taxa de nucleação zeolítica quanto o crescimento dos cristais. As sínteses típicas nesse caso são os tratamentos hidrotérmicos convencionais e o processo de conversão *dry-gel* [31]. Se for empregado um tratamento hidrotérmico convencional, a abordagem sem template requer um controle rígido sobre a nucleação e o crescimento da zeólita [53]. Por outro lado, se for adotado o processo de conversão *dry-gel*, a concentração do gel da zeólita sintetizada influencia fortemente na morfologia final do produto [54].

A maioria dos ADEs usados são comuns e apresentam bons resultados. Mas a demanda por materiais zeolíticos cada vez mais específicos fomenta o desenvolvimento de novos ADE, com design especial, que atenda aos interesses dos pesquisadores [55].

## 1.5 Métodos pós-síntese

### 1.5.1 Recristalização

Na recristalização acontece primeiramente a dissolução parcial da rede zeolítica e a remoção de fragmentos, normalmente feita por meio de uma solução alcalina [56]. Em seguida, a zeólita dissolvida é recristalizada pela remontagem das espécies, formando a fase mesoporosa. O grau de dissolução é decisivo na obtenção da estrutura e das propriedades texturais do produto recristalizado [31, 21].

### 1.5.2 Delaminação

A delaminação acontece em zeólitas que estão estruturadas em camadas. Nesse caso, os meso e macroporos intercristalinos são formados após a redução nas unidades cristalinas micrométricas para nanométricas, agregando os poros resultantes. As interações entre as camadas destes materiais são relativamente fracas, mas esse processo aumenta a acessibilidade aos sítios catalíticos sem afetar sua atividade [31]. A literatura reporta o caso em que foi feita a delaminação da zeólita MCM-22 e resultou na formação da zeólita ITQ-2 bidimensional, com maior área superficial e melhor desempenho catalítico [57, 58].

### 1.5.3 Desmetalização

Na desmetalização acontece o tratamento de uma zeólita convencional, formada apenas de microporos, que remove seletivamente algum constituinte da rede zeolítica, geralmente metal ou semimetal [31]. As condições de extração variam de acordo com o que se pretende remover: vaporização ou lixiviamento ácido, que normalmente remove alumínio da rede [59, 60], lixiviamento básico ou com flúor, que remove silício [61, 62].

Usado desde meados da década de 1960, no método de vaporização, os cristais zeolíticos são tratados com vapor de água sob temperaturas superiores a 500 °C, que são capazes de elevar a mobilidade das espécies de Al e Si devido à quebra das ligações Al-O-Si [21]. Quando o Al é removido da rede, são formadas as vacâncias (também conhecidas por ninhos de hidroxila). Algumas delas podem ser preenchidas com espécies de Si livres, oriundas da parte amorfa, enquanto que outras crescem e dão origem aos mesoporos. Os átomos de Al que saíram da rede neutralizam sua carga, estabilizando os átomos de Al que permaneceram e prevenindo novas desaluminizações, apesar da quantidade de Al extraída ser limitada em um ciclo de vaporização [31, 21].

O método de lixiviamento ácido pode remover preferencialmente Al da rede e criar mesoporos dentro dos cristais zeolíticos. Sítios defeituosos são formados por meio da hidrólise das ligações Si-O-Al, formando os defeitos Si-O<sup>-</sup> e originando as espécies de alumínio extra-rede (EFAI). A efetividade dessa técnica depende da natureza da zeólita (não é tão promissora em uma zeólita com alta razão Si/Al) e do tipo de ácido escolhido. Por outro lado, não é possível exercer um controle sobre a acessibilidade dos mesoporos criados à superfície externa do material, além de causar uma queda na cristalinidade [31, 21].

A lixiviação básica trata-se de uma técnica que visa a remoção de Si da rede (des-silicação) por meio de um tratamento alcalino. Além de promissora, é adequada para uso em zeólitas com alta razão Si/Al. Com a hidrólise das ligações Si-O-Si e Si-O-Al, os mesoporos criados têm alta acessibilidade à superfície externa zeolítica, uma vez que são gerados primeiro na superfície externa ou em áreas defeituosas dentro da estrutura, o que é interessante em reações com difusão controlada [31, 21].

A lixiviação com flúor tornou-se um método usado para remoção de Si porque, antes disso, o ácido fluorídrico já era usado em reações que visavam esculpir canais ou mesmo a completa dissolução de materiais que continham Si [63]. A remoção seletiva é baseada na taxa de corrosão mais rápida nas regiões amorfas (em comparação com as regiões

crystalinas), o que promove a formação de macroporos por toda a estrutura cristalina. Resultados similares são obtidos quando se usa uma solução de  $\text{NH}_4\text{F}$  concentrada, que libera  $\text{NH}_3$  e permanece no meio a espécie  $\text{HF}_2^-$ . Apesar de não se tratar de um método seletivo (Al e Si são removidos da estrutura), o uso de  $\text{NH}_4\text{F}$  aumentou o número de sítios de Brønsted [31].

Devido às suas características e aplicações [9], houve interesse na hierarquização da zeólita \*BEA visando a possibilidade de ampliar e melhorar os resultados de suas aplicações.

## 1.6 Produção de zeólita \*BEA hierárquica e aplicações

A catálise se tornou uma tecnologia de grande relevância no que diz respeito aos objetivos da química sustentável [64], e as zeólitas, especialmente a \*BEA, têm sido amplamente utilizadas como catalisadores em diversas áreas de pesquisa voltadas para a sustentabilidade. A zeólita \*BEA protônica, por exemplo, foi utilizada com sucesso para pré-concentrar hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em amostras de água de um lago [65, 66]. Além disso, foi possível converter carboidratos em combustíveis alternativos aos fósseis, onde a zeólita \*BEA, com um número elevado de sítios de Lewis, promoveu eficientemente a conversão de glicose, outras hexoses e celulose em 5-hidroximetilfurfural (HMF). No entanto, a zeólita com um menor número de sítios de Lewis obteve melhor desempenho na conversão da xilose em HMF [67]. A zeólita \*BEA também tem sido usada em reações de esterificação, utilizando fontes de gordura, como óleo de fritura, ácido oleico, óleo de soja e girassol, e álcoois como etanol e metanol [68].

Para melhorar esses processos catalíticos, a hierarquização das zeólitas facilita a difusão dos reagentes, a saída dos produtos e o acesso aos sítios catalíticos. Um exemplo disso foi observado no processo de benzilação catalítica de naftaleno com cloreto de benzila, onde o uso de uma zeólita \*BEA mesoporosa resultou em uma conversão significativamente maior, devido ao aumento da acessibilidade aos sítios ácidos de Brønsted e maior difusão dos reagentes e produtos [69]. Além disso, reações de acilação de Friedel-Crafts mostraram altas seletividades ao se utilizar uma zeólita \*BEA hierárquica como catalisador [70].

Até novembro de 2024, uma pesquisa no site *Science Direct*<sup>8</sup> com o termo chave *hierarchical beta zeolite* mostrou que, apenas neste ano, foram publicados 986 artigos envolvendo este assunto e que, desde 1999, o número de publicações envolvendo este

---

<sup>8</sup><https://www.sciencedirect.com>



escopo cresceu, como mostra a Figura 1.3.

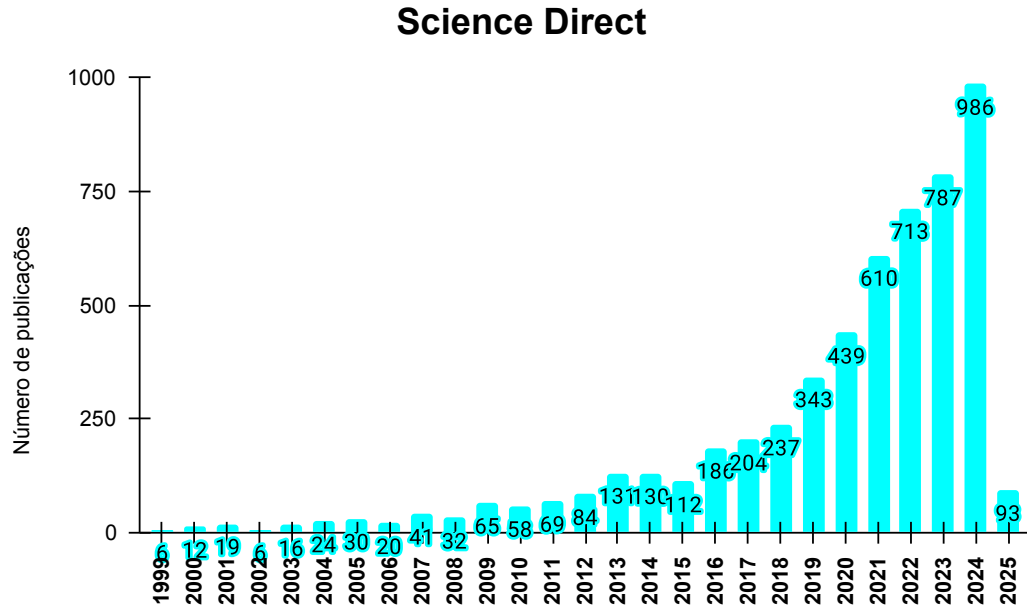


Figura 1.3: Publicações encontradas no Science Direct ao pesquisar *hierarchical beta zeolite* em novembro de 2024.

No laboratório de catálise da UnB algumas reações já se mostraram promissoras quando empregaram a zeólita \*BEA hierarquizada como catalisador. O uso de hexafluorossilicato de amônio (HFSA) em estado sólido também formou mesoporos na zeólita \*BEA e facilitou a difusão de etanol sob os sítios cataliticamente ativos da mesma, resultando na conversão do reagente em dois produtos: etileno e dietil éter. Os autores verificaram que a temperatura da reação e velocidade espacial horária mássica (WHSV) foram as variáveis que ditaram a seletividade a um dos produtos: temperaturas mais elevadas e maiores valores de WHSV favoreceram a seletividade para etileno (72 % de conversão e 64 % de seletividade para o produto,  $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $\text{WHSV} = 3247\text{ h}^{-1}$ ) e menores valores de WHSV e temperaturas mais brandas favoreceram a seletividade para dietil éter (69 % de conversão e 58 % de seletividade para o produto,  $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $\text{WHSV} = 57\text{ h}^{-1}$ ) [71].

A remoção de Al e consequente inserção de Si na rede da zeólita \*BEA seguida da impregnação aquosa com pentóxido de nióbio favoreceu a transformação de etanol e xilose em reações catalíticas. As modificações feitas na zeólita de partida utilizaram o HFSA em estado sólido, o que também promoveu o aumento na mesoporosidade, na área externa e no número de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis. O catalisador com 18% (em massa) de pentóxido de Nb sob a zeólita desaluminizada mostrou-se o mais promissor na desidratação do etanol em dietil éter (com 97% de seletividade e 61% de conversão do

álcool) a 230 °C e na transformação da xilose em furfural (com 51% de seletividade e 64% de conversão do reagente) a 180 °C em meio aquoso [72].

Quaisquer que sejam as modificações realizadas no catalisador, mesmo que pequenas, podem gerar diferenças significativas nos resultados das reações. Por isso, compreender o impacto de cada modificação no processo é de grande interesse para a pesquisa. Ferramentas computacionais desempenham um papel crucial nesse contexto, pois auxiliam na correlação entre as variáveis e os resultados obtidos, além de fornecerem percepções valiosas para futuras modificações.

## 1.7 Relevância de variáveis com aprendizado de máquinas

O aprendizado de máquinas, também conhecido como *Machine Learning*, envolve o uso de algoritmos capazes de aprender de forma autônoma a partir de dados conhecidos para realizar previsões. Esse processo permite extrair informações relevantes dos dados, promovendo a melhoria contínua do desempenho dos modelos após o treinamento, tanto em previsões quanto na tomada de decisões. De maneira geral, o aprendizado de máquinas é classificado em três categorias principais: aprendizado supervisionado, aprendizado não supervisionado e aprendizado por reforço [73].

No aprendizado supervisionado, os dados de treinamento são previamente categorizados, permitindo que o modelo aprenda a realizar previsões com base em novos dados não categorizados. Esse tipo de aprendizado é amplamente utilizado em diversas aplicações, como o desenvolvimento de filtros de spam para *e-mails*. Dentro dessa abordagem, destacam-se duas subcategorias principais: modelos de classificação e modelos de regressão. Os modelos de classificação têm como objetivo prever valores discretos enquanto os modelos de regressão se concentram em prever valores contínuos [73].

No aprendizado não supervisionado, os dados não possuem categorias ou estruturas previamente definidas. Esse tipo de aprendizado permite explorar e descobrir padrões ocultos nos dados, utilizando técnicas como clusterização e redução de dimensionalidade, o que facilita sua interpretação e análise [73].

Por outro lado, no aprendizado por reforço, o objetivo é desenvolver um sistema capaz de aprimorar seu desempenho com base nas interações com o ambiente. Nesse caso, não é necessário um conjunto de dados categorizado; o processo ocorre por meio da interação entre três elementos fundamentais: o ambiente, o agente e um sistema de recompensas. À medida que o agente interage com o ambiente, o sistema de recompensas orienta ajustes

em seu comportamento. Esse tipo de aprendizado é amplamente aplicado em áreas como sistemas de piloto automático [73].

Um dos objetivos deste trabalho foi analisar a conversão dos álcoois etanol e 1-propanol e a seletividade para um dos possíveis produtos a partir de catalisadores zeolíticos do tipo \*BEA suportados com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com estrutura hierárquica de poros. Como os resultados podem estar em um intervalo entre 0% e 100 %, trata-se de uma variável contínua. Por causa disso, trata-se de um problema supervisionado de regressão. Dentre os vários algoritmos existentes que trabalham com problemas supervisionados de regressão, os que são mais usados e apresentam bom desempenho são modelos baseados em árvore de decisão, sendo que elas podem ser usadas também em problemas de classificação e não apenas em problemas de regressão.

O classificador do tipo árvore de decisão é um modelo de fácil interpretação. Como o próprio nome indica, ele segmenta os dados fornecidos para treinamento, gera diversas questões e as utiliza para aprender a inferir as possíveis categorias das amostras. Um dos pontos positivos desse modelo está na versatilidade das variáveis independentes, que podem ser numéricas ou categóricas. Este tipo de algoritmo inicia-se no que é chamado de raiz da árvore e divide os dados na variável que resulta no maior **Ganho de Informação (IG)**. Como trata-se de um processo iterativo, ele é repetido até que os nós finais, também chamados de folhas, tenham dados apenas da mesma classe. Isso pode levar a um sobreajuste (*overfitting*), o que não é desejado, então é comum que a árvore seja "podada" até que a mesma possua a maior profundidade possível [73].

Como mencionado, o objetivo da árvore de decisões é ter o máximo ganho de informação após cada iteração. Isso pode ser definido conforme a equação abaixo

$$IG(D_p, f) = I(D_p) - \sum_{j=1}^m \frac{N_j}{N_p} I(D_j) \quad (1.1)$$

onde  $f$  são as variáveis fornecidas,  $D_p$  e  $D_j$  são os dados do nó pai e do  $j$ -ésimo nó filho,  $I$  é a medida de impureza,  $N_p$  e  $N_j$  é o número total de amostras no nó e no  $j$ -ésimo nó filho, respectivamente. Dessa forma, o ganho de informação é a diferença entre a impureza do nó pai e a soma das impurezas do nó filho (ou seja, quanto menor a impureza dos nós filhos, maior o ganho de informação) [73]. Visando simplificar o cenário, a maioria das bibliotecas computacionais aplicam árvores de decisão binárias, de maneira que cada nó pai se divida em dois nós filhos, o da direita e o da esquerda, conforme ilustrado na equação abaixo

$$IG(D_p, f) = I(D_p) - \frac{N_{esquerda}}{N_p} I(D_{esquerda}) - \frac{N_{direita}}{N_p} I(D_{direita}). \quad (1.2)$$

As medidas de impureza (ou critérios de divisão) são a **Impureza de Gini (IG)** e a **Entropia (IE)** [73]. Considerando uma classe não vazia (ou seja, probabilidade  $p(i|t) \neq 0$ ), a Entropia pode ser definida pela equação abaixo

$$I_E(t) = - \sum_{i=1}^c p(i|t) \log_2 p(i|t). \quad (1.3)$$

Neste caso,  $p(i|t)$  é probabilidade de encontrar uma amostra ao longo da classe  $i$  para um nó particular  $t$ . A entropia será nula se todas as amostras de um nó pertencerem a uma classe e será máxima se houver uma distribuição uniforme da classe [73].

A impureza de Gini pode ser descrita como um critério que visa minimizar a probabilidade de classificação erroneamente, descrita pela equação a seguir.

$$I_G(t) = \sum_{i=1}^c p(i|t)(1 - p(i|t))p(i|t) = 1 - \sum_{i=1}^c p(i|t). \quad (1.4)$$

De forma semelhante à entropia, a impureza de Gini é máxima se as classes são perfeitamente misturadas como, por exemplo, em classes binárias ( $c = 2$ ):

$$I_G(t) = 1 - \sum_{i=1}^c 0,5 = 0,5. \quad (1.5)$$

Tanto a impureza de Gini quanto a entropia produzem resultados muito semelhantes e são ótimas para problemas de classificação (Figura 1.4).

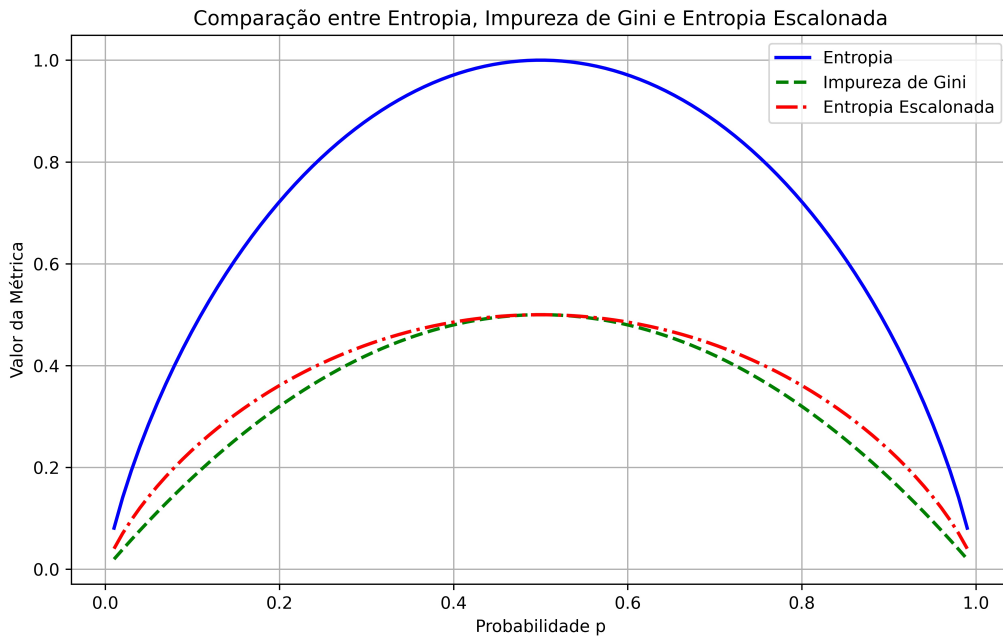


Figura 1.4: Comparação entre a Entropia e a impureza de Gini.

Para utilizar árvores de decisão em problemas de regressão, entretanto, é preciso uma nova métrica de impureza que se adeque melhor a uma variável contínua como, por exemplo, o Erro Quadrático Médio (EQM):

$$I(t) = EQM(t) = \frac{1}{N_t} \sum_{i \in D_t} (y^{(i)} - \hat{y}_t)^2 \quad (1.6)$$

onde  $N_t$  é o número de amostras de treinamento no nó  $t$ ,  $D_t$  é o subconjunto de treinamento no nó  $t$ ,  $y^{(i)}$  é o valor objetivo real e  $\hat{y}_t$  é o valor alvo previsto:

$$\hat{y}_t = \frac{1}{N_t} \sum_{i \in D_t} y^{(i)} \quad (1.7)$$

Um dos pontos fracos da árvore de decisão é o sobreajuste (*overfitting*) dos dados. Neste caso, o modelo se ajusta muito bem aos dados de treinamento, mas é incapaz de fazer previsões em dados novos. Uma das formas de contornar este problema se dá pelo uso de uma combinação de várias árvores de decisão. Este método é conhecido por Floresta Aleatória, ou *Random Forrest*.

O algoritmo de floresta aleatória pode ser resumido em 4 passos:

1 - Desenho de uma amostra aleatória de reposição de tamanho  $n$  (escolha de  $n$  amostras randômicas para o conjunto de treinamento com substituição);

2 - Crescimento da árvore de decisão da amostra de reposição. Em cada nó é feita:

- a) A seleção aleatória de  $d$  variáveis sem substituição.
  - b) A divisão do nó usando as variáveis que produz a melhor divisão de acordo com a função objetivo (maximizando o ganho de informação, por exemplo).
- 3 - Repetição dos passos 1 e 2  $k$  vezes.
  - 4 - União da previsão de cada árvore e cálculo da média delas.

Além da floresta aleatória, outro algoritmo que também usa uma combinação de árvore de decisões é o **Gradient Boosting** (GB) [74]. Trata-se de uma técnica que constrói uma sequência de árvores de decisão, onde cada árvore corrige os erros das árvores anteriores. Em termos matemáticos, o GB minimiza uma função de perda  $L(y, \hat{y})$  iterativamente, onde:

$$\hat{y}^{(m+1)} = \hat{y}^{(m)} + \eta \cdot T_m(X) \quad (1.8)$$

onde  $\eta$  é a taxa de aprendizado e  $T_m$  é a  $m$ -ésima árvore ajustada aos resíduos do modelo até o estágio  $m$ .

Para avaliar o grau de contribuição e relevância as variáveis de entrada, utiliza-se o método SHAP [75] (SHapley Additive exPlanations), que é utilizado para interpretar o modelo de floresta aleatória e calcula a contribuição média de cada variável para as previsões baseando-se no conceito de valor de Shapley da teoria dos jogos [76]. A importância SHAP de uma variável  $j$  é calculada como:

$$\phi_j = \sum_{S \subseteq N \setminus \{j\}} \frac{|S|!(|N| - |S| - 1)!}{|N|!} [f(S \cup \{j\}) - f(S)] \quad (1.9)$$

onde  $N$  é o conjunto de todas as variáveis e  $f(S)$  representa a previsão do modelo usando o subconjunto  $S$  de variáveis. Basicamente, se a diferença entre  $f(S \cup \{j\})$  e  $f(S)$  for grande, a variável terá muita importância para o resultado obtido.

O aprendizado de máquinas, cujo processo foi descrito nesta seção, encontra-se esquematizado na Figura 1.5.

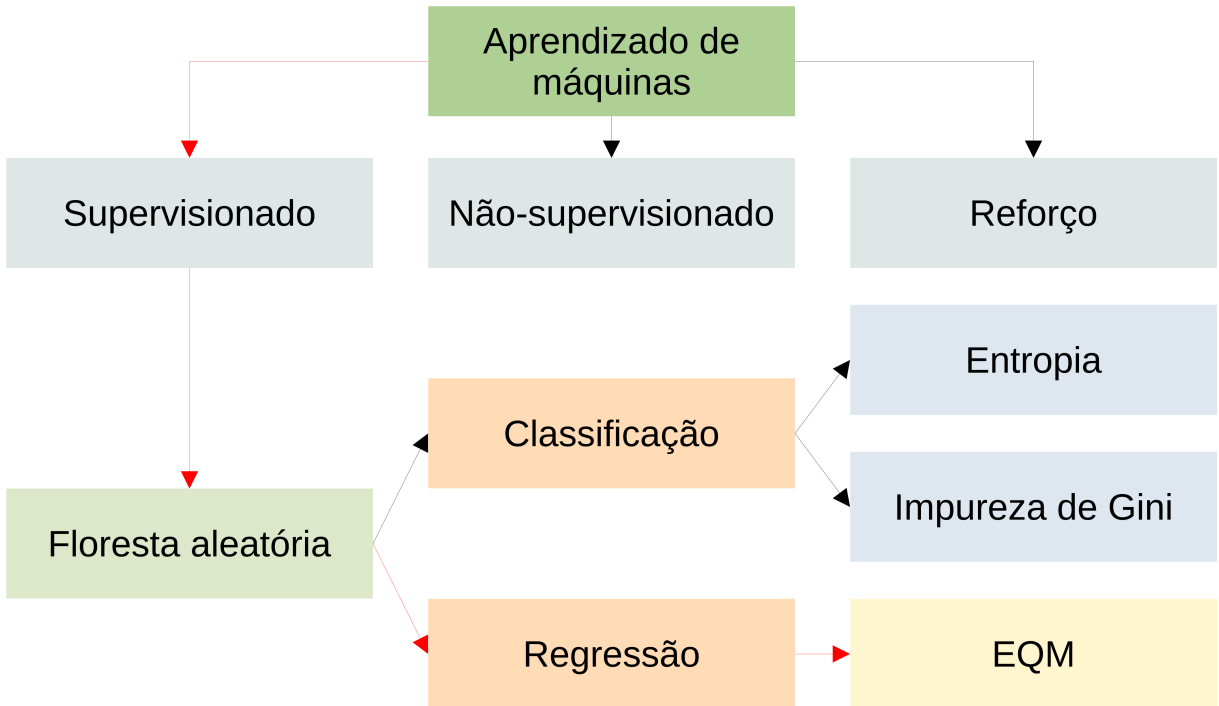


Figura 1.5: Esquema do processo de aprendizado de máquinas.

Park e colaboradores [77] utilizaram técnicas de aprendizado de máquinas para otimizar catalisadores na desidrogenação oxidativa de propeno com  $\text{CO}_2$ . O modelo criado envolvia as dimensões laboratoriais e foram treinados com variáveis-alvo que representavam o desempenho catalítico. As variáveis de entrada incluíram metais ativos, composição e suporte do metal. Como resultado, obtiveram um design de catalisador multicomponente com desempenho superior ao do banco de dados.

Um estudo realizado por Şener e colaboradores [78] utilizou a mineração de dados para analisar a reação de reforma a seco do metano com dados oriundos de 101 estudos. As árvores de decisões criadas identificaram que a temperatura da reação tinha maior importância (55%) em relação ao metal ativo e ao suporte (45%).

Lin e colaboradores [79], a partir de simulações computacionais que incluíam aprendizado de máquinas, avaliaram mais de 50 mil zeólitas hipotéticas. Eles identificaram que 230 materiais seriam altamente eficazes na adsorção de substâncias derivadas da hidroxilação e sulfuração de polidimetilsiloxanos, uma vez que elas causam impactos severos ao meio ambiente e à saúde humana.

Halalsheh e colaboradores [80] utilizaram o aprendizado de máquinas para avaliar a remoção de selênio visando o tratamento de água por meio da troca-iônica. Para isso, utilizaram zeólitas revestidas com ferro, que avaliou o comportamento de adsorção em diferentes concentrações de selênio e a força iônica entre o contaminante e o material

adsorvente. A avaliação constatou que a variável de maior impacto foi a concentração do contaminante na água e a força iônica teve impacto inferior.

Bae e colaboradores [81] utilizaram um modelo de aprendizado de máquina baseado em árvore de decisão para avaliar a relação entre as características e a eficiência da remoção de óxidos de nitrogênio em catalisadores zeolíticos capazes de fazer redução seletiva em baixas temperaturas. O treinamento do algoritmo foi feito por meio de um banco de dados da literatura e a eficiência foi avaliada após a síntese do catalisador sugerido, obtendo valores de até 70% de conversão.



# Capítulo 2

## Metodologia

### 2.1 Desaluminização em estado sólido

Uma porção de zeólita  $\text{NH}_4^*\text{BEA}$  (Zeolyst International, CP814E, de razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$ ) foi calcinada (8 horas,  $550\text{ }^\circ\text{C}$ ) e, com isso, obteve-se a fonte de zeólita  $^*\text{BEA}$  protônica (HB) para ser desaluminizada. Inicialmente, o material HB foi aquecido a  $200\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 horas em ambiente de baixa pressão a fim de que fossem removidas moléculas de água adsorvidas química e fisicamente. Do material resultante, calculou-se a proporção mássica de hexafluorsilicato amoniacal (Aldrich, St. Louis, MO, USA, 98%) com vistas a remoção de 70% do Al da rede zeolítica (percentual teórico). Essa mistura foi acomodada em dessecador com atmosfera saturada em cloreto de amônio (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA,  $>99,5\%$ ) e sob pressão atmosférica. Após 24 horas, os materiais foram aquecidos em forno mufla (3 horas,  $190\text{ }^\circ\text{C}$ ), lavados com solução de acetato de amônio (pureza  $> 99,9\%$ , Sigma-Aldrich) e com água destilada. Depois disso, as misturas zeolíticas foram secas (12 horas,  $120\text{ }^\circ\text{C}$ ) e calcinadas (8 horas,  $550\text{ }^\circ\text{C}$ ) [72, 71]. Este procedimento foi repetido novamente, a partir da etapa de secagem, e produziu os materiais descritos por 2x-HFSA.

### 2.2 Tratamento ácido-base

A zeólita HB foi misturada com uma solução 0,2 M de hidróxido de sódio (pureza  $> 97\%$ , Aldrich), sob agitação magnética a  $75\text{ }^\circ\text{C}$ , por 4 horas. Depois disso, o material foi lavado com água deionizada tipo 1 (Milli-Q, modelo direto 8, Merck Millipore, USA) durante 1 hora, também a  $75\text{ }^\circ\text{C}$ , com auxílio de filtro de placa sinterizada e bomba de vácuo. Posteriormente, o material resultante foi tratado com uma solução 0,5 M de ácido clorídrico (pureza 37%, Vetec) nas mesmas condições do tratamento básico. Ao final, a zeólita resultante foi depositada em cadinho, seca em estufa (12 horas,  $120\text{ }^\circ\text{C}$ ) e calcinada (8 horas,  $550\text{ }^\circ\text{C}$ ) [82, 83].

### 2.3 Impregnação aquosa com $\text{Nb}_2\text{O}_5$

A inserção do óxido de nióbio sob os materiais preparados<sup>1</sup>, foi feita por meio da impregnação aquosa. Neste caso, os materiais foram previamente aquecidos a  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , por 4 horas e sob baixa pressão visando a remoção das moléculas de água adsorvidas física e

<sup>1</sup>Conforme explicado nas seções [2.1] e [2.2]

quimicamente. Depois disso, a partir da massa dos materiais secos, foram determinadas as quantidades do precursor de nióbio de forma que, ao final de todo processo, fossem depositados 5, 10, 15 e 20 % de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Para essa finalidade, o oxalato amoniacal de nióbio (CBMM, Araxá, MG, Brasil) foi dissolvido completamente em água destilada. Em seguida, as soluções com o nióbio e as zeólitas foram postas sob agitação magnética a 90 °C até que todo solvente evaporasse. Por fim, os materiais resultantes foram mantidos secos em estufa (12 horas, 120 °C), macerados e, posteriormente, calcinados (8 horas, 550 °C) [72, 71]. A Tabela 2.1 apresenta a nomenclatura das amostras preparadas.

Material	Descrição
HB	Zeólita *BEA protônica (material de partida).
2x-HFSA	HB desaluminizada 2 vezes a 70% (percentual teórico).
5Nb-HFSA	2x-HFSA com 5% de $\text{Nb}_2\text{O}_5$ (% m/m).
10Nb-HFSA	2x-HFSA com 10% de $\text{Nb}_2\text{O}_5$ (% m/m).
15Nb-HFSA	2x-HFSA com 15% de $\text{Nb}_2\text{O}_5$ (% m/m).
20Nb-HFSA	2x-HFSA com 20% de $\text{Nb}_2\text{O}_5$ (% m/m).
NaOH-HCl	HB tratada com NaOH (0,2 M) e HCl (0,5 M).
5Nb-NaOH	NaOH-HCl com 5% de $\text{Nb}_2\text{O}_5$ (% m/m).
10Nb-NaOH	NaOH-HCl com 10% de $\text{Nb}_2\text{O}_5$ (% m/m).
15Nb-NaOH	NaOH-HCl com 15% de $\text{Nb}_2\text{O}_5$ (% m/m).
20Nb-NaOH	NaOH-HCl com 20% de $\text{Nb}_2\text{O}_5$ (% m/m).

Tabela 2.1: Nomenclatura e descrição dos materiais zeolíticos preparados.

## 2.4 Caracterização dos materiais

### 2.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi feita usando um microscópio eletrônico de varredura da JEOL (modelo JSM, Japão) equipado com um detector de elétrons secundário (LED, *Low Energy Detector*), sob alto vácuo e uma tensão de 15 kV e ampliações variando de 100-10000 vezes, localizado na Universidade Federal do Goiás.

### 2.4.2 Difração de raios X (DRX)

As análises de difração de raios X (DRX) foram executadas com o difratômetro Empyrean, localizado no Instituto de Física da UnB, com a radiação proveniente de um tubo de cobre ( $K\alpha = 1,5406$ ), operação a 40 kV e 45 mA. Os dados foram obtidos num intervalo de  $2\theta$  entre 2 e 50°, com incremento de 0,02°.

### 2.4.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foi realizada no espectrômetro Thermo Scientific (Nicolet, 6700) localizado no Laboratório de Catálise da UnB, com 512 aquisições e resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ , na faixa de  $4000$  a  $430 \text{ cm}^{-1}$ . Para isso, as amostras foram diluídas em brometo de potássio (pureza  $> 99\%$ , Merck), que foi previamente seco em estufa a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ , e prensadas na forma de pastilha.

### 2.4.4 Análises de porosidade e área superficial

Informações sobre a porosidade e área superficial dos materiais foram obtidas por meio de experimentos de fisissorção de  $\text{N}_2$  gasoso, à temperatura de  $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ , no equipamento da Micromeritics Instruments Corporation, modelo ASAP 2020C, localizado no Laboratório de Catálise da UnB. Cerca de  $0,4 \text{ g}$  de amostra foram secadas previamente por  $4 \text{ h}$ , a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , com pressão alvo de  $50 \text{ } \mu\text{mHg}$ . Depois dessa etapa, foram obtidas as isotermas experimentais, analisadas e descritas pelos métodos de Brunauer-Emmett-Teller (BET, com faixa de pressão parcial  $P/P_o$  entre  $0$  e  $0,1$ ), t-plot e de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

O diâmetro médio das partículas foi calculado por meio da equação

$$d(\text{nm}) = \frac{6000}{S(\text{m}^2/\text{g}) \cdot \rho(\text{g}/\text{cm}^3)} \quad (2.1)$$

cuja dedução completa encontra-se no Apêndice .

### 2.4.5 Fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX)

As análises elementares percentuais dos materiais foram feitas por meio de um espectrômetro de fluorescência de raios X com energia dispersiva (FRX/EDX) da Shimadzu, modelo EDX-720, ds Central Analítica do Instituto de Química da UnB. Este equipamento possui um tubo de raios X com alvo de ródio e operação entre  $15$  e  $50 \text{ kV}$ , que possibilita a detecção das linhas de energia ( $K\alpha$ ,  $K\beta$ ,  $L\alpha$ ,  $L\beta$ ) de elementos na faixa entre o sódio ( $^{11}\text{Na}$ ) e o urânio ( $^{92}\text{U}$ ). As análises tiveram como foco o cálculo da razão Sílica/Alumina usando a seguinte equação:

$$\frac{Si}{Al} = \frac{Si\%}{\frac{Al\%}{2}} \quad (2.2)$$

onde  $\text{Si}_\%$  é o percentual de Si e  $\text{Al}_\%$  é o percentual de Al.

### 2.4.6 Ressonância magnética nuclear no estado sólido com rotação no ângulo mágico de $^{27}\text{Al}$ e $^{29}\text{Si}$

Os espectros de ressonância magnética nuclear no estado sólido com rotação no ângulo mágico (RMN-MAS), de  $54,735^\circ$ , foram obtidos com o espectrômetro Bruker, modelo Avance III HD Ascend de 14,1 T (equivalente a 600 MHz para o núcleo de  $^1\text{H}$ , localizado na Central Analítica do Instituto de Química da UnB. Para as aquisições, os materiais foram empacotados em um rotor de zircônia e foi utilizada uma sonda CP/MAS de 2 ou 4 mm para materiais sólidos. Os parâmetros específicos adotados para cada núcleo foram:

- RMN-MAS de  $^{27}\text{Al}$ : velocidade de 10 KHz, 4000 aquisições, pulsos com duração de  $0,4 \mu\text{s}$  e intervalo de 2 s entre os mesmos. A referência externa adotada foi o sal tricloreto de hexa(aqua)alumínio(III),  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  ( $\delta = 0\text{ppm}$ );
- RMN-MAS de  $^{29}\text{Si}$ : velocidade de 10 KHz, 3072 aquisições, pulsos com duração de  $0,4 \mu\text{s}$  e intervalo de 20 s entre os mesmos. A referência externa adotada foi o tetrametilsilano - TMS,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  ( $\delta = 0 \text{ ppm}$ ).

### 2.4.7 Adsorção gasosa de piridina

Para identificação a natureza dos possíveis sítios ácidos das zeólitas, as mesmas foram submetidas à adsorção gasosa de piridina (pureza  $> 99,8\%$ , Sigma Aldrich). Neste processo, os materiais foram mantidos em aquecimento ( $300^\circ\text{C}$ ), por 1 hora e fluxo de gás nitrogênio, para remoção de moléculas de água adsorvidas. Depois disso, a temperatura foi reajustada para  $150^\circ\text{C}$  e, então, o fluxo de gás foi alimentado com piridina gasosa (Sigma-Aldrich, St. Louis, Mo, USA, pureza  $> 99,8\%$ ) por 1 hora. Por fim, na mesma temperatura, o fluxo da piridina foi interrompido e apenas o de gás nitrogênio foi mantido, com vistas a remoção de piridina adsorvida fisicamente [72, 71, 84]. Após este procedimento, foram adquiridos espectros de FT-IR usando aproximadamente 17% de massa dessa amostra com piridina adsorvida diluída em KBr no Laboratório de Catálise da UnB.

## 2.5 Reações de desidratação

As reações de desidratação aconteceram em microrreator de pulso (*liner*) acoplado a um cromatógrafo gasoso com detector de ionização por chama (Shimadzu GC-FID, modelo 2010; coluna Shimadzu CBP1 PONA-M50-042 com dimensões de 50 m x 0,15 m

x 0,33  $\mu\text{m}$ ), localizado no Laboratório de Catálise da UnB. Em cada análise, o álcool de interesse (etanol (p.a., pureza > 99,8%, Vetec) ou 1-propanol (P.A., pureza 99,5%, Vetec)) foi injetado no microrreator contendo 10 mg do catalisador. As reações foram executadas nas condições descritas na Tabela a seguir:

Tabela 2.2: Parâmetros experimentais para desidratações a 250 °C e 230 °C.

Desidratações a 250 °C	Desidratações a 230 °C
Volume de injeção: 0,5 $\mu\text{L}$	Volume de injeção: 0,3 $\mu\text{L}$
Temperatura da coluna: 35 °C	Temperatura da coluna: 50 °C
Temperatura da chama do detector: 250 °C	Temperatura da chama do detector: 250 °C
Pressão do sistema: 95,6 kPa	Pressão do sistema: 100 kPa
Fluxo total: 6 mL/min	Fluxo total: 10,8 mL/min
Fluxo da coluna: 0,1 mL/min	Fluxo da coluna: 0,1 mL/min
Velocidade linear: 6,4 cm/s	Velocidade linear: 6,5 cm/s
Fluxo de purga: 1 mL/min	Fluxo de purga: 1 mL/min
Razão split: 49	Razão split: 100

## 2.6 Análise da importância das variáveis

Os algoritmos escolhidos neste trabalho (**Random Forest Regressor** e **Gradient Boosting Regressor**) foram treinados para prever a conversão do álcool (etanol ou 1-propanol) e a seletividade do produto (etileno, propeno ou DEE). Ambos os métodos foram combinados ao **SHAP** (SHapley Additive exPlanations), que calculou as variáveis de maior influência em relação ao valor alvo.

O conjunto de dados foi carregado a partir de um arquivo CSV e as linhas que continham valores nulos na variável alvo (*target*) foram removidas. Nestes dados estavam contidos os dois tipos de variáveis, as categóricas e as numéricas.

- As variáveis categóricas (sem tratamento, 2x-HFSA ou NaOH-HCl) foram transformadas usando **One-Hot Encoding**, para que cada categoria fosse representada por uma coluna binária independente (Figura 2.1).

tratamento	tratamento_HB	tratamento_HFSA	tratamento_NAOH
HB	1	0	0
HB	1	0	0
HFSA	0	1	0
HFSA	0	1	0
HFSA	0	1	0
HFSA	0	1	0
NAOH	0	0	1
NAOH	0	0	1
NAOH	0	0	1
NAOH	0	0	1

Figura 2.1: Exemplo de transformação executada por *One-Hot Encoding*.

- As variáveis numéricas (temperatura da reação ou teor de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) foram normalizadas usando o **StandardScaler** para garantir que todos os valores numéricos tivessem média zero e desvio padrão igual a 1, como representado na Equação a seguir:

$$X_{\text{normalized}} = \frac{X - \mu}{\sigma} \quad (2.3)$$

onde  $\mu$  é a média e  $\sigma$  o desvio padrão de cada coluna numérica.

As importâncias SHAP de cada técnica foram combinadas por meio da média aritmética. Para uma variável  $j$ , a importância combinada  $I_j$  é dada por:

$$I_j = \frac{I_j^{RF} + I_j^{GB}}{2} \quad (2.4)$$

onde  $I_j^{RF}$  e  $I_j^{GB}$  são as importâncias SHAP das variáveis para o modelo *Random Forest* e *Gradient Boosting*, respectivamente.

Finalmente, a importância percentual foi calculada dividindo a importância de cada variável  $j$  pela soma total das importâncias e multiplicando o resultado por 100:

$$\text{Importância Percentual}_j = \frac{I_j}{\sum_k I_k} \times 100 \quad (2.5)$$

Esses valores percentuais foram classificados em ordem decrescente, o que permitiu identificar as variáveis mais influentes para o modelo.

De modo geral, o algoritmo calculou a importância média das variáveis com base em

duas técnicas de *ensemble*<sup>2</sup> (Random Forest e Gradient Boosting), ambas combinadas com SHAP. Isso proporcionou uma interpretação robusta e estável da influência das variáveis, considerando abordagens de aprendizado distintas. As variáveis mais importantes foram consideradas como as de maior valor percentual, o que indica maior influência na predição do valor alvo.

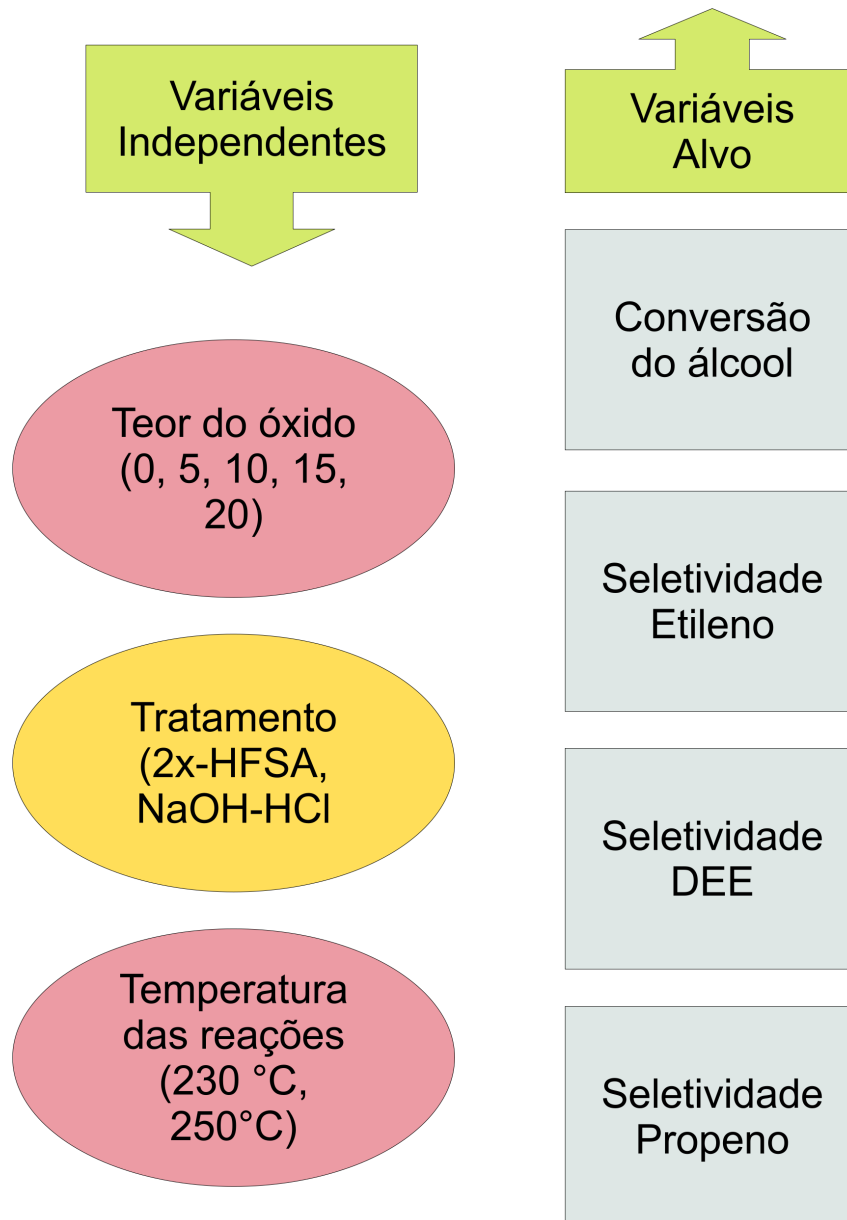


Figura 2.2: Esquema das variáveis de entrada e as variáveis alvo deste trabalho.

<sup>2</sup>Usam várias árvores de decisão.

# Capítulo 3

## Resultados e discussão

### 3.1 Caracterização dos materiais

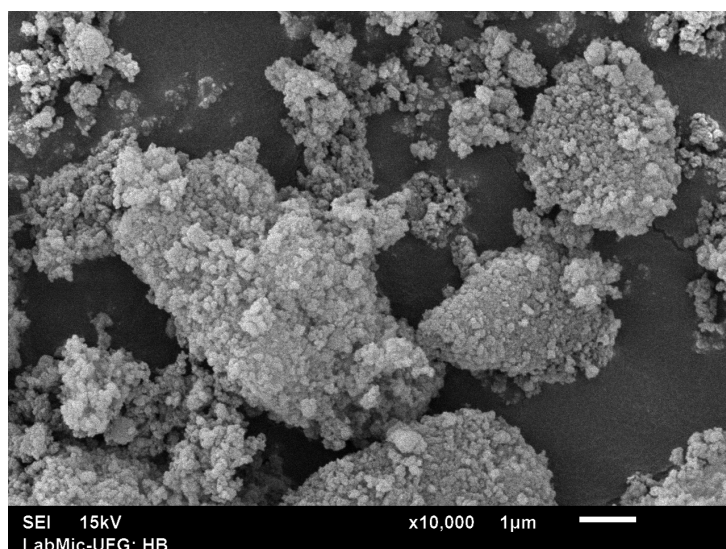
#### 3.1.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 3.1.1 ilustra as diferenças morfológicas entre o material de partida HB (3.1a), o material 2x-HFSA (3.1b) e aquele submetido ao tratamento NaOH-HCl (3.1c).

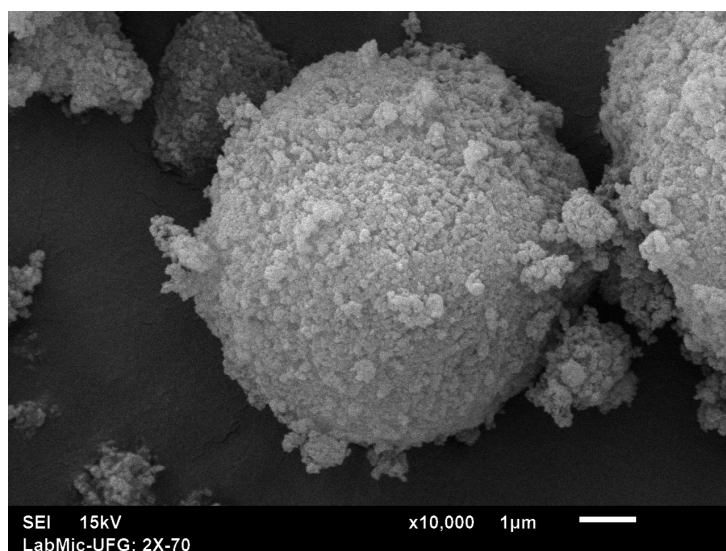
Observa-se que o tratamento 2x-HFSA promoveu a formação de uma morfologia esférica regular e de tamanho homogêneo [85]. Esse comportamento pode ser explicado pela formação de partículas muito pequenas que se agregaram e se depositaram na superfície do material. Lobo e colaboradores [85], durante a síntese de uma zeólita \*BEA, relataram que partículas secundárias contendo alumínio apresentaram instabilidade e se agregaram em partículas maiores em uma mistura aquecida de síntese. Tal agregação ocorre devido a forças repulsivas fracas entre as partículas contendo alumínio. No caso do material 2x-HFSA, submetido a uma dupla desaluminização, foi possível observar a formação de espécies de alumínio octaédricas localizadas fora da rede cristalina (veja a discussão detalhada na Seção 3.1.6). Essas espécies podem ter favorecido a formação de partículas secundárias que se agregaram na superfície do material. Por outro lado, na desaluminização realizada apenas uma vez com HFSA [72], essa morfologia não foi observada, possivelmente porque a quantidade de espécies de alumínio fora da rede ainda não era suficiente para formar agregados, fenômeno que só ocorre após duas desaluminizações, como no presente estudo.

Já o tratamento com NaOH-HCl não resultou em um material com características semelhantes. Esse comportamento pode ser atribuído à capacidade do NaOH de quebrar ligações do tipo Si-O mais superficiais [86], levando à deformação da estrutura do material. O HCl, por sua vez, apenas remove as espécies de alumínio fora da rede, dependendo da razão Si/Al do material [87].

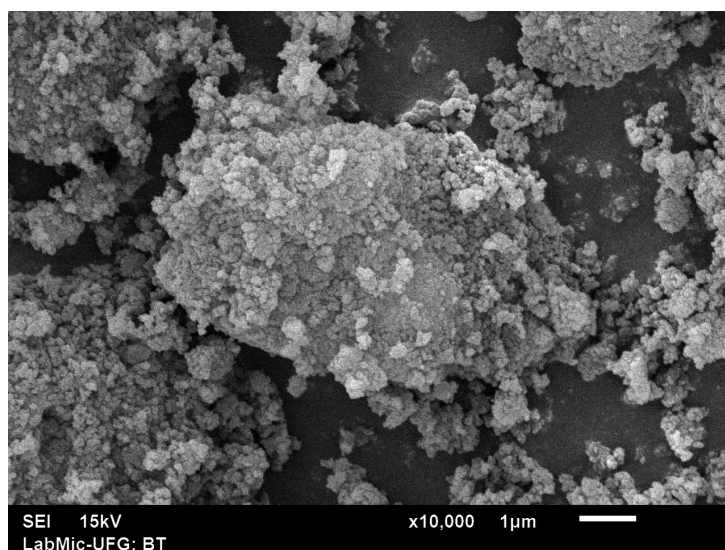




(a) HB



(b) 2x-HFSA



(c) NaOH-HCl

Figura 3.1: Diferenças morfológicas entre os materiais antes (a) e após as hierarquizações (b e c).

### 3.1.2 Difração de raios-X (DRX)

As Figuras 3.2 e 3.3 apresentam, respectivamente, os difratogramas obtidos na análise de DRX de HB e dos materiais 2x-HFSA e NaOH-HCl. É possível observar que todas as amostras apresentam os picos de difração em  $2\theta = 7,80^\circ$  e  $22,50^\circ$  que correspondem às reflexões (101) e (116) da zeólita \*BEA, respectivamente [88, 89, 90]. Estes padrões também indicam que a zeólita usada neste trabalho possui os polimorfos A (40%) e B (60%)<sup>1</sup>.

Entretanto, nenhuma das amostras apresentou algum pico cristalográfico correspondente ao  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , indicando que o óxido foi depositado na zeólita na forma amorfa e também está bem disperso nas zeólitas tratadas [91].

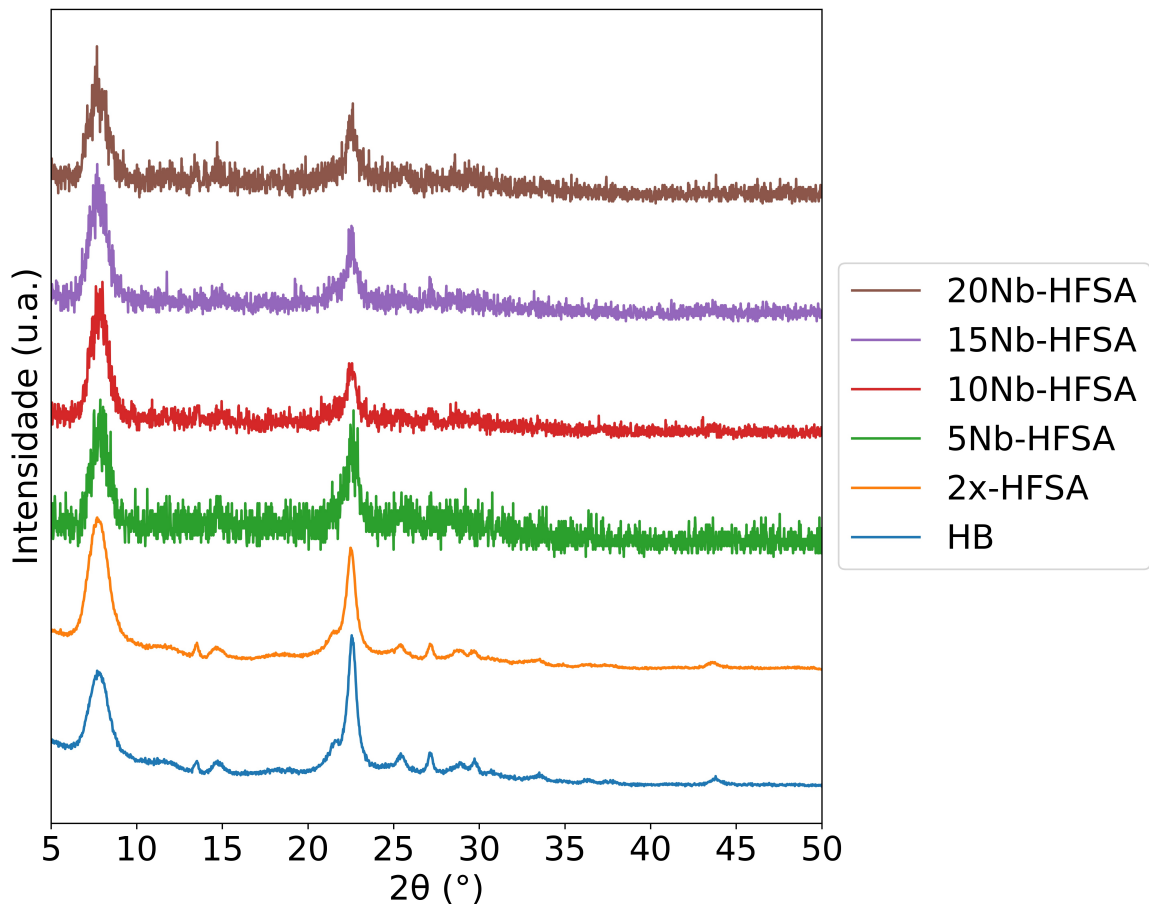


Figura 3.2: Padrões de DRX dos materiais submetidos ao tratamento 2x-HFSA.

<sup>1</sup>INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION. IZA Database of Zeolite Structures: Powder Diffraction Plotter. 2024

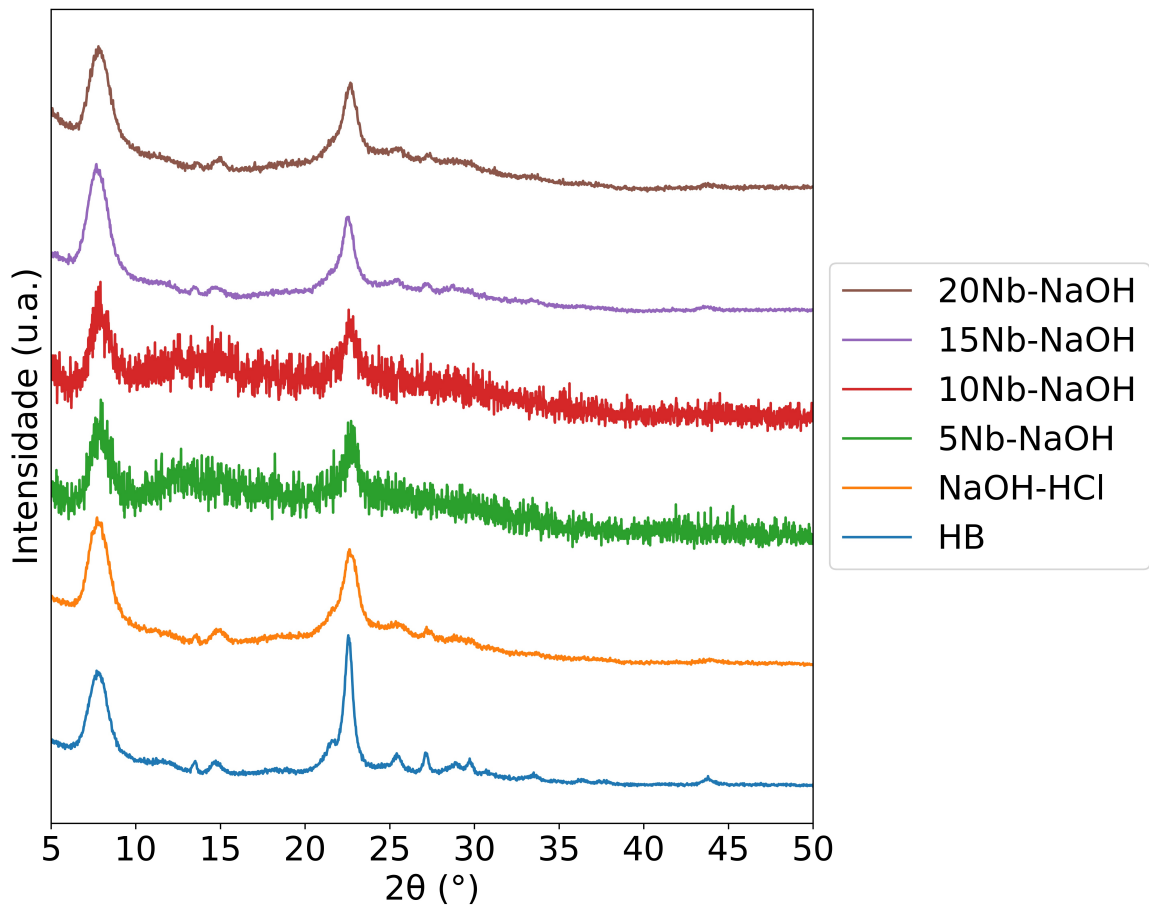


Figura 3.3: Padrões de DRX dos catalisadores submetidos ao tratamento NaOH-HCl.

Os materiais modificados não apresentaram desvio significativo nos ângulos em comparação com a zeólita de partida (HB), indicando que a estrutura zeolítica não foi comprometida. Apesar disso, em todas as amostras nota-se um sutil decaimento na intensidade dos sinais à medida em que aumentou-se o percentual de nióbia, o que pode indicar o caráter amorfo do óxido impregnado sob a superfície da \*BEA.

Os cálculos de cristalinidade relativa (C%) foram realizados considerando-se a área abaixo dos picos no intervalo de  $2\theta = 19,33\text{-}23,87^\circ$  de acordo com estudos da literatura [92] e os resultados encontram-se ilustrados na Figura 3.4

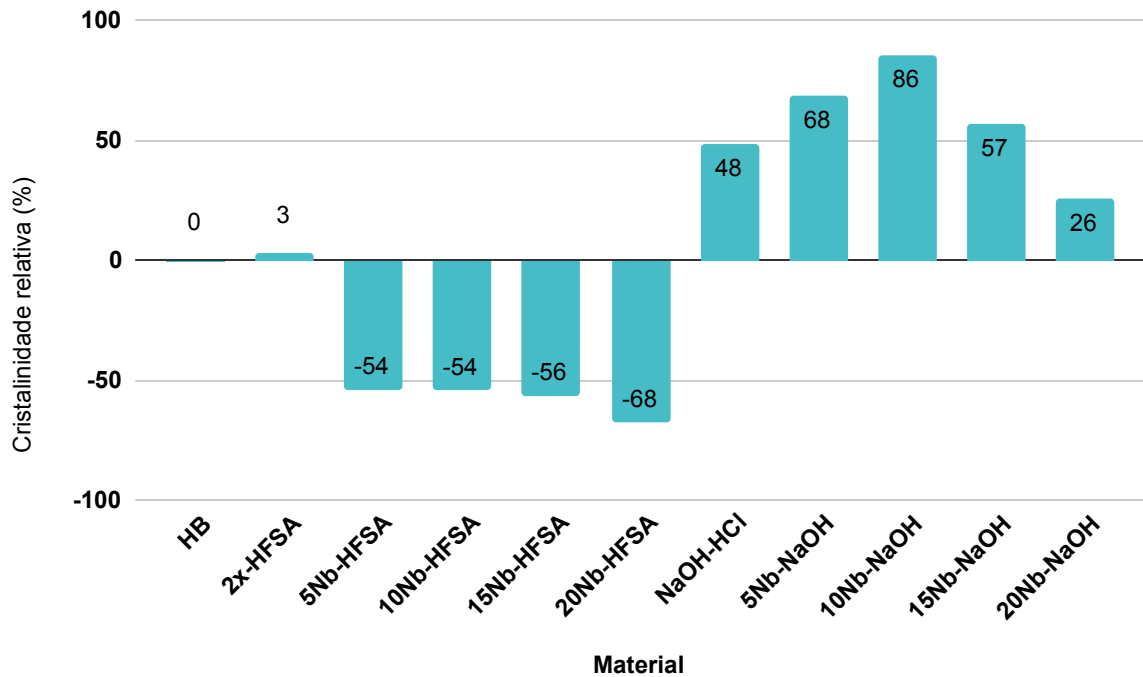


Figura 3.4: Cristalinidade relativa dos materiais.

Em comparação com o material HB, notou-se uma tendência de cristalinidade relativa dependente do tipo de hierarquização empregado. O uso do HFSA promoveu quedas de 50% da cristalinidade, enquanto que o tratamento NaOH-HCl aumentou a cristalinidade, atingindo um valor máximo no material 10Nb-NaOH. Deste resultado, é possível inferir que a diminuição de cristalinidade nos materiais tratados pelo método 2x-HFSA foi mais elevada devido à pronunciada remoção do Al, o que pode ter promovido maior formação de sílica amorfa [93]. Também é notável a resistência do material a um duplo tratamento, uma vez que este não comprometeu significativamente a rede zeolítica. O tratamento NaOH-HCl, apesar de ser mais invasivo nos materiais, não comprometeu significativamente o acesso aos planos cristalográficos pela formação de sílica amorfa nem pela deposição do óxido de Nb.

As Figuras 3.5 e 3.6 indicam, respectivamente, o tamanho médio dos cristálitos das zeólitas \*BEA após tratamento 2x-HFSA e NaOH-HCl, calculados pela área de BET. Verifica-se que o tratamento em estado sólido aumentou o tamanho médio dos cristálitos e que, após a impregnação com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , o tamanho subiu e estabilizou-se em torno de 60 Å nos materiais com teor do óxido de nióbio acima de 10%.

Por outro lado, o tratamento ácido-base reduziu o tamanho médio dos cristálidos e a impregnação do pentóxido de nióbio variou entre 30 e 40 Å, tendo os valores mais altos em 10 e 15 % de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . De modo geral, o tratamento 2x-HFSA formou materiais com

tamanho médio de cristálitos cerca de 20 Å maiores que os materiais NaOH-HCl, o que reforça a hipótese de que as espécies EFAI tenham se agregado em pequenos aglomerados na superfície do material.

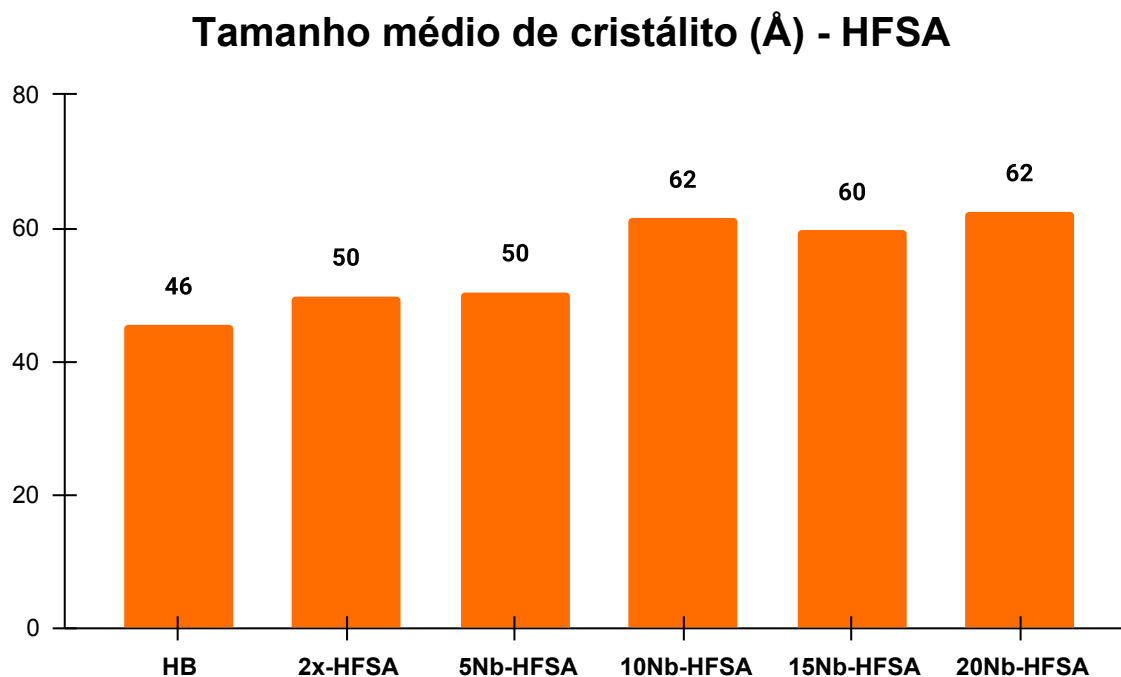


Figura 3.5: Tamanho médio dos cristálitos da zeólita \*BEA tratada pelo método 2x-HFSA.

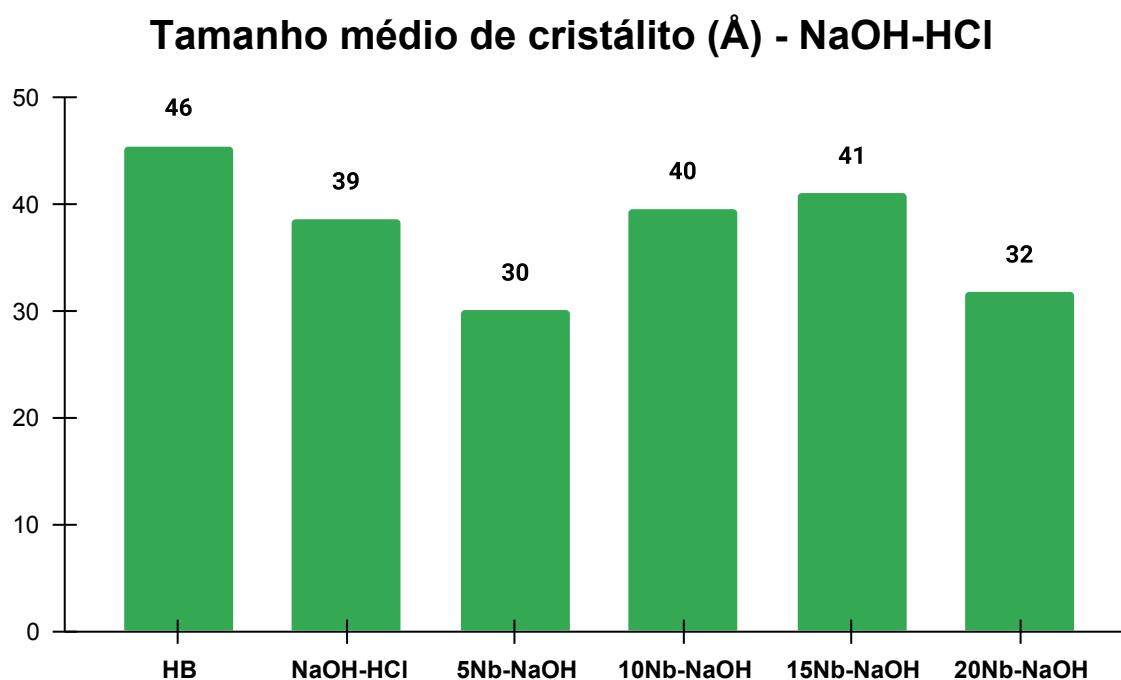


Figura 3.6: Tamanho médio dos cristálitos da zeólita \*BEA tratada pelo método NaOH-HCl.

### 3.1.3 Fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX)

A razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , calculada pelos resultados obtidos na análise de FRX encontram-se ilustrados na Tabela 3.1, que apresenta a razão Silica/Alumina dos materiais antes e após as modificações.

Material	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
HB	13
2x-HFSA	22
5Nb-HFSA	35
10Nb-HFSA	33
15Nb-HFSA	35
20Nb-HFSA	46
NaOH-HCl	39
5Nb-NaOH	42
10Nb-NaOH	41
15Nb-NaOH	41
20Nb-NaOH	38

Tabela 3.1: Razão Silica/Alumina dos materiais antes e após as modificações.

É perceptível dos resultados que todos os materiais apresentaram aumento na razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , mas por causas distintas. No tratamento 2x-HFSA, o Al pode ter sido removido da rede e se realocado principalmente como espécie extra-rede. Com isso, a vacância do Al foi preenchida por Si, gerando sílica amorfa na superfície. Por outro lado, o tratamento com NaOH pode ter rompido as ligações Si-O da rede, o que resultou na acomodação do Si na superfície externa do material como silanol, e o tratamento com HCl removeu espécies de Al fora da rede, o que facilitou a deposição do pentóxido de nióbio na superfície e aumentando a cristalinidade do material, conforme constatado pelos difratogramas. Análises posteriores, como por ICP e XPS, podem ilustrar com maior precisão o percentual elementar dos elementos, inclusive do pentóxido de nióbio impregnado [94, 95].

### 3.1.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

As Figuras 3.7 e 3.8 apresentam, respectivamente, os espectros no infravermelho dos materiais após os tratamentos 2x-HFSA, NaOH-HCl e impregnação com Nb. Em todos eles é possível observar, em torno de  $3000\text{ cm}^{-1}$ , uma banda de absorção de água pela zeólita.

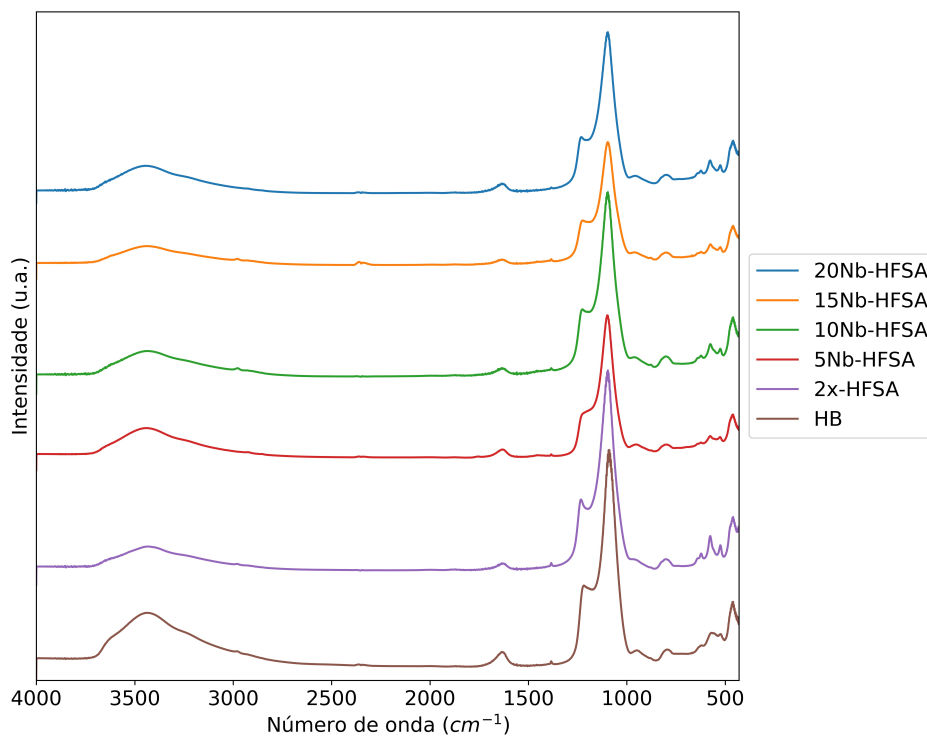


Figura 3.7: Espectros no infravermelho dos catalisadores submetidos ao tratamento 2x-HFSA.

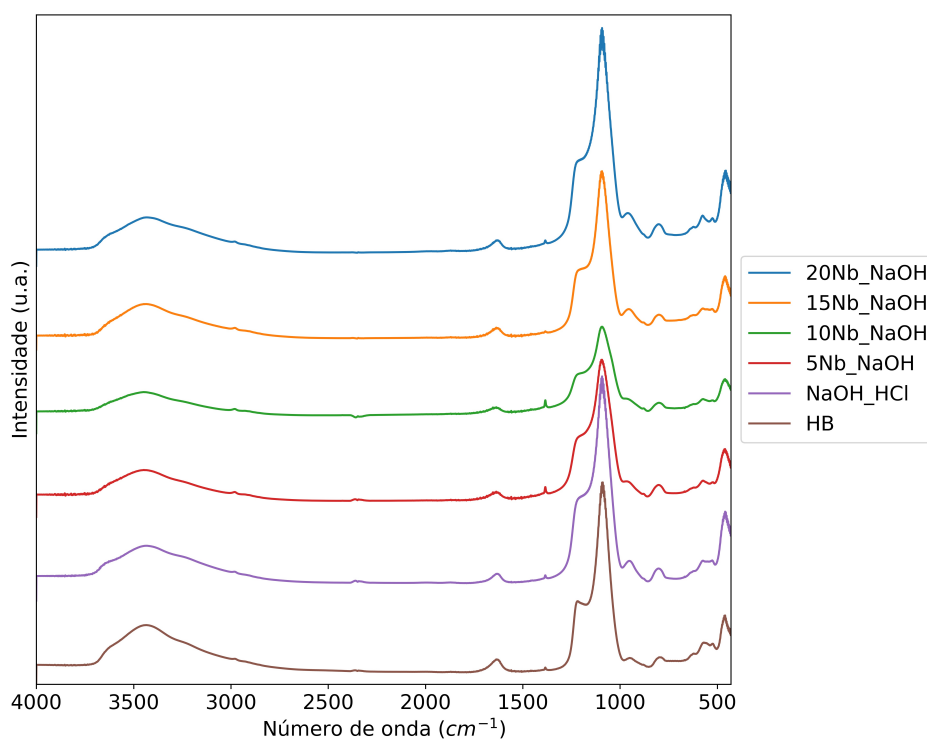


Figura 3.8: Espectros no infravermelho dos catalisadores submetidos ao tratamento NaOH-HCl.

Em todos os materiais foram identificados os sinais em aproximadamente 1220 cm<sup>-1</sup>

(A), que corresponde à vibração simétrica externa do tetraedro  $\text{SiO}_4$ , e em aproximadamente  $1089 \text{ cm}^{-1}$  (B), que diz respeito à vibração simétrica entre o átomo T e os átomos de oxigênio (ou seja, ligação O-T-O) [96, 72, 97]. É possível observar também que, após as modificações, houve deslocamento destes sinais para maiores números de onda, tratando-se de um acontecimento esperado em desaluminizações devido ao aumento da razão Si/Al. Como não foi observado mais deslocamento após as impregnações, infere-se que a remoção de Al se deu exclusivamente pelos tratamentos, sem influência da adição do pentóxido de nióbio [72]. É visível que o sinal nos materiais tratados pelo método 2x-HFSA são mais discretos que dos materiais modificados via NaOH-HCl, possivelmente por causa do rompimento das ligações Si-O promovida pelo NaOH e da remoção de Al promovida pelo HCl [72, 98].

Observando as Figuras 3.9 e 3.10, nota-se a presença das bandas de absorção em torno de  $500 \text{ cm}^{-1}$  e  $600 \text{ cm}^{-1}$ , que correspondem às vibrações dos anéis de 6 membros da zeólita \*BEA [72, 99].

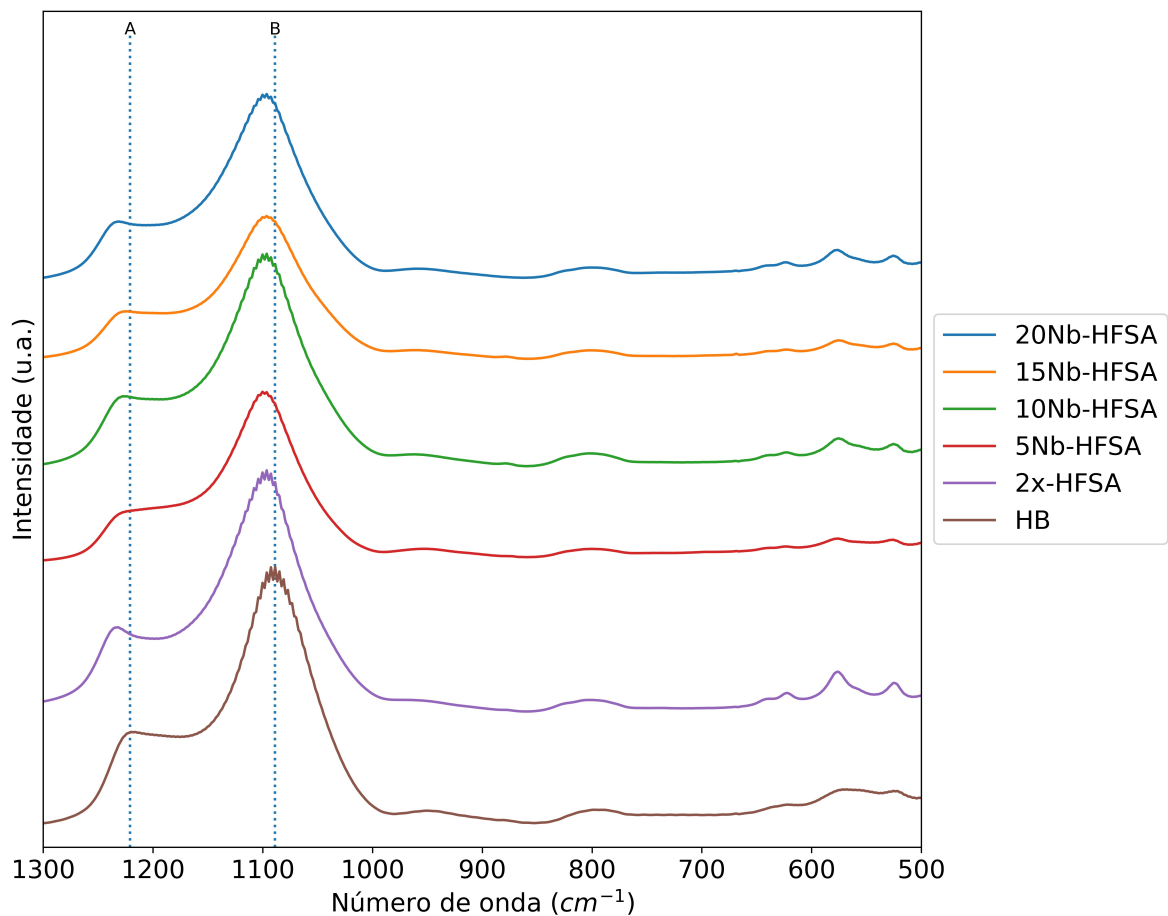


Figura 3.9: Espectros no infravermelho dos catalisadores submetidos ao tratamento 2x-HFSA.



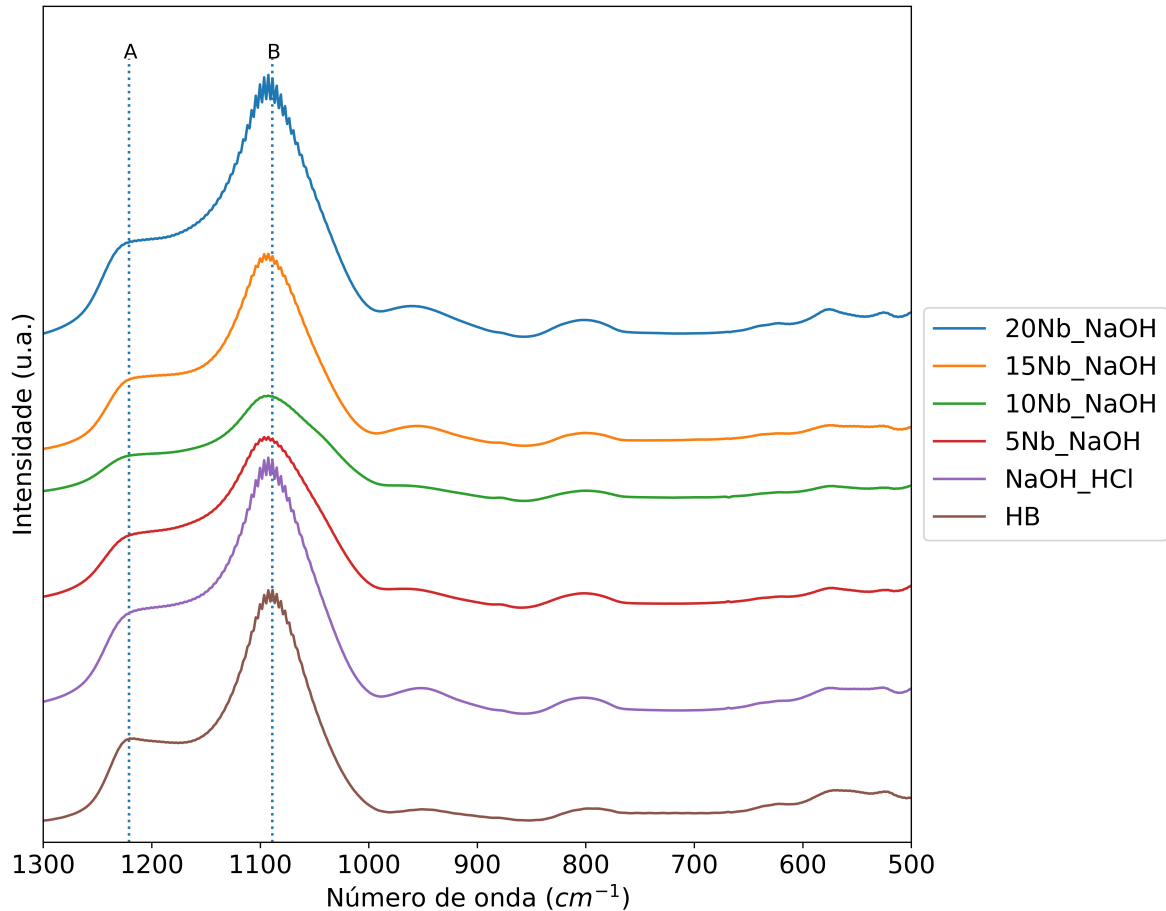


Figura 3.10: Espectros no infravermelho dos catalisadores submetidos ao tratamento NaOH-HCl.

### 3.1.5 Análise da área superficial e da porosidade

Na Tabela [3.2](#) estão apresentados todos os resultados obtidos por meio da análise de porosidade e superfície dos materiais modificados. Neles, percebe-se que  $S_{EXT}$  elevou-se discretamente ( $3 \text{ m}^2$ ) com o tratamento HFSA, mas o tratamento NaOH-HCl elevou em  $30 \text{ m}^2$  a superfície externa. A adição de até 10% de Nb nos materiais resultaram na queda dessa área, mas percentuais superiores promoveram uma elevação na área externa. Este fator pode ter sido notado pela área superficial do material suportado, o que pode representar formação de aglomerados de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  em percentuais maiores que 10%.

O tratamento 2x-HFSA promoveu a diminuição de  $S_{Micro}$  assim como a impregnação do Nb. Apesar disso, o aumento no percentual do óxido não influenciou um mesmo comportamento na área microporosa, sugerindo que a deposição do óxido aconteceu essencialmente na superfície externa. Já os materiais submetidos ao tratamento NaOH-HCl apresentaram um aumento na superfície microporosa na medida em que o percentual de Nb aumentou. Este acontecimento está em concordância com os resultados obtidos pela

microscopia, uma vez que o formato esférico da zeólita tratada com 2x-HFSA promove melhor distribuição do óxido suportado ao material e inibe a detecção dos microporos pelos gases que fazem a medida da área superficial. Por outro lado, a superfície irregular desfavoreceu a distribuição do óxido na área externa e não impediu o acesso aos microporos para a amostra tratada com NaOH-HCl.

Ambos os tratamentos favoreceram a formação de  $S_{Meso}$ , sendo que o NaOH-HCl foi o que formou mais devido à sua capacidade de quebrar as ligações Si-O da rede, não apenas remover o Al. Além disso, nota-se um comportamento de redução da área de mesoporos após os dois tratamentos e impregnação com cerca de 10% de Nb: em 5%, 15 e 20% os valores são maiores.

O  $V_{Micro}$  encontrado foi praticamente o mesmo em ambos os tratamentos, sendo que a diminuição foi gradual no tratamento NaOH-HCl seguido da impregnação com o óxido. A flutuação pode ter sido identificada devido ao acesso tanto dos microporos remanescentes na zeólita quanto do próprio óxido. No material tratado pelo método 2x-HFSA, o volume de microporos manteve-se constante, o que pode ser um indício de contribuição em microporosidade pelo  $Nb_2O_5$ . Existe também a possibilidade dos microporos terem se transformado em mesoporos, o que pode acontecer com zeólitas de  $Si/Al < 20$  ao serem tratadas com NaOH, o que promove a remoção do Si, e com HCl, restaurando a acidez de Brønsted e removendo as espécies de Al externamente depositadas [100, 101].

O  $V_{Tporo}$  subiu em ambos os tratamentos, mas teve comportamentos distintos após a impregnação do óxido. Nos materiais tratados pelo método 2x-HFSA, o aumento do percentual de Nb diminuiu o volume total de poros, possivelmente em decorrência da deposição do óxido não só sob os microporos, mas também sob os mesoporos zeolíticos. Por outro lado, o tratamento NaOH-HCl promoveu o aumento do volume total de poros, possivelmente pela deposição do óxido de maneira mais proeminente sobre os microporos em relação aos mesoporos.

As isotermas de adsorção-dessorção do  $N_2$  dos materiais encontram-se ilustradas no Apêndice. Em todos os materiais, as isotermas encontradas são do tipo Ia com presença de histerese do tipo IV, que indicam a presença de microporos aproximadamente de 1 nm e de mesoporos [102, 103, 104].

Material	SBET (m <sup>2</sup> /g)	SEXT (m <sup>2</sup> /g)	SMicro (m <sup>2</sup> /g)	SMeso (m <sup>2</sup> /g)	VMicro (cm <sup>3</sup> /g)	VTporo (cm <sup>3</sup> /g)
HB	649	190	458	188	0,18	0,79
2x-HFSA	577	193	384	192	0,15	0,8
5Nb-HFSA	462	170	292	174	0,12	0,7
10Nb-HFSA	448	156	292	159	0,12	0,63
15Nb-HFSA	452	158	293	163	0,12	0,63
20Nb-HFSA	452	163	288	169	0,12	0,57
NaOH-HCl	606	220	387	214	0,16	0,87
5Nb-NaOH	385	199	187	107	0,08	0,71
10Nb-NaOH	340	132	208	97	0,03	0,5
15Nb-NaOH	484	272	211	171	0,03	0,67
20Nb-NaOH	519	278	241	191	0,04	0,77

Tabela 3.2: Propriedades texturais dos materiais zeolíticos.  $S_{\text{BET}}$ : área superficial específica, obtida por BET;  $S_{\text{EXT}}$ : área superficial externa, obtida por t-plot;  $S_{\text{Micro}}$ : área da superfície microporosa, obtida por t-plot;  $S_{\text{Meso}}$ : área da superfície mesoporosa, obtida por BJH;  $V_{\text{Micro}}$ : volume microporoso, obtido por t-plot;  $D_{\text{MedPor}}$ : diâmetro médio dos poros, obtido por BJH;  $V_{\text{Poro}}$ : volume total de poros, obtido por single point adsorption.

### 3.1.6 Ressonância magnética nuclear no estado sólido com rotação no ângulo mágico (RMN-MAS) de $^{27}\text{Al}$ e $^{29}\text{Si}$

Os resultados apresentados nas Figuras 3.11 e 3.12 ilustram, respectivamente, os espectros de RMN-MAS de  $^{27}\text{Al}$  dos materiais tratados pelos métodos 2x-HFSA e NaOH-HCl.

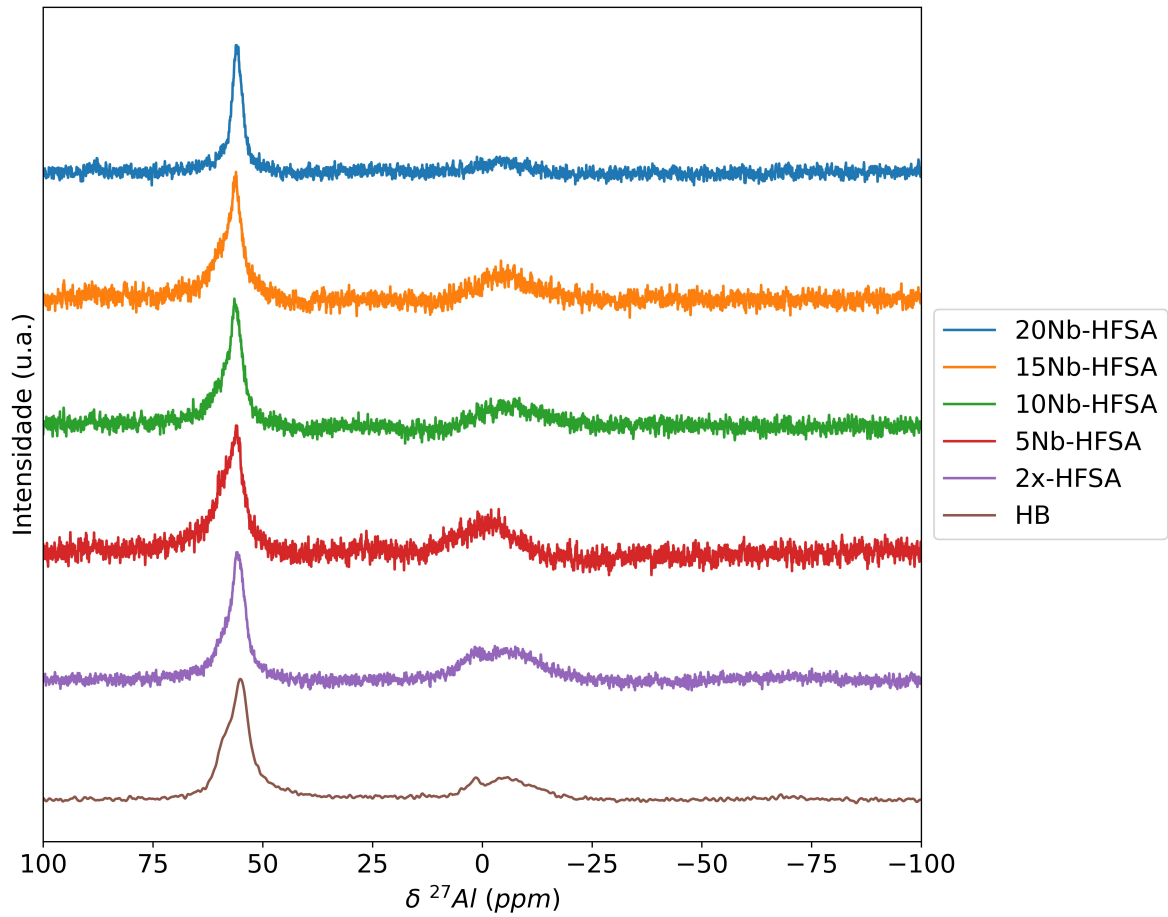
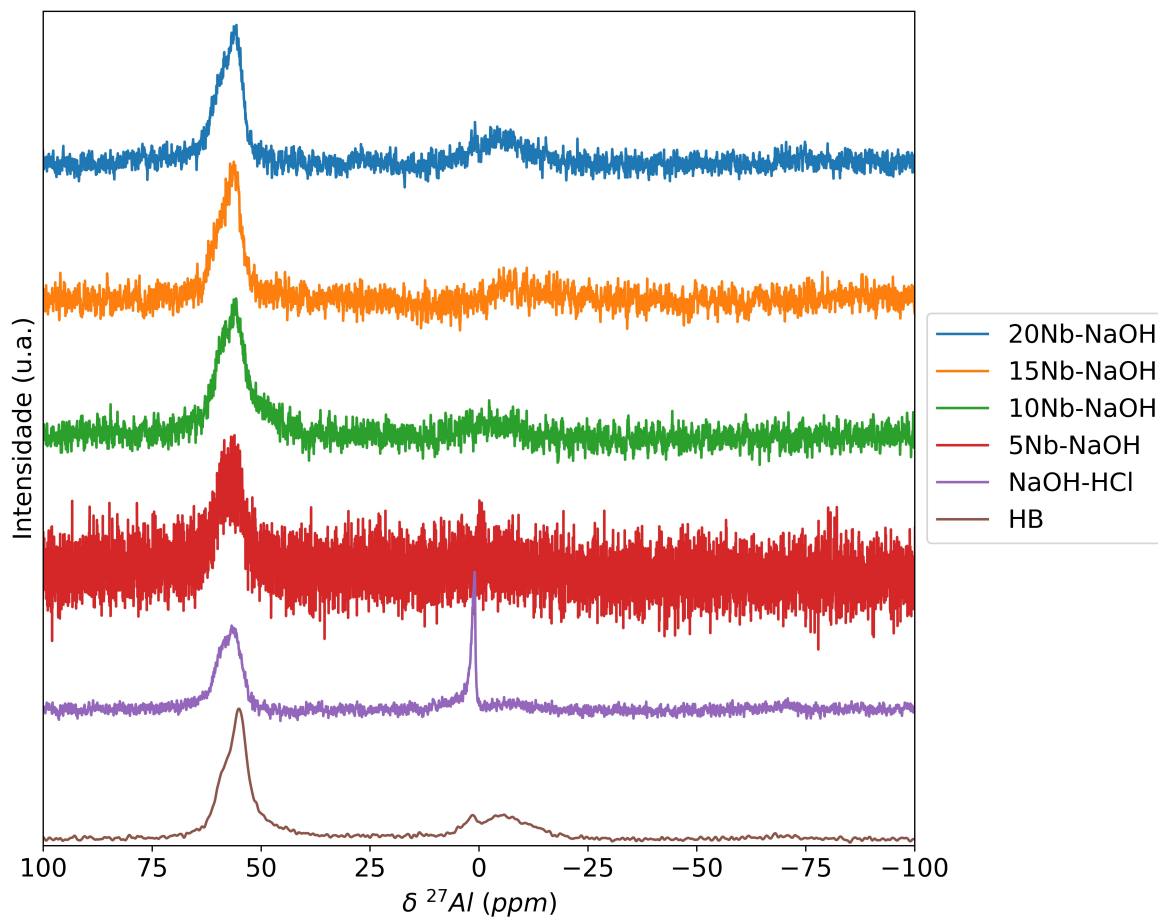


Figura 3.11: RMN-MAS  $^{27}\text{Al}$  Nb-HFSA.

Figura 3.12: RMN-MAS  $^{27}\text{Al}$  Nb-NaOH

Estes espectros foram deconvoluídos (consultar no Apêndice) e integrados em duas regiões de deslocamento químico (resultados na Tabela [3.3](#)): de 40 a 80 ppm encontra-se o deslocamento característico ao Al tetraédrico da rede (Al-Td) e de -22 a 22 ppm o da espécie de Al octaédricamente coordenada (Al-Oh) [\[72, 105, 106\]](#).

Material	$\delta$ Al-Td (ppm)	Área (%)	$\delta$ Al-Oh (ppm)	Área (%)
HB	55,54	57	-4,02	43
2x-HFSA	55,83	57	-4,25	43
5Nb-HFSA	56,88	70	-0,94	30
10Nb-HFSA	56,44	70	-6,84	30
15Nb-HFSA	56,63	69	-5,18	31
20Nb-HFSA	55,85	81	-4,31	19
NaOH-HCl	57,18	76	1,23	24
5Nb-NaOH	57,14	89	-1,4	11
10Nb-NaOH	56,61	91	-2,26	9
15Nb-NaOH	56,9	91	-7,18	9
20Nb-NaOH	56,9	78	-4,95	22

Tabela 3.3: Percentual das áreas correspondentes às espécies de alumínio tetraédrica (Al-Td) e octaédrica (Al-Oh), obtidas por  $^{27}\text{Al}$  RMN-MAS.

Dos espectros de  $^{27}\text{Al}$  RMN-MAS coletados, somente o do material NaOH-HCl apresentou um sinal intenso em 1,23 ppm, cuja área apresentou redução de 50% em comparação com o sinal encontrado no material HB. Este decaimento pode ter acontecido pela remoção majoritária das espécies de Al extra-rede proporcionada pelo HCl, mas as espécies remanescentes de Al-Oh foram coordenadas à rede zeolítica [105, 106]. Na literatura, o sinal em torno de 0 ppm refere-se ao Al-Oh mas, recentemente, discute-se que este sinal, na verdade, corresponde a uma subestrutura de pelo menos dois tipos de átomos de Al: espécies EFAl de coordenação 6 ( $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), que aparecem em torno de -0,6 ppm, e espécies EFAl octaédricas coordenadas à rede, que promovem um rompimento parcial da ligação Si-O-Al e que possuem três moléculas de água adsorvidas (devido à exposição ao ar do ambiente), aparecendo em torno de 0 ppm. A presença de água também pode hidrolisar as ligações Si-O-Al, o que facilita a conversão de possíveis espécies tricoordenadas da rede em octaédricas. Este acontecimento é verificado no sinal em torno de 0 ppm mas que, após a saturação do material com água, pode aumentar a largura do sinal em torno de -4 ppm [105, 106].

De modo geral, nota-se diminuição na área correspondente ao Al-Oh e aumento na área de Al-Td, indicando que ambos os tratamentos removeram as espécies EFAl que estavam presentes. Apesar dessa semelhança, o tratamento NaOH-HCl, como mencionado, reduziu mais expressivamente a presença do Al-Oh. A impregnação com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  contribuiu para a possível conversão do Al-Oh em Al-Td, uma vez que constatou-se aumento na área do deslocamento relacionado ao alumínio da rede. Apenas o material 20Nb-NaOH

apresentou novamente uma tendência de aumento do Al-Oh e redução do Al-Td em decorrência de sua alta mesoporosidade e baixa microporosidade, como analisado anteriormente nas propriedades texturais, o que indica que o elevado percentual de pentóxido de nióbio ocupou um espaço considerável da rede e dificultou a acomodação do Al como tetraédrico.

O sinal largo em torno de 55 ppm pode ser atribuído aos diferentes tipos de sítios T (tetraédricos) da rede em que o Al faz parte. Cada tipo de sítio T possui um deslocamento químico e, além disso, possui uma força ácida de Brønsted característica, conforme analisado em estudos teóricos [107]. Cada sítio T também depende do teor de Si do material zeolítico em questão. Sendo assim, considerando que o material estudado neste trabalho sofreu desaluminização, pelo aumento verificado na razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , serão considerados os seguintes aspectos de acidez, de acordo com a literatura ([106, 107, 108]): os sítios ácidos de Brønsted que são fortes apresentam deslocamento químico em 80 ppm (não observado no presente trabalho), os de força média têm deslocamento em torno de 57 ppm (correspondem ao Al de T1, do anel de 5 membros, em zeólitas \*BEA com alto teor de Si e baixo teor de Al) e os sítios de força fraca também têm deslocamento em torno de 57 ppm (mas correspondem ao Al de T3, pertencentes aos anéis de 6 membros) [106, 107, 108]. A Figura 3.13 indica a posição dos 9 sítios existentes na zeólita HBEA.

Analisando os resultados da Tabela 3.3, nota-se que o deslocamento químico sofrido pelo material tratado pelo método 2x-HFSA foi de 1 ppm e após o tratamento NaOH-HCl foi de 2 ppm (variações não significativas). Sendo assim, uma análise de RMN em duas dimensões teria maior sensibilidade para diferenciar os possíveis sítios T que constituem o material, uma vez que os materiais após os tratamentos parecem possuir acidez de Brønsted diferentes e, conseqüentemente, podem influenciar na seletividade das reações químicas aos quais forem submetidos.

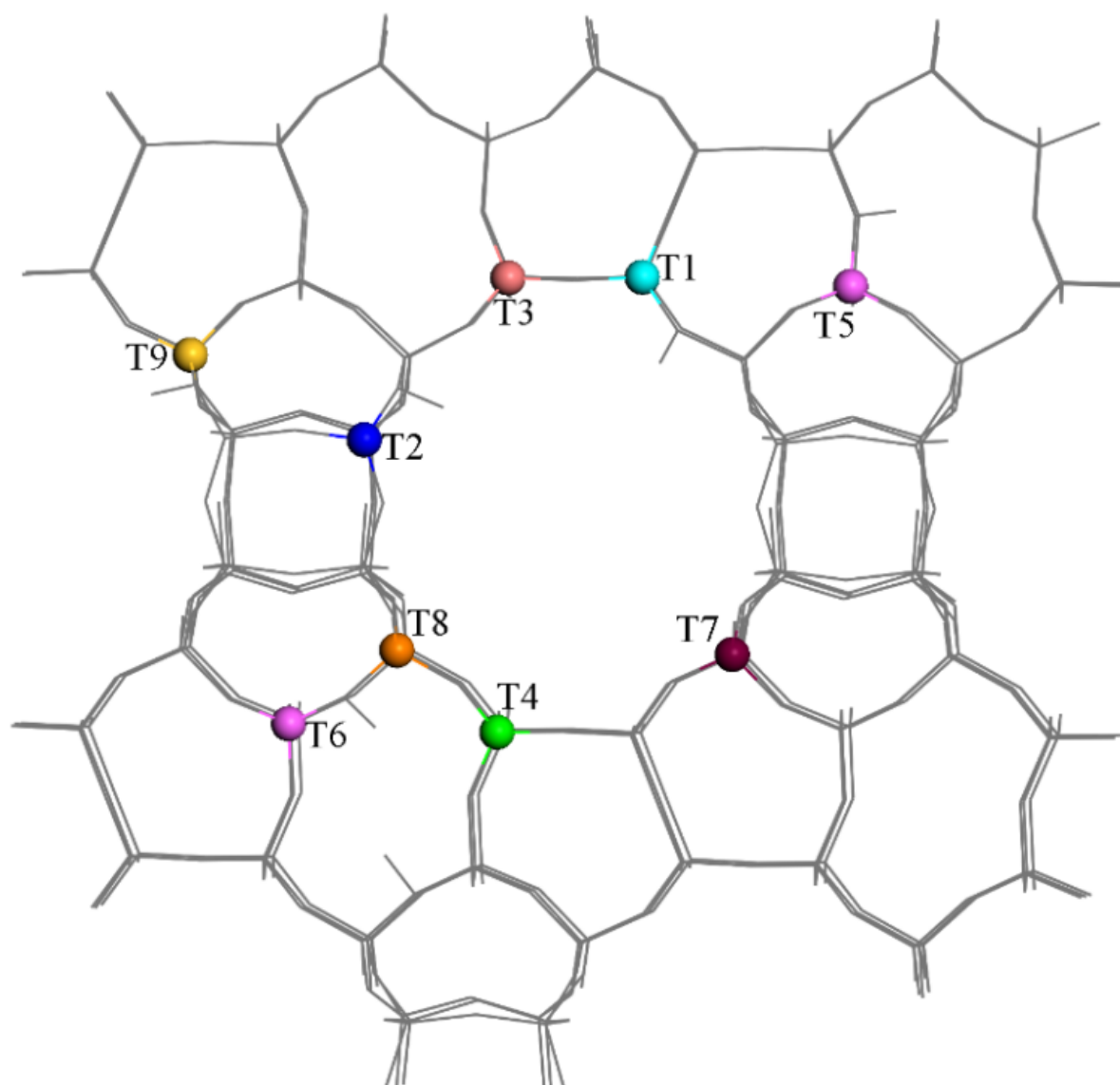
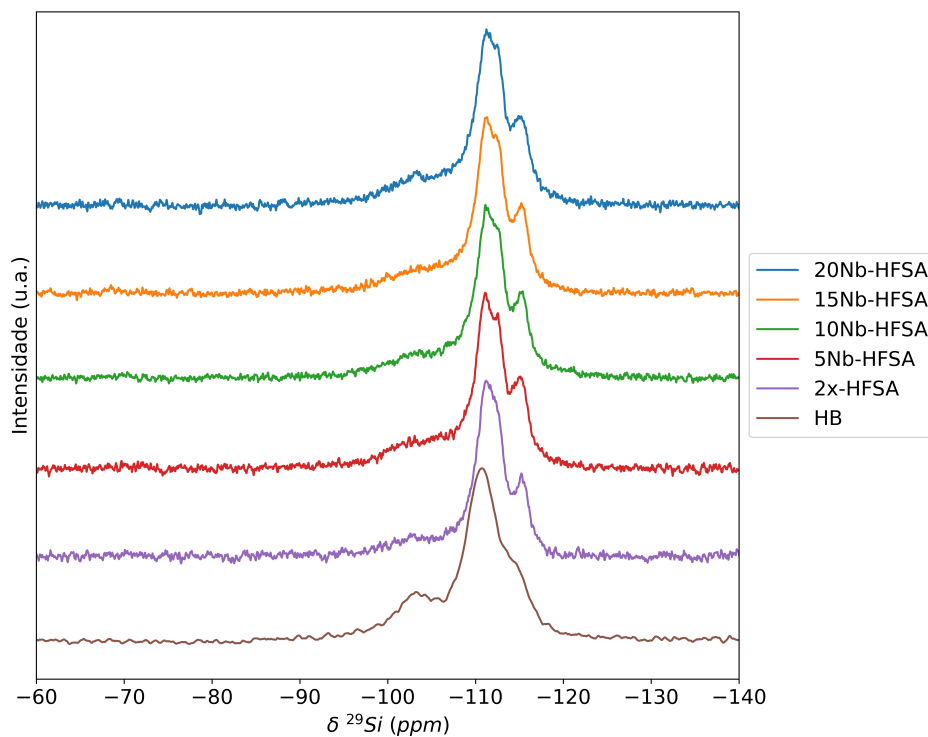
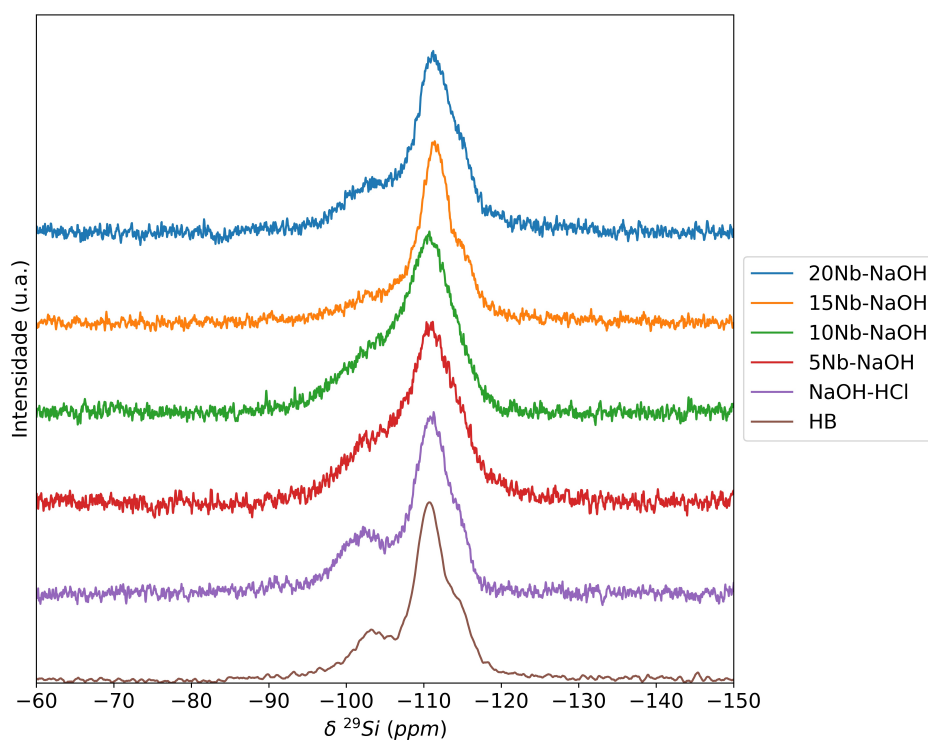


Figura 3.13: Sítios T da zeólita H-\*BEA. Reprodução [107].

Os resultados apresentados nas Figuras 3.14 e 3.15 ilustram, respectivamente, os espectros de RMN-MAS de  $^{29}\text{Si}$  dos materiais tratados pelos métodos 2x-HFSA e NaOH-HCl.



Figura 3.14: RMN-MAS  $^{29}\text{Si}$  Nb-HFSA.Figura 3.15: RMN-MAS  $^{29}\text{Si}$  Nb-NaOH.

Os cinco ambientes estruturais possíveis de átomos de Si coordenados tetraedricamente são designados por  $\text{Si}(n\text{Al})$ , onde  $n = 0, 1, 2, 3$  ou  $4$  e apresentam deslocamento químico característicos no RMN-MAS de  $^{29}\text{Si}$ , enquanto que as intensidades relativas dos

sinais referentes a cada ambiente indica a composição da rede [105]. Para diferenciá-los, os resultados foram deconvoluídos (consultar no Apêndice) e as áreas obtidas foram indicadas na Tabela 3.4

Materiais	$\delta$ (ppm) Q <sup>3</sup>	Área (%)	$\delta$ (ppm) Q <sup>4</sup>	Área (%)	$\delta$ (ppm) Q <sup>4</sup>	Área (%)
HB	-102,88	20	-110,73	67	-114,63	13
2x-HFSA	-102,46	8	-111,57	83	-115,36	9
5Nb-HFSA	-102,92	15	-111,53	74	-115,18	11
10Nb-HFSA	-102,95	20	-111,65	72	-115,35	8
15Nb-HFSA	-103,07	13	-111,62	78	-115,33	9
20Nb-HFSA	-103,07	14	-111,62	76	-115,30	10
NaOH-HCl	-101,92	26	-110,88	67	-114,13	7
5Nb-NaOH	-103,21	23	-110,70	66	-114,23	12
10Nb-NaOH	-103,55	29	-109,99	50	-112,79	21
15Nb-NaOH	-102,91	10	-111,42	84	-115,36	6
20Nb-NaOH	-102,66	18	-111,18	73	-114,57	10

Tabela 3.4: Percentual das áreas correspondentes aos sítios Q<sup>3</sup> e Q<sup>4</sup>, obtidas por <sup>29</sup>Si RMN-MAS.

Os sinais em torno de -102 ppm se referem ao ambiente químico Q<sup>3</sup>, ou seja, Si(1Al), e os sinais sobrepostos em torno de -111 e -115 ppm correspondem ao ambiente químico Q<sup>4</sup>, ou seja, Si(0Al) [72, 105]. Considerando o material HB, nota-se que o HFSA diminuiu consideravelmente o sinal de Q<sup>3</sup> em relação ao tratamento NaOH-HCl, o que possivelmente aconteceu pela remoção dos átomos de Al seguida da inserção de silício promovida pelo HFSA. A impregnação com Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> manteve a área de Q<sup>3</sup> em torno de 15%, com exceção apenas do material 10Nb-HFSA [2]. Por outro lado, o tratamento ácido-base promoveu áreas de Q<sup>3</sup> superiores, possivelmente pela remoção de Si pela base e de Al pelo ácido.

Os deslocamentos químicos de Q<sup>4</sup> tiveram comportamentos distintos, a depender do tratamento empregado. O uso do HFSA promoveu um desdobramento em -111 ppm, possivelmente pela formação de sílica amorfa sob o material e que possui deslocamento químico na mesma região, além da formação de um ombro em -114 ppm, diferenciando com mais precisão os ambientes Q<sup>4</sup>. Além disso, pode corresponder a mudanças estruturais dos polimorfos A e B, que formam o material. O uso de NaOH-HCl promoveu maior formação de ambientes ricos em Si, mas com menor precisão em comparação com o tratamento em estado sólido, possivelmente pela menor formação de sílica amorfa na superfície da zeólita, cenário corroborado pela cristalinidade relativa.

<sup>2</sup>O material 10Nb-HFSA também foi o que apresentou menor área externa e mesoporosa em comparação com os materiais do seu grupo.

### 3.1.7 Adsorção gasosa de piridina

As Figuras 3.16 e 3.17 apresentam os espectros no infravermelho obtidos dos materiais após submetidos à adsorção gasosa de piridina, conforme explicado na Seção 2.4.7. É possível observar que a zeólita HB apresenta maior intensidade nos sinais aparentes no intervalo de 1580 - 1420  $\text{cm}^{-1}$ : o sinal em 1543  $\text{cm}^{-1}$  corresponde à interação entre a piridina e os sítios ácidos de Brønsted, o sinal em 1445  $\text{cm}^{-1}$  aparece devido à interação entre a base e os sítios ácidos de Lewis e o sinal em 1490  $\text{cm}^{-1}$  corresponde à interação da base com ambos os sítios [109, 110]. Analisando os espectros qualitativamente, nota-se que todos os materiais preparados possuem sítios ácidos de Brønsted e de Lewis, que podem ser ativos em reações químicas.

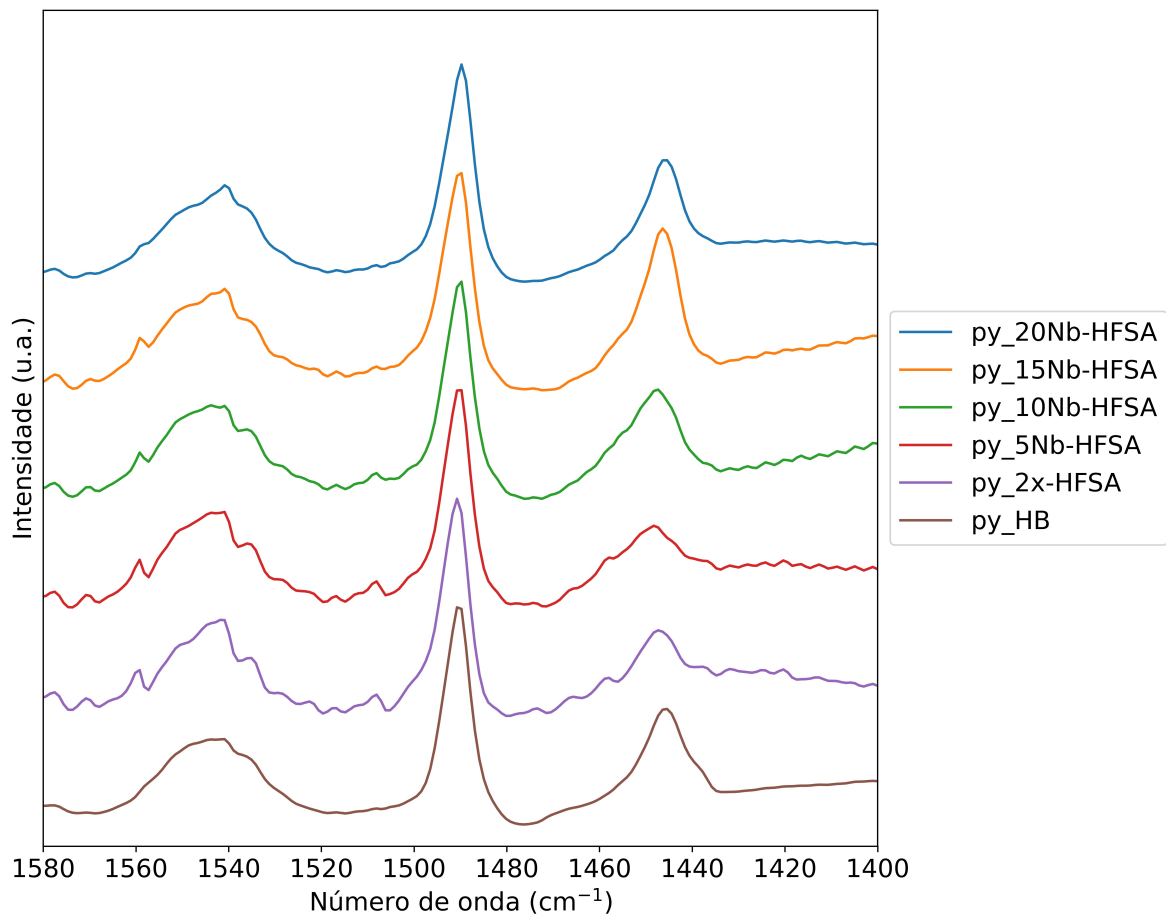


Figura 3.16: Espectros no infravermelho dos materiais submetidos ao tratamento 2x-HFSA após adsorção gasosa de piridina.

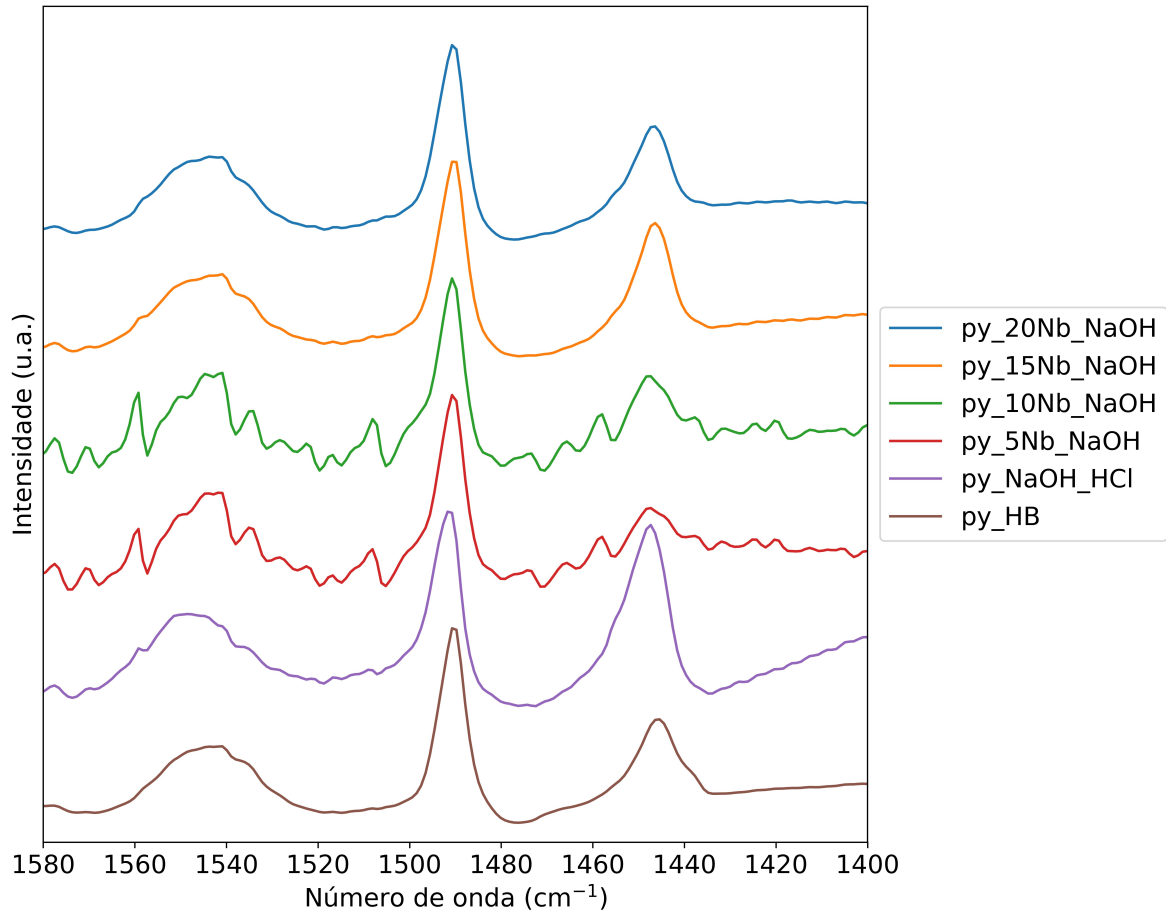


Figura 3.17: Espectros no infravermelho dos materiais submetidos ao tratamento NaOH-HCl após adsorção gasosa de piridina.

A Tabela 3.5 apresenta a razão entre as áreas correspondente aos sítios de Brønsted e os sítios de Lewis.

Tabela 3.5: Razão Brønsted/Lewis dos materiais antes e após as modificações.

Material	B/L
HB	0,78
2x-HFSA	1,57
5Nb-HFSA	1,87
10Nb-HFSA	1,00
15Nb-HFSA	0,70
20Nb-HFSA	1,13
NaOH-HCl	0,36
5Nb-NaOH	1,91
10Nb-NaOH	1,02
15Nb-NaOH	0,70
20Nb-NaOH	0,83

Analisando a razão, nota-se que o material 2x-HFSA tem maior valor que o material

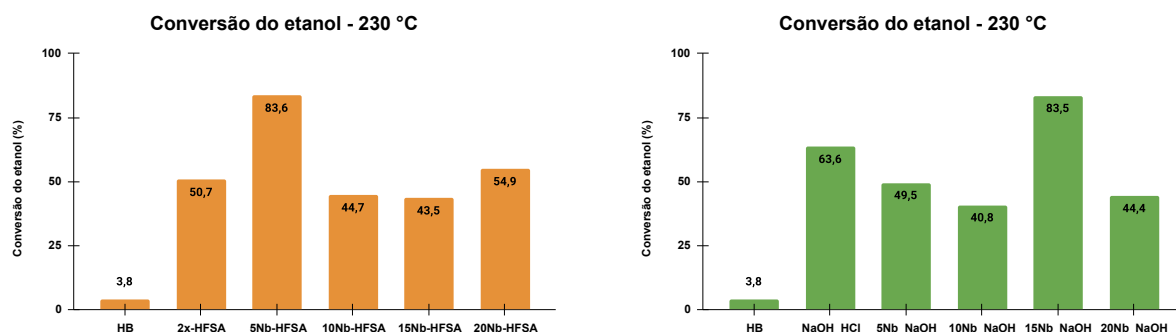
NaOH-HCl. Possivelmente, o hexafluorsilicato removeu apenas o Al extra-rede e adicionou átomos de Si ao material, mas o NaOH quebrou ligações Si-O da rede, o que resultou na diminuição dos sítios de Brønsted da zeólita. A impregnação com 5% em massa do pentóxido de Nb elevou a razão em ambos os materiais, mas no percentual superior a 15% voltou a decair. Este comportamento dá indícios de que o pentóxido de nióbio pode influenciar na reestruturação dos sítios de Brønsted, uma vez que possui eletronegatividade semelhante ao Al e, por causa disso, pode ter promovido a detecção da piridina interagindo com os sítios de Brønsted. Ainda assim, notou-se uma limitação neste fenômeno, uma vez que concentrações maiores do pentóxido de nióbio pode também formar sítios de Lewis, o que promove a diminuição da razão B/L.

## 3.2 Reações de desidratação

Como descrito anteriormente, foram feitas reações de desidratação do etanol e do 1-propanol em 230 e 250 °C. Os resultados encontram-se descritos por duas perspectivas: conversão do álcool e seletividade.

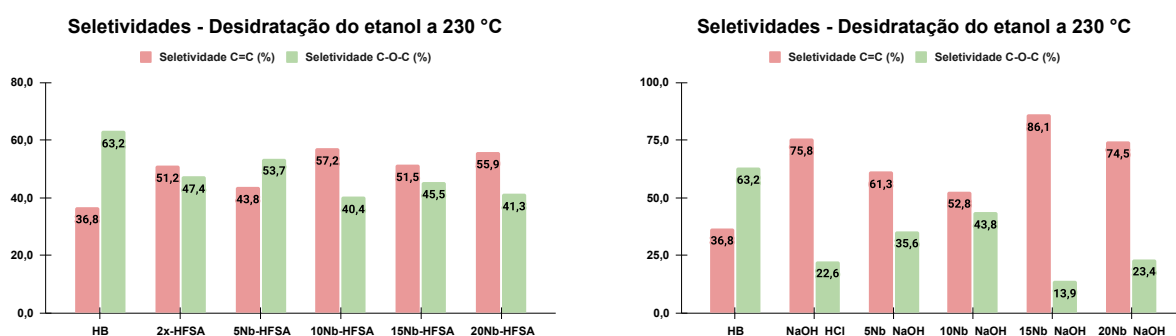
- Conversão do etanol e seletividade dos produtos na desidratação a 230 °C.

As Figuras [3.18a](#) e [3.18b](#) apresentam a conversão do etanol com os catalisadores tratados pelos métodos 2x-HFSA e NaOH-HCl, respectivamente. Destes resultados, é possível perceber que todos os catalisadores promoveram maior conversão do etanol em algum produto em comparação com a zeólita de partida (HB). O tratamento com NaOH-HCl promoveu uma conversão 13% maior do que o tratamento 2x-HFSA, o que pode ter acontecido pela maior formação de mesoporos promovida pela base em relação ao hexafluorsilicato, conforme visto nas análises de porosidade. Dessa forma, o etanol pôde acessar os sítios ácidos com maior facilidade.



(a) Conversão do etanol a 230 °C com catalisadores tratados pelo método 2x-HFSA.

(b) Conversão do etanol a 230 °C com catalisadores tratados pelo método NaOH-HCl.



(c) Seletividade dos produtos da desidratação do etanol a 230 °C com catalisadores tratados pelo método 2x-HFSA.

(d) Seletividade dos produtos da desidratação do etanol a 230 °C com catalisadores tratados pelo método NaOH-HCl.

Figura 3.18: Resultados da reação de desidratação do etanol a 230 °C, apresentando conversão e seletividade para catalisadores tratados pelos métodos 2x-HFSA e NaOH-HCl.

Após a adição do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , nota-se que o catalisador 5Nb-HFSA foi o de maior conversão do etanol. Este resultado pode ter sido influenciado pela alta superfície externa e mesoporosidade em relação aos demais catalisadores que receberam o mesmo tratamento. Apesar da alta mesoporosidade e superfície externa em relação aos materiais tratados pelo método 2x-HFSA, foi o catalisador 15Nb-NaOH que teve maior conversão em relação aos demais catalisadores que receberam o mesmo tratamento e foram impregnados com o óxido de nióbio. Isso significa que a quantidade de nióbio no material contribuiu para a formação de sítios ácidos, mas que quantidades acima de 15% podem dificultar o acesso do álcool ao sítio ácido, muito provavelmente pela formação de aglomerados amorfos do óxido na superfície do catalisador.

Em suma, a pequena quantidade de nióbio acrescida ao material com tratamento sólido foi o suficiente para promover a conversão do reagente em produto. Para analisar a seletividade do que foi formado, as Figuras 3.18c e 3.18d apresentam gráficos de barras

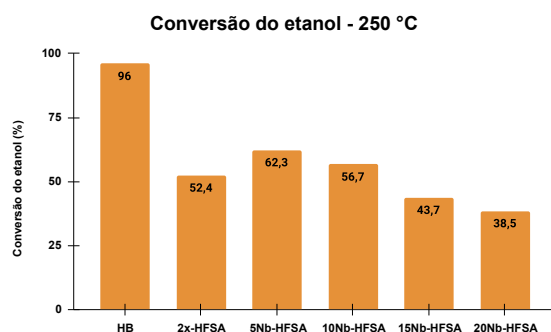
com o percentual das principais substâncias formadas: dietil éter (DEE) e etileno.

De maneira geral, a seletividade obtida nos catalisadores tratados pelo método 2x-HFSA e impregnados com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  foi de 50 %, enquanto que nos catalisadores tratados com NaOH-HCl observou-se uma seletividade maior para o etileno, atingindo o 86 % no catalisador 15Nb-NaOH. Este comportamento reforça a hipótese de que os sítios ácidos deste tratamento favorece o acesso aos sítios ativos, ao passo que o tratamento em estado sólido favoreceu mais de sílica amorfa na superfície [72].

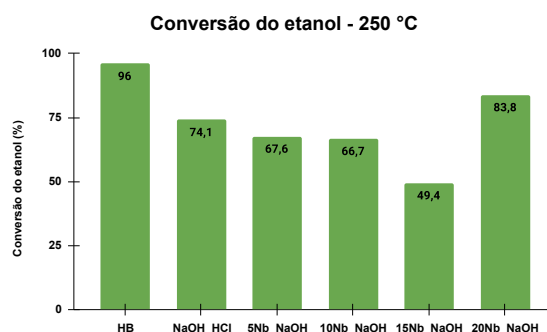
- Conversão do etanol e seletividade dos produtos na desidratação a 250 °C.

As Figuras 3.19a e 3.19b apresentam a conversão do etanol com os catalisadores tratados pelos métodos 2x-HFSA e NaOH-HCl, respectivamente. É importante notar que, além da maior temperatura, houve maior injeção de reagente. Em todos os catalisadores, a zeólita HB foi a única que apresentou conversão acima de 95% do reagente e o catalisador tratado com a base e o ácido apresentaram conversão 20% acima do tratamento pelo método 2x-HFSA. A alta conversão da HB é, provavelmente, resultado da maior acessibilidade de etanol e da maior temperatura da reação.

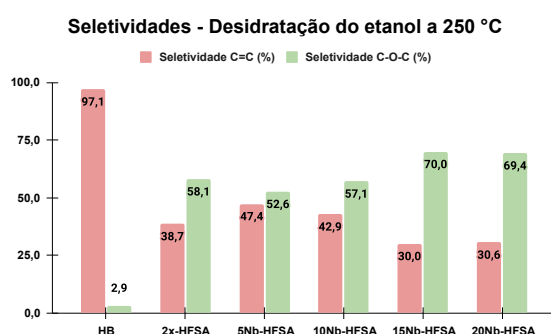
Comparando os materiais após a impregnação do pentóxido de nióbio, os catalisadores de maior conversão foram o 5Nb-HFSA e o 20Nb-NaOH. Neste segundo catalisador, ao contrário do que aconteceu na reação de 230 °C, a elevação na temperatura favoreceu a difusão do etanol nos sítios ácidos presentes em maiores poros. Considerando a Tabela 3.2, os materiais com Nb que possuem mais volume de poros foram justamente estes, que apresentam maior volume total. Logo, pode-se inferir que o aumento da temperatura favorece também a acessibilidade a sítios que antes não tinham sido alcançados pelo etanol.



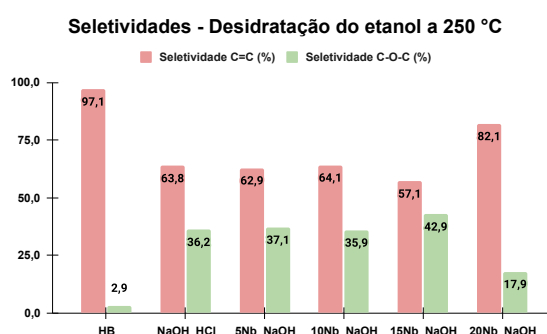
(a) Conversão do etanol a 250 °C com catalisadores tratados pelo método 2x-HFSA.



(b) Conversão do etanol a 250 °C com catalisadores tratados pelo método NaOH-HCl.



(c) Seletividade dos produtos da desidratação do etanol a 250 °C com catalisadores tratados pelo método 2x-HFSA.



(d) Seletividade dos produtos da desidratação do etanol a 250 °C com catalisadores tratados pelo método NaOH-HCl.

Figura 3.19: Resultados da reação de desidratação do etanol a 250 °C, apresentando conversão e seletividade para catalisadores tratados pelos métodos 2x-HFSA e NaOH-HCl.

A seletividade para etileno é superior a 95 % ao utilizar-se a \*BEA protônica como catalisador nas condições descritas, mas esta decai cerca de 30 % após o tratamento NaOH-HCl e cerca de 50% após o tratamento pelo método 2x-HFSA. Sabe-se que este tratamento (2x-HFSA) diminui a quantidade de sítios de Brønsted, mas promove a perda de cristalinidade devido a inserção de Si no lugar dos átomos de Al, sendo que, possivelmente, essa troca de átomos resulta na formação de sílica amorfa na superfície do catalisador ou mesmo na formação de espécies hidroxiladas (Si-OH), cuja força ácida é inferior aos sítios de Brønsted. Por outro lado, o tratamento com hidróxido de sódio seguido de ácido clorídrico manteve a seletividade para etileno superior a 60 %. Este fenômeno também reforça a ideia de que o tratamento NaOH-HCl, a alta temperatura e o maior volume de etanol promoveu acesso a sítios mais ácidos (possivelmente Brønsted) da zeólita, o que favoreceu a formação da olefina em comparação ao éter.

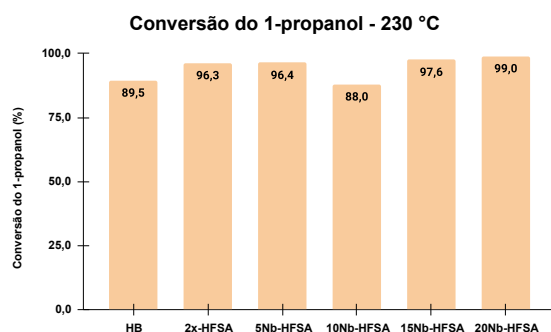
Após a impregnação com Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, notou-se um aumento na seletividade para o DEE



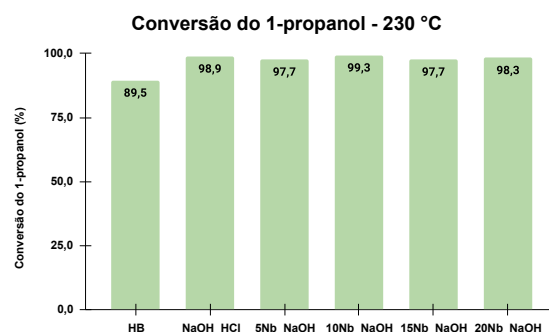
na medida em que se aumentava o percentual mássico do óxido. Isso se deu por causa da mudança na concencetração dos sítios de Brønsted da zeólita em sítios ácidos formados pelas hidroxilas, que são mais fracos, e também pela formação dos sítios de Lewis do Nb, que também são mais fracos e direcionam os produtos da reação para o éter [72]. De maneira semelhante ao que aconteceu na desidratação a 230 °C, houve maior seletividade para o etileno nos materiais que foram submetidos ao tratamento NaOH-HCl. A quebra da ligação Si-O da rede foi compensada pela formação de mesoporos, o que facilitou o contato do etanol aos sítios cataliticamente ativos mais fortes, promovendo maior seletividade para o etileno. Além disso, possivelmente não houve tendência na queda da cristalinidade em decorrência da formação de espécies de sílica amorfa na superfície, o que possivelmente seria removido pelo HCl, corroborado pela baixa razão sílica/alumina.

- Conversão do 1-propanol e seletividade do propeno na desidratação a 230 °C.

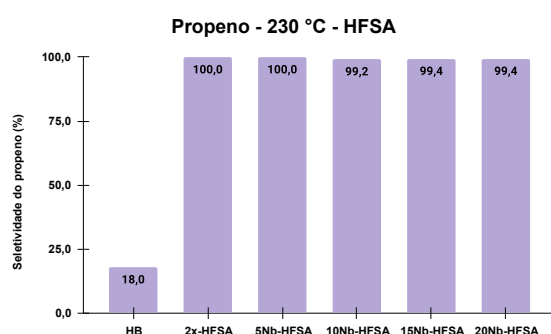
As Figuras 3.20a e 3.20b apresentam, respectivamente, o percentual de conversão do 1-propanol após a modificação pelos métodos 2x-HFSA e NaOH-HCl. Com exceção do material 10 Nb-HFSA, todos os demais tiveram maior conversão do que a zeólita de partida, comportamento este que, possivelmente, deu-se pela baixa área mesoporosa do material.



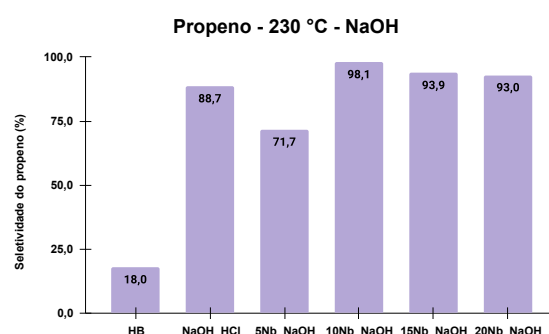
(a) Conversão do 1-propanol a 230 °C com catalisadores tratados pelo método 2x-HFSA.



(b) Conversão do 1-propanol a 230 °C com catalisadores tratados pelo método NaOH-HCl.



(c) Seletividade dos produtos da desidratação do 1-propanol a 230 °C com catalisadores tratados pelo método 2x-HFSA.



(d) Seletividade dos produtos da desidratação do 1-propanol a 230 °C com catalisadores tratados pelo método NaOH-HCl.

Figura 3.20: Resultados da reação de desidratação do 1-propanol a 230 °C, apresentando conversão e seletividade para catalisadores tratados pelos métodos 2x-HFSA e NaOH-HCl.

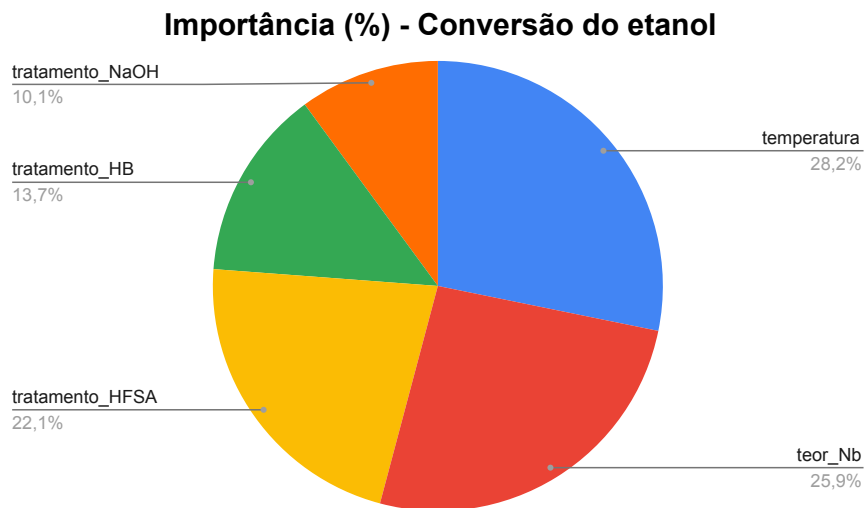
A seletividade do propeno [111, 112] foi significativamente maior após as modificações, tendo sido completamente formado com os materiais 2x-HFSA e 5Nb-HFSA, ou seja, nos catalisadores que, possivelmente, tiveram redução na quantidade de sítios ácidos zeolíticos e aumento nos sítios ácidos formados pelas espécies de Al extra rede e pelas espécies de Nb e Si hidroxiladas que ficam na superfície. Como a superfície microporosa no material 5Nb-NaOH foi a mais baixa dentre todos os catalisadores, provavelmente muitos sítios catalíticos fortes estavam inacessíveis devido ao tamanho das moléculas de reagentes e produtos formados.

Medidas adicionais, como titulação calorimétrica, TPD de piridina ou amônia, além de reações em outras condições, podem complementar as informações obtidas nos resultados preliminares dessas reações. Avaliar com maior precisão a força e os tipos de sítios ácidos disponíveis em cada material pode permitir um controle mais preciso na formação do produto de interesse. Além disso, associar a força dos sítios catalíticos ao produto final

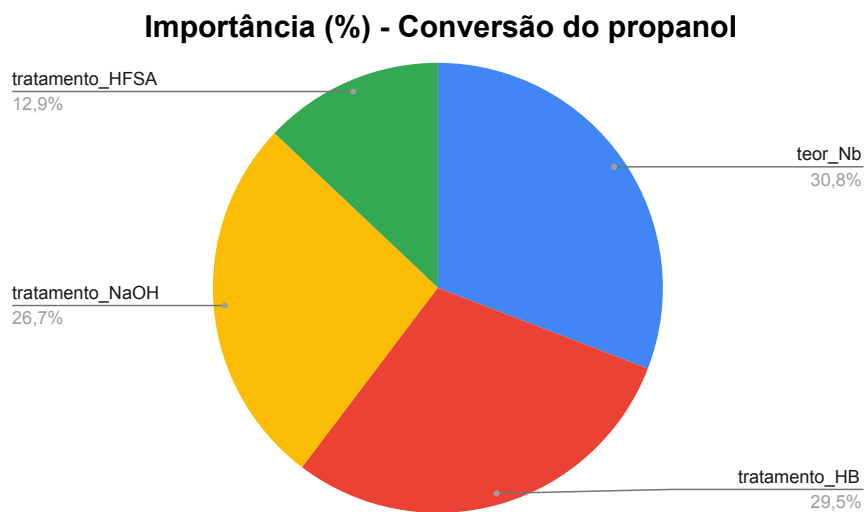
também é fundamental.

### 3.3 Importância das variáveis

As Figuras 3.21a e 3.21b ilustram a importância percentual de cada uma das variáveis escolhidas neste trabalho para que o álcool fosse convertido em produto.



(a)



(b)

Figura 3.21: Importância das variáveis na conversão do etanol e do propanol.

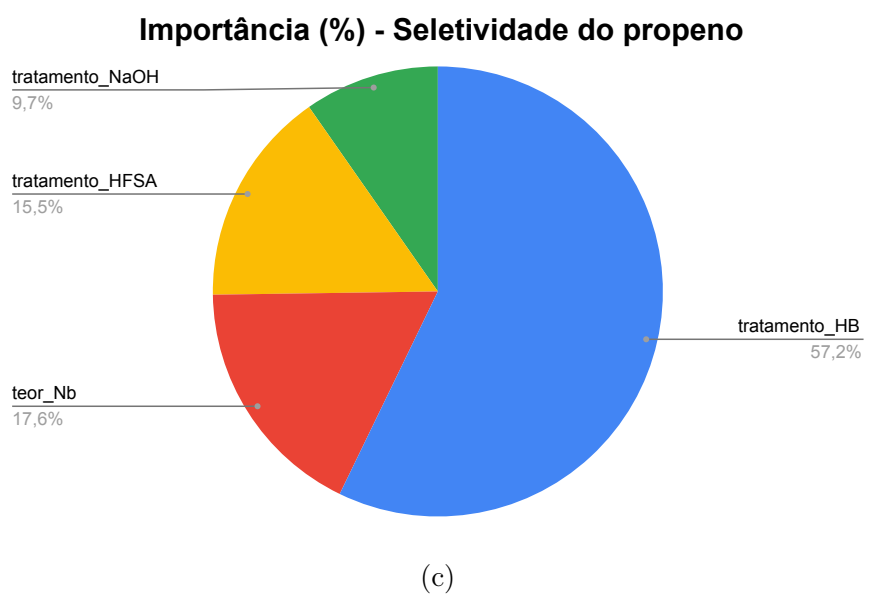
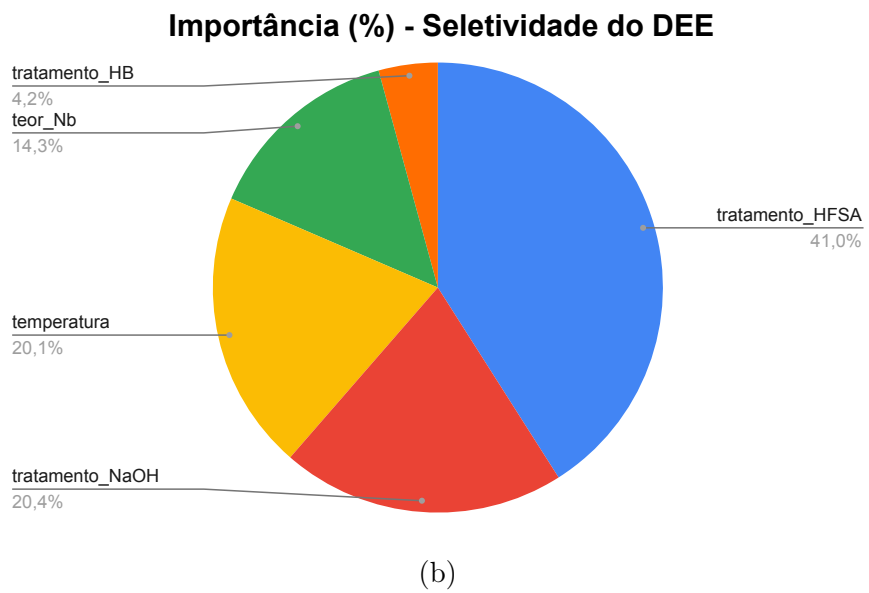
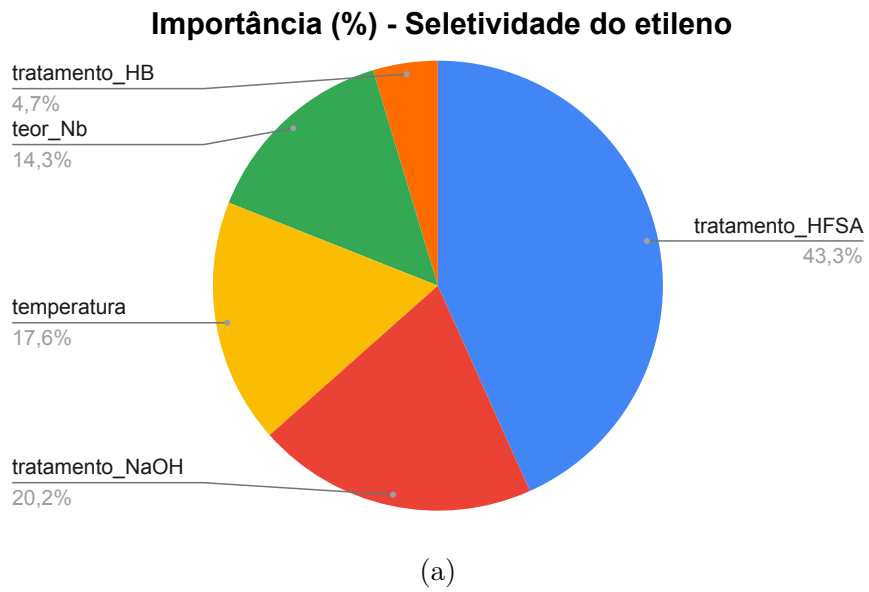


Figura 3.22: Importância das variáveis na seletividade para etileno, DEE e propeno.

É possível observar que a temperatura da reação, o teor de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e o tratamento pelo método 2x-HFSA foram as variáveis de maior influência na conversão do etanol em produto, uma vez que estudos da literatura também notaram a mesma tendência [72]. Para a conversão do 1-propanol, o teor de Nb e o tratamento HB<sup>3</sup> foram as variáveis de maior relevância para o resultado obtido.

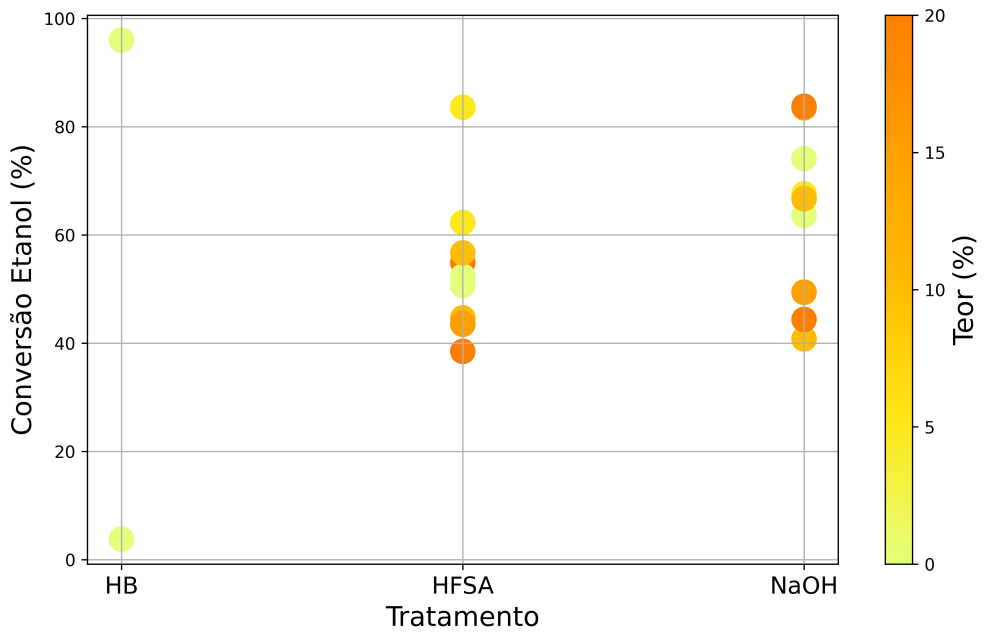
No que diz respeito à seletividade dos produtos obtidos, os gráficos ilustrados nas Figuras 3.22a, 3.22b e 3.22c apresentam as variáveis de maior importância para a obtenção do etileno, do DEE e do propeno, respectivamente.

A obtenção do etileno e do DEE foi fortemente influenciada pelo tratamento HFSA, seguido do tratamento NaOH-HCl e pela temperatura da reação. Como a reação de obtenção do propeno foi feita apenas na temperatura de 230 °C, esta variável não teve relevância em termos comparativos. Logo, notou-se que este produto teve alta influência da \*BEA protônica em percentual bem inferior ao teor de Nb.

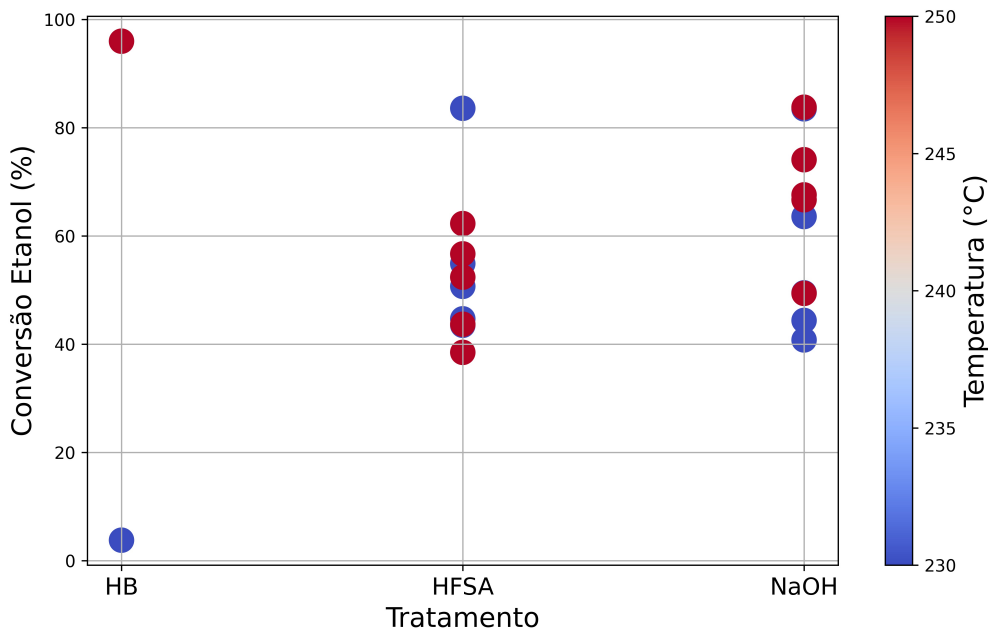
Agora que foram explicitadas as variáveis mais importantes, cada uma delas será explorada para identificar o melhor catalisador para o produto de interesse (neste caso, o objetivo, ou também chamado de *target*). As Figuras 3.23a e 3.23b correlacionam o tratamento empregado com o teor de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e a temperatura da reação na conversão do etanol.

---

<sup>3</sup>A designação **tratamento\_HB** é usada para referenciar-se à zeólita de partida, conforme explicado na metodologia deste trabalho. Neste caso, não foi submetido nenhum outro tratamento e serve como material comparativo.



(a)



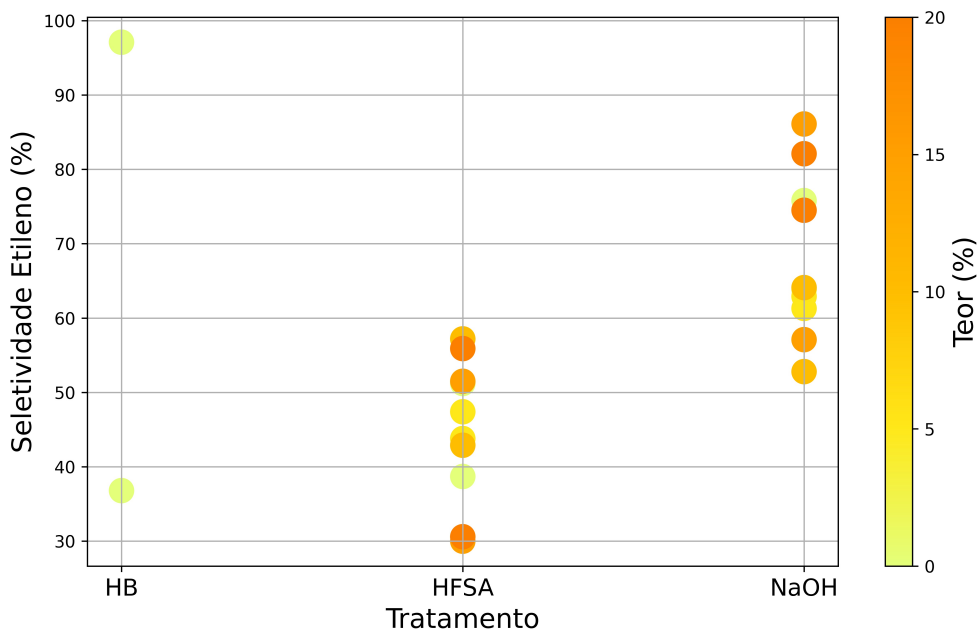
(b)

Figura 3.23: Correlação entre o tratamento empregado com o teor de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e a temperatura da reação na conversão do etanol.

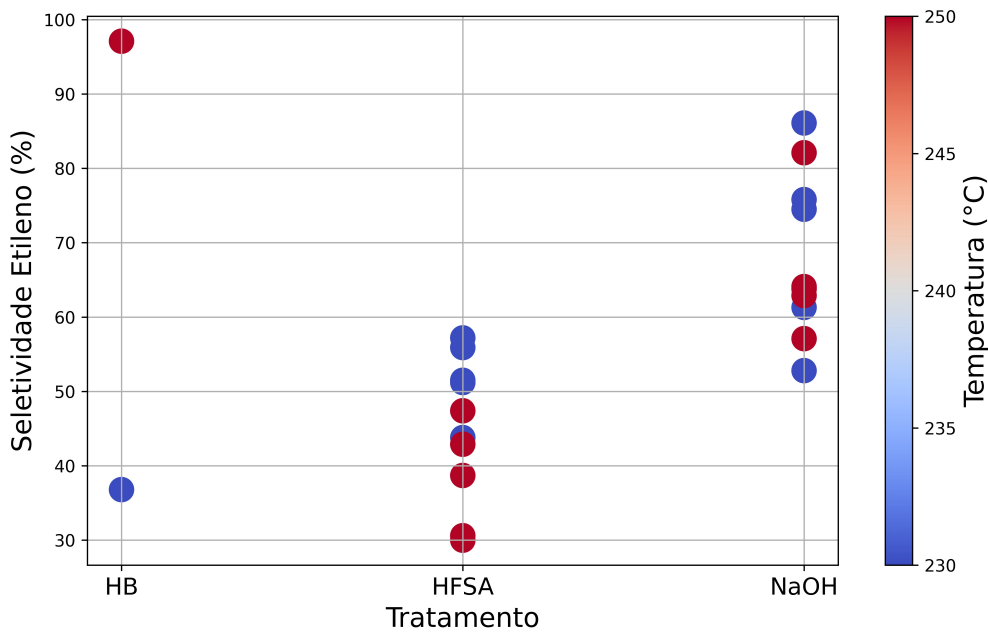
Na ausência de tratamento, verifica-se que a temperatura mais alta elevou a quase total conversão do etanol. O tratamento pelo método 2x-HFSA tende a diminuir a conversão do etanol em temperatura mais baixa e com maiores teores de óxido. Já o tratamento NaOH-HCl apresentou maior tendência de conversão do etanol em temperatura elevada,

independente do teor de óxido.

As Figuras 3.24a e 3.24b ilustram a correlação entre o teor de  $Nb_2O_5$  e a temperatura da reação na seletividade do etileno.



(a)



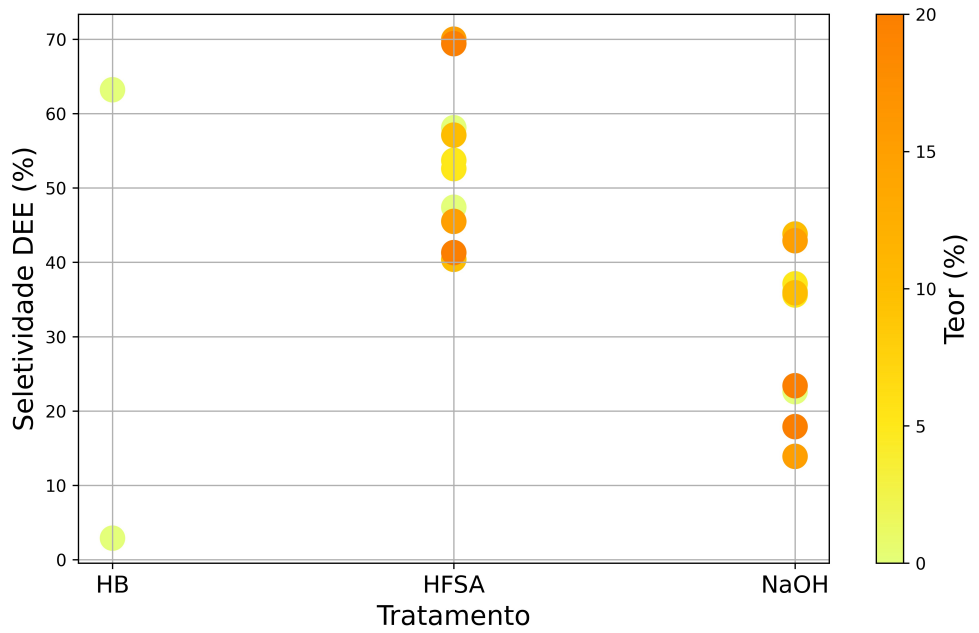
(b)

Figura 3.24: Correlação entre o teor de  $Nb_2O_5$  e a temperatura da reação na seletividade do etileno.

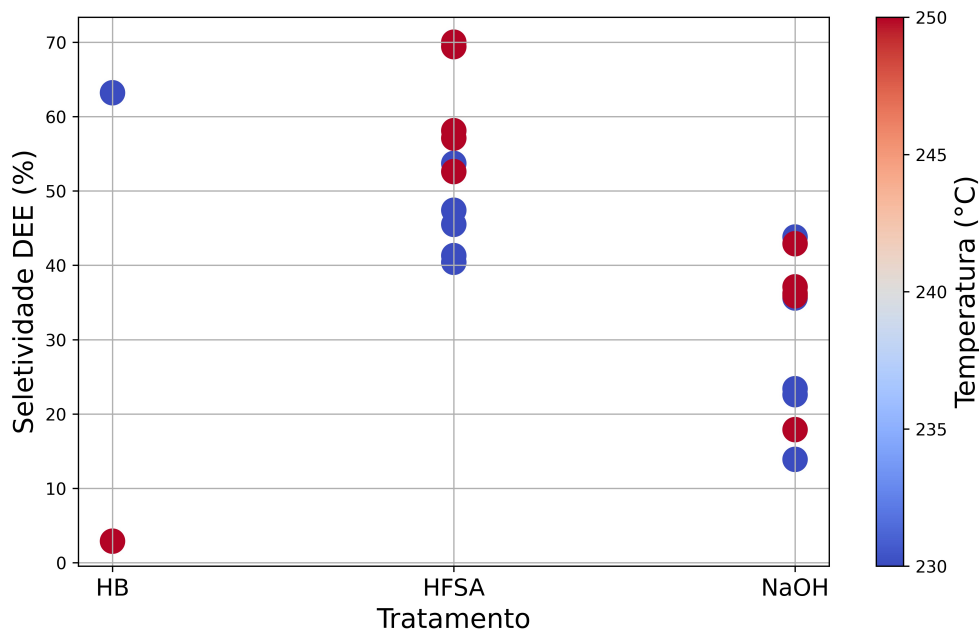
Identifica-se maior tendência de seletividade ao usar o tratamento NaOH-HCl, in-

dependentemente do teor e da temperatura da reação. Já o tratamento HFSA tende a aumentar a seletividade para etileno em temperatura mais baixa.

As Figuras 3.25a e 3.25b ilustram a correlação entre o teor de  $Nb_2O_5$  e a temperatura da reação na seletividade do DEE.



(a)



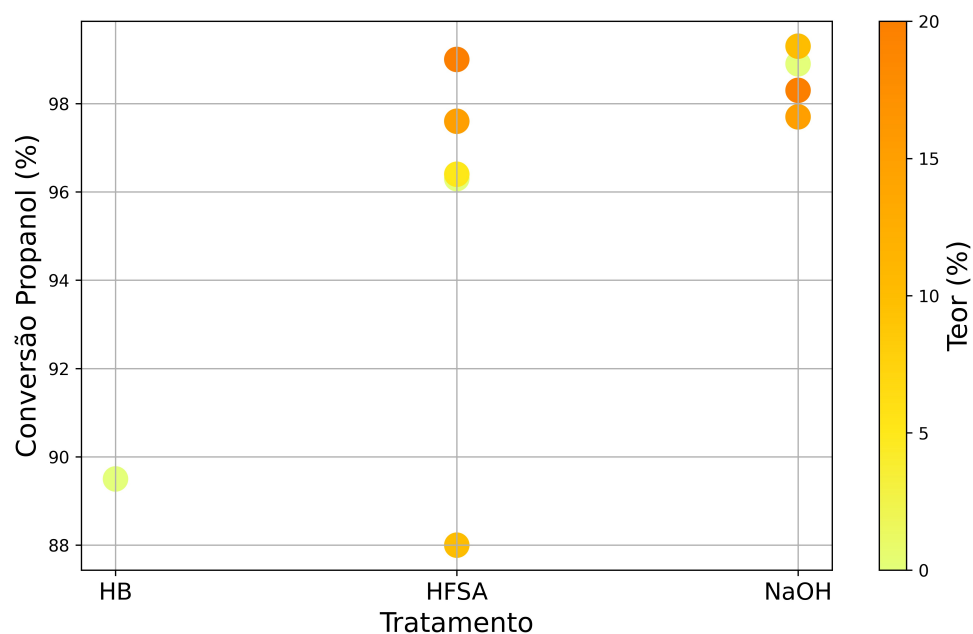
(b)

Figura 3.25: Correlação entre o teor de  $Nb_2O_5$  e a temperatura da reação na seletividade do DEE.

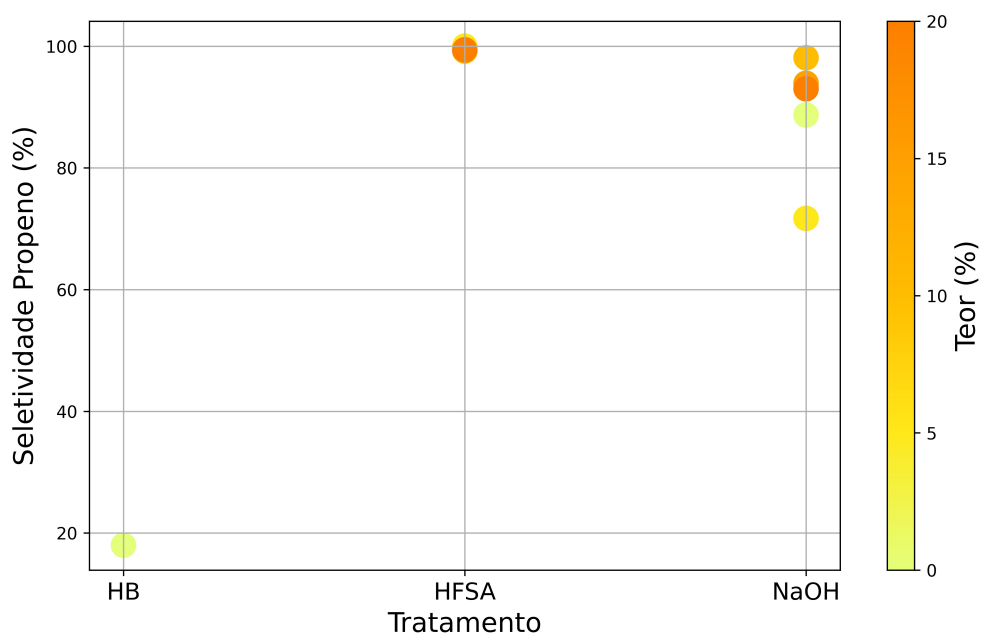


A obtenção desse éter tender a ser maior em temperaturas mais elevadas caso não seja adotado nenhum tratamento. Com o uso do HFSA, verifica-se maior predisposição de seletividade em comparação com o tratamento ácido-base.

As Figuras [3.26a](#) e [3.26b](#) ilustram, respectivamente, a correlação entre o teor de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  na conversão do 1-propanol e na seletividade do propeno.



(a)



(b)

Figura 3.26: Correlação entre o teor de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na conversão do 1-propanol e na seletividade do propeno.

Verifica-se a tendência de alta conversão do propanol e seletividade para propeno nos catalisadores que foram tratados, independentemente do método. Na conversão do álcool, o uso do NaOH-HCl tendeu a converter mais, mas o HFSA foi altamente influente na seletividade do produto.

# Conclusões e perspectivas

Os tratamentos 2x-HFSA e NaOH-HCl promoveram alterações significativas na estrutura e nas propriedades dos catalisadores zeolíticos. O tratamento 2x-HFSA resultou na formação de partículas esféricas homogêneas, decorrentes da agregação de espécies de alumínio fora da rede cristalina. Esse processo levou à remoção de alumínio e à substituição por silício, formando sílica amorfa e ocasionando uma diminuição na cristalinidade do material. Por outro lado, o tratamento NaOH-HCl provocou deformações estruturais devido à quebra de ligações Si-O pelo NaOH, enquanto o HCl removeu o alumínio fora da rede, promovendo um aumento na cristalinidade do material. Além disso, esse tratamento reduziu o tamanho médio dos cristais, em contraste com o aumento observado no tratamento 2x-HFSA ( $> 20$  ).

No que diz respeito às propriedades de área e volume, o tratamento 2x-HFSA levou a um pequeno aumento na área externa ( $3 \text{ m}^2$ ) e na área mesoporosa ( $4 \text{ m}^2$ ), mas reduziu a área microporosa ( $74 \text{ m}^2$ ). Por outro lado, o tratamento NaOH-HCl aumentou significativamente a área externa ( $30 \text{ m}^2$ ) e mesoporosa ( $26 \text{ m}^2$ ) devido à redistribuição do óxido suportado. A impregnação com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  até 10% reduziu a área externa, enquanto porcentagens superiores a 10% aumentaram essa área, sugerindo que o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  foi depositado preferencialmente na superfície externa dos catalisadores. A mesoporosidade adicionada foi mais pronunciada com o tratamento NaOH-HCl. O volume de poros aumentou em ambos os tratamentos, com o 2x-HFSA favorecendo a formação de mesoporos e o NaOH-HCl priorizando a manutenção de microporos. A adsorção gasosa de  $\text{N}_2$  confirmou a presença de microporos e mesoporos nos materiais tratados.

Os tratamentos tiveram um impacto positivo na conversão de etanol, especialmente no catalisador 5Nb-HFSA, que apresentou a maior razão B/L. O aumento da temperatura da reação também elevou a conversão do álcool, mas modificou a seletividade do produto: a formação de etileno foi favorecida pelo tratamento NaOH-HCl, enquanto o tratamento 2x-HFSA resultou em uma conversão mais equilibrada entre etileno e DEE. A impregnação com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  alterou a seletividade, promovendo maior formação de DEE em concentrações mais altas de Nb. O tratamento NaOH-HCl favoreceu a formação de etileno devido ao aumento da acessibilidade aos sítios ácidos mais fortes, enquanto o tratamento 2x-HFSA promoveu uma seletividade mais equilibrada.

Na análise do propanol, observou-se que os tratamentos tiveram um impacto significativo na conversão e na seletividade para propeno. A impregnação também desempenhou um papel importante na conversão do propanol, com teores de até 10% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  pro-

porcionando a melhor conversão. A eficiência na conversão do propanol foi maior nos catalisadores tratados, com exceção do material 10Nb-HFSA, que apresentou baixa área mesoporosa e, conseqüentemente, uma conversão reduzida.

As técnicas de aprendizado de máquina revelaram que a conversão do etanol foi mais fortemente influenciada pela temperatura da reação, enquanto a seletividade dos produtos foi significativamente impactada pelo tratamento 2x-HFSA. Assim, essa metodologia se mostra promissora para a modificação da zeólita \*BEA em estudos futuros. No entanto, é igualmente relevante compará-la com outras metodologias já desenvolvidas e aplicadas, conforme descrito na literatura.

Como perspectiva, propõe-se investigar mais profundamente o impacto desses tratamentos nas estruturas mesoporosas por meio do aprimoramento do algoritmo desenvolvido, incorporando mais variáveis de entrada para obter uma maior diversidade de variáveis de saída. Isso possibilitará a combinação otimizada de tratamentos e óxidos metálicos para promover uma conversão mais eficiente de etanol e 1-propanol, ao mesmo tempo controlando a seletividade dos produtos desejados, dependendo das condições de reação. Além disso, o uso de outras técnicas de caracterização, como ICP, XPS, RMN-2D e caracterização ácida por TPD de piridina e amônia, pode fornecer uma análise mais detalhada das modificações nas propriedades dos catalisadores, ajudando a identificar o comportamento e a distribuição do Nb, além de aprimorar a compreensão sobre a relação entre estrutura, acidez e desempenho catalítico.

# Referências Bibliográficas

- [1] Energy Institute. Statistical review of world energy - 73rd edition, 2024. Accessed: 2024-11-24.
- [2] Mohammed A Alabdullah, Tuiana Shoinkhorova, Alla Dikhtiarenko, Samy Ould-Chikh, Alberto Rodriguez-Gomez, Sang-ho Chung, Arwa O Alahmadi, Idoia Hita, Sébastien Pairis, Jean-louis Hazemann, et al. Understanding catalyst deactivation during the direct cracking of crude oil. *Catalysis Science & Technology*, 12(18):5657–5670, 2022.
- [3] Cole W Hullfish, Jun Zhi Tan, Hayat I Adawi, and Michele L Sarazen. Toward intrinsic catalytic rates and selectivities of zeolites in the presence of limiting diffusion and deactivation. *ACS Catalysis*, 13(19):13140–13150, 2023.
- [4] Bahareh AT Mehrabadi, Sonia Eskandari, Umema Khan, Rembert D White, and John R Regalbuto. A review of preparation methods for supported metal catalysts. *Advances in catalysis*, 61:1–35, 2017.
- [5] Yun Zhao, Xiwen Zhou, Lin Ye, and Shik Chi Edman Tsang. Nanostructured nb2o5 catalysts. *Nano Reviews*, 3(1):17631, 2012.
- [6] Serviço Geológico do Brasil (SGB). Brasil lidera produção global de nióbio e se destaca como principal detentor das reservas, 2024. Accessed: 2024-11-24.
- [7] Russell E Morris, Petr Nachtigall, et al. *Zeolites in catalysis: properties and applications*. Royal Society of Chemistry, 2017.
- [8] Subhash Bhatia. *Zeolite catalysts: principles and applications*. CRC press, 1990.
- [9] N Dinesh Kumar, M Swaminathan, et al. Review on hierarchically porous bea and zsm-5 zeolites and its industrial catalytic applications. *ES Materials & Manufacturing*, 24:1151, 2024.
- [10] Hideshi Hattori and Yoshi Ono. *Solid acid catalysis: from fundamentals to applications*. CRC Press, 2015.
- [11] S. Bhatia. *Zeolite Catalysts: Principles and Applications*. CRC Press, 1st edition, 1989.

- [12] Francesco Dalena, Emanuele Giglio, Alessia Marino, Alfredo Aloise, Gianfranco Giorgianni, Massimo Migliori, and Girolamo Giordano. Steam reforming of bioethanol using metallic catalysts on zeolitic supports: an overview. *Catalysts*, 12(6):617, 2022.
- [13] Nina Haryani, H Harahap, et al. Biogasoline production via catalytic cracking process using zeolite and zeolite catalyst modified with metals: a review. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, volume 801, page 012051. IOP Publishing, 2020.
- [14] Ahmad Galadima and Oki Muraza. Hydrocracking catalysts based on hierarchical zeolites: A recent progress. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 61:265–280, 2018.
- [15] MO Daramola, AJ Burger, M Pera-Titus, A Giroir-Fendler, S Miachon, J-A Dalmou, and L Lorenzen. Separation and isomerization of xylenes using zeolite membranes: a short overview. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 5(6):815–837, 2010.
- [16] Shan-Bin Gao, Zhen Zhao, Xue-Feng Lu, Ke-Bin Chi, Ai-Jun Duan, Yan-Feng Liu, Xiang-Bin Meng, Ming-Wei Tan, Hong-Yue Yu, Yu-Ge Shen, et al. Hydrocracking diversity in n-dodecane isomerization on pt/zsm-22 and pt/zsm-23 catalysts and their catalytic performance for hydrodewaxing of lube base oil. *Petroleum Science*, 17:1752–1763, 2020.
- [17] Ahmad Galadima and Oki Muraza. Role of zeolite catalysts for benzene removal from gasoline via alkylation: A review. *Microporous and Mesoporous Materials*, 213:169–180, 2015.
- [18] VA Ostroumova, VA Severina, and AL Maksimov. Comparison of morphology and physicochemical properties of embryonic and nanosized zsm-5 zeolites and their use in the dealkylation reaction of aromatic hydrocarbons (a review). *Petroleum Chemistry*, 60:909–922, 2020.
- [19] Sergio Fernandez, Michele L Ostraat, and Ke Zhang. Toward rational design of hierarchical beta zeolites: An overview and beyond. *AIChE Journal*, 66(9):e16943, 2020.
- [20] Tingting Lu, Wenfu Yan, and Ruren Xu. Chiral zeolite beta: structure, synthesis, and application. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 6(8):1938–1951, 2019.

- [21] Dorien Kerstens, Brent Smeyers, Jonathan Van Waeyenberg, Qiang Zhang, Jihong Yu, and Bert F Sels. State of the art and perspectives of hierarchical zeolites: practical overview of synthesis methods and use in catalysis. *Advanced Materials*, 32(44):2004690, 2020.
- [22] JB Higgins, Renee B LaPierre, JL Schlenker, AC Rohrman, JD Wood, GT Kerr, and WJ Rohrbaugh. The framework topology of zeolite beta. *American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry, Preprints;(USA)*, 33(CONF-880939-), 1988.
- [23] Gerardo Majano, Luc Delmotte, Valentin Valtchev, and Svetlana Mintova. Al-rich zeolite beta by seeding in the absence of organic template. *Chemistry of materials*, 21(18):4184–4191, 2009.
- [24] Russell C Boggs, Donald G Howard, Joseph V Smith, and Gerald L Klein. Tschernichite, a new zeolite from goble, columbia county, oregon. *American Mineralogist*, 78(7-8):822–826, 1993.
- [25] Ramesh B Borade and Abraham Clearfield. Preparation of aluminum-rich beta zeolite. *Microporous materials*, 5(5):289–297, 1996.
- [26] MMJ Treacy and JM Newsam. Two new three-dimensional twelve-ring zeolite frameworks of which zeolite beta is a disordered intergrowth. *Nature*, 332(6161):249–251, 1988.
- [27] Keith Smith and Gamal A El-Hiti. Use of zeolites for greener and more para-selective electrophilic aromatic substitution reactions. *Green chemistry*, 13(7):1579–1608, 2011.
- [28] Douglas Hugh Everett. Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, appendix ii: Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry. *Pure and Applied Chemistry*, 31(4):577–638, 1972.
- [29] Martin Hartmann, Albert Gonche Machoke, and Wilhelm Schwieger. Catalytic test reactions for the evaluation of hierarchical zeolites. *Chemical Society Reviews*, 45(12):3313–3330, 2016.
- [30] Risheng Bai, Yue Song, Yi Li, and Jihong Yu. Creating hierarchical pores in zeolite catalysts. *Trends in Chemistry*, 1(6):601–611, 2019.

- [31] Li-Hua Chen, Ming-Hui Sun, Zhao Wang, Weimin Yang, Zaiku Xie, and Bao-Lian Su. Hierarchically structured zeolites: from design to application. *Chemical reviews*, 120(20):11194–11294, 2020.
- [32] T Aumond, J Rousseau, Y Pouilloux, L Pinard, and A Sachse. Synthesis of hierarchical zeolite templated carbons. *Carbon Trends*, 2:100014, 2021.
- [33] Qiwei Tian, Zhaohui Liu, Yihan Zhu, Xinglong Dong, Youssef Saih, Jean-Marie Basset, Miao Sun, Wei Xu, Liangkui Zhu, Daliang Zhang, et al. Beyond creation of mesoporosity: The advantages of polymer-based dual-function templates for fabricating hierarchical zeolites. *Advanced Functional Materials*, 26(12):1881–1891, 2016.
- [34] Valentin Valtchev, Feifei Gao, and Lubomira Tosheva. Porous materials via egg-constituents templating. *New Journal of Chemistry*, 32(8):1331–1337, 2008.
- [35] Haibo Zhu, Zhicheng Liu, Yangdong Wang, Dejin Kong, Xiaohong Yuan, and Zaiku Xie. Nanosized  $\text{CaCO}_3$  as hard template for creation of intracrystal pores within silicalite-1 crystal. *Chemistry of Materials*, 20(3):1134–1139, 2008.
- [36] Albert G Machoke, Ana M Beltrán, Alexandra Inayat, Benjamin Winter, Tobias Weissenberger, Nadine Kruse, Robert Güttel, Erdmann Spiecker, and Wilhelm Schwieger. Micro/macroporous system: Mfi-type zeolite crystals with embedded macropores. *Advanced Materials*, 27(6):1066–1070, 2015.
- [37] Hongchuan Xin, Jiao Zhao, Shutao Xu, Junping Li, Weiping Zhang, Xinwen Guo, Emiel JM Hensen, Qihua Yang, and Can Li. Enhanced catalytic oxidation by hierarchically structured ts-1 zeolite. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(14):6553–6559, 2010.
- [38] Saeed Soltanali and Jafar Towfighi Darian. Synthesis of mesoporous beta catalysts in the presence of carbon nanostructures as hard templates in mto process. *Microporous and Mesoporous Materials*, 286:169–175, 2019.
- [39] David P Serrano, TJ Pinnavaia, J Aguado, JM Escola, A Peral, and L Villalba. Hierarchical zsm-5 zeolites synthesized by silanization of protozeolitic units: Mediating the mesoporosity contribution by changing the organosilane type. *Catalysis today*, 227:15–25, 2014.



- [40] Lifeng Wang, Zhe Zhang, Chengyang Yin, Zhichao Shan, and Feng-Shou Xiao. Hierarchical mesoporous zeolites with controllable mesoporosity templated from cationic polymers. *Microporous and mesoporous Materials*, 131(1-3):58–67, 2010.
- [41] Shu Shuang Li, An Feng Zhang, Min Liu, and Xin Wen Guo. Synthesis and catalytic properties of hierarchical ts-1 in the presence of cationic organosilane surfactant. *Chinese Chemical Letters*, 22(3):303–305, 2011.
- [42] Baoyu Liu, Yanzhi Tan, Yanqun Ren, Chao Li, Hongxia Xi, and Yu Qian. Fabrication of a hierarchically structured beta zeolite by a dual-porogenic surfactant. *Journal of Materials Chemistry*, 22(35):18631–18638, 2012.
- [43] Jie Zhu, Yihan Zhu, Liangkui Zhu, Marcello Rigutto, Alexander van der Made, Chengguang Yang, Shuxiang Pan, Liang Wang, Longfeng Zhu, Yinying Jin, et al. Highly mesoporous single-crystalline zeolite beta synthesized using a nonsurfactant cationic polymer as a dual-function template. *Journal of the American Chemical Society*, 136(6):2503–2510, 2014.
- [44] Watcharop Chaikittisilp, Yuki Suzuki, Rino R Mukti, Tatsuya Suzuki, Keisuke Sugita, Keiji Itabashi, Atsushi Shimojima, and Tatsuya Okubo. Formation of hierarchically organized zeolites by sequential intergrowth. *Angewandte Chemie*, 125(12):3439–3443, 2013.
- [45] Qinming Wu, Xiong Wang, Guodong Qi, Qiang Guo, Shuxiang Pan, Xiangju Meng, Jun Xu, Feng Deng, Fengtao Fan, Zhaochi Feng, et al. Sustainable synthesis of zeolites without addition of both organotemplates and solvents. *Journal of the American Chemical Society*, 136(10):4019–4025, 2014.
- [46] Min Liu, Junhui Li, Wenzhi Jia, Mengjiao Qin, Yanan Wang, Kai Tong, Huanhui Chen, and Zhirong Zhu. Seed-induced synthesis of hierarchical zsm-5 nanosheets in the presence of hexadecyl trimethyl ammonium bromide. *Rsc Advances*, 5(12):9237–9240, 2015.
- [47] Junjia Zhang, Xiaofei Lu, and Zhengbao Wang. Control of crystallization rate and morphology of zeolite silicalite-1 in solvent-free synthesis. *Microporous and Mesoporous Materials*, 283:14–24, 2019.

- [48] German Sastre, Angel Cantin, Maria Jose Diaz-Cabañas, and Avelino Corma. Searching organic structure directing agents for the synthesis of specific zeolitic structures: An experimentally tested computational study. *Chemistry of materials*, 17(3):545–552, 2005.
- [49] Hua Shi. Synthesis of sapo-34 zeolite membranes with the aid of crystal growth inhibitors for co 2–ch 4 separation. *New Journal of Chemistry*, 38(11):5276–5278, 2014.
- [50] LIU Heng, ZHOU Chen, Yi-nan ZHANG, and Qiu-bin KAN. Facile preparation of hierarchically porous im-5 zeolite with enhanced catalytic performance in methane aromatization. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 45(9):1074–1081, 2017.
- [51] Amer Inayat, Christopher Schneider, and Wilhelm Schwieger. Organic-free synthesis of layer-like fau-type zeolites. *Chemical communications*, 51(2):279–281, 2015.
- [52] Zhen Liu, Hu Li, Yi Wang, Yu Wang, Peng Peng, and Xinmei Liu. Seeds induced beta zeolite synthesis with low sda for n-heptane catalytic cracking reaction. *Catalysis Today*, 405:235–241, 2022.
- [53] Suyeon Yu, Seungdon Kwon, and Kyungsu Na. Synthesis of lta zeolites with controlled crystal sizes by variation of synthetic parameters: Effect of na<sup>+</sup> concentration, aging time, and hydrothermal conditions. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 98:411–421, 2021.
- [54] Yanming Jia, Junwen Wang, Kan Zhang, Guoliang Chen, Yufei Yang, Shibin Liu, Chuanmin Ding, Yuanyuan Meng, and Ping Liu. Hierarchical zsm-5 zeolite synthesized via dry gel conversion-steam assisted crystallization process and its application in aromatization of methanol. *Powder Technology*, 328:415–429, 2018.
- [55] Manuel Moliner. Design of zeolites with specific architectures using self-assembled aromatic organic structure directing agents. *Topics in Catalysis*, 58:502–512, 2015.
- [56] Daniele S Oliveira, Rafael B Lima, Sibeles BC Pergher, and Vinicius PS Caldeira. Hierarchical zeolite synthesis by alkaline treatment: Advantages and applications. *Catalysts*, 13(2):316, 2023.
- [57] Dongdong Xu, Hao Lv, and Ben Liu. Encapsulation of metal nanoparticle catalysts

- within mesoporous zeolites and their enhanced catalytic performances: a review. *Frontiers in chemistry*, 6:550, 2018.
- [58] A Corma, V Fornes, SB Pergher, Th LM Maesen, and JG Buglass. Delaminated zeolite precursors as selective acidic catalysts. *Nature*, 396(6709):353–356, 1998.
- [59] Samantha Bernasconi, Jeroen A van Bokhoven, Frank Krumeich, Gerhard D Pirngruber, and Roel Prins. Formation of mesopores in zeolite beta by steaming: a secondary pore channel system in the (001) plane. *Microporous and mesoporous materials*, 66(1):21–26, 2003.
- [60] Dominique M Roberge, Heike Hausmann, and Wolfgang F Hölderich. Dealumination of zeolite beta by acid leaching: a new insight with two-dimensional multi-quantum and cross polarization 27al mas nmr. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4(13):3128–3135, 2002.
- [61] Danny Verboekend, Gianvito Vilé, and Javier Pérez-Ramírez. Mesopore formation in usy and beta zeolites by base leaching: selection criteria and optimization of pore-directing agents. *Crystal growth & design*, 12(6):3123–3132, 2012.
- [62] Natalia Suárez, Joaquín Pérez-Pariente, Carlos Marquez-Alvarez, Marisol Grande Casas, Alvaro Mayoral, and Andrés Moreno. Preparation of mesoporous beta zeolite by fluoride treatment in liquid phase. textural, acid and catalytic properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 284:296–303, 2019.
- [63] MJJ Theunissen. Etch channel formation during anodic dissolution of n-type silicon in aqueous hydrofluoric acid. *Journal of the Electrochemical Society*, 119(3):351, 1972.
- [64] Gabriele Centi and Siglinda Perathoner. Catalysis and sustainable (green) chemistry. *Catalysis Today*, 77(4):287–297, 2003.
- [65] Walter B Wilson, Andréia A Costa, Huiyong Wang, José A Dias, Sílvia CL Dias, and Andres D Campiglia. Analytical evaluation of bea zeolite for the pre-concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons and their subsequent chromatographic analysis in water samples. *Analytica chimica acta*, 733:103–109, 2012.
- [66] Walter B Wilson, Andréia A Costa, Huiyong Wang, Andres D Campiglia, José A Dias, and Sílvia CL Dias. Pre-concentration of water samples with bea zeolite

- for the direct determination of polycyclic aromatic hydrocarbons with laser-excited time-resolved shpol'skii spectroscopy. *Microchemical Journal*, 110:246–255, 2013.
- [67] R Otomo, T Tatsumi, and T Yokoi. Beta zeolite: a universally applicable catalyst for the conversion of various types of saccharides into furfurals. *Catalysis Science & Technology*, 5(8):4001–4007, 2015.
- [68] Nadia Fattahi, Konstantinos Triantafyllidis, Rafael Luque, and Ali Ramazani. Zeolite-based catalysts: a valuable approach toward ester bond formation. *Catalysts*, 9(9):758, 2019.
- [69] Wenming Hao, Weimin Zhang, Zaibin Guo, Jinghong Ma, and Ruifeng Li. Mesoporous beta zeolite catalysts for benzylation of naphthalene: effect of pore structure and acidity. *Catalysts*, 8(11):504, 2018.
- [70] Yogeesh N Nayak, Swarnagowri Nayak, YF Nadaf, Nitinkumar S Shetty, and Santosh L Gaonkar. Zeolite catalyzed friedel-crafts reactions: A review. *Letters in Organic Chemistry*, 17(7):491–506, 2020.
- [71] Maria Clara H Clemente, Deborah S Valadares, André B Lacava, Lais S Barbosa, Gesley AV Martins, José A Dias, and Sílvia CL Dias. Catalytic transformation conditions of ethanol on dealuminated bea zeolites. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 30:2182–2190, 2019.
- [72] Deborah S Valadares, Maria Clara H Clemente, Elon F de Freitas, Gesley Alex V Martins, José A Dias, and Sílvia CL Dias. Niobium on bea dealuminated zeolite for high selectivity dehydration reactions of ethanol and xylose into diethyl ether and furfural. *Nanomaterials*, 10(7):1269, 2020.
- [73] Sebastian Raschka and Vahid Mirjalili. Python machine learning: Machine learning and deep learning with python. *Scikit-Learn, and TensorFlow. Second edition ed*, 3:17, 2017.
- [74] Jerome H Friedman. Greedy function approximation: a gradient boosting machine. *Annals of statistics*, pages 1189–1232, 2001.
- [75] Scott Lundberg. A unified approach to interpreting model predictions. *arXiv preprint arXiv:1705.07874*, 2017.

- [76] Benedek Rozemberczki, Lauren Watson, Péter Bayer, Hao-Tsung Yang, Olivér Kiss, Sebastian Nilsson, and Rik Sarkar. The shapley value in machine learning. *arXiv preprint arXiv:2202.05594*, 2022.
- [77] Jisu Park, Iljun Chung, Hyunjun Jeong, Dongmin Lee, and Yongju Yun. Data-driven catalyst design for oxidative dehydrogenation of propane with co<sub>2</sub> using decision tree regression. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 361:124622, 2025.
- [78] Ayşe Neslihan Şener, M Erdem Günay, Aybüke Leba, and Ramazan Yıldırım. Statistical review of dry reforming of methane literature using decision tree and artificial neural network analysis. *Catalysis Today*, 299:289–302, 2018.
- [79] Shiru Lin, Yekun Wang, Yinghe Zhao, Luis R Pericchi, Arturo J Hernández-Maldonado, and Zhongfang Chen. Machine-learning-assisted screening of pure-silica zeolites for effective removal of linear siloxanes and derivatives. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(6):3228–3237, 2020.
- [80] Neda Halalsheh, Odey Alshboul, Ali Shehadeh, Rabia Emhamed Al Mamlook, Amani Al-Othman, Muhammad Tawalbeh, Ali Saeed Almuflih, and Charalambos Papelis. Breakthrough curves prediction of selenite adsorption on chemically modified zeolite using boosted decision tree algorithms for water treatment applications. *Water*, 14(16):2519, 2022.
- [81] Shinyoung Bae, Hwangho Lee, Junseop Shin, Hyun Sub Kim, Yeonsoo Kim, Do Heui Kim, and Jong Min Lee. Data-driven inference of synthesis guidelines for high-performance zeolite-based selective catalytic reduction catalysts at low temperatures. *Chemistry of Materials*, 34(17):7761–7773, 2022.
- [82] Morten Bjørgen, Finn Joensen, Martin Spangsberg Holm, Unni Olsbye, Karl-Petter Lillerud, and Stian Svelle. Methanol to gasoline over zeolite h-zsm-5: Improved catalyst performance by treatment with naoh. *Applied Catalysis A: General*, 345(1):43–50, 2008.
- [83] Vladislav Rac, Vesna Rakić, Dušan Stošić, Otman Otman, and Aline Auroux. Hierarchical zsm-5, beta and usy zeolites: Acidity assessment by gas and aqueous phase calorimetry and catalytic activity in fructose dehydration reaction. *Microporous and mesoporous materials*, 194:126–134, 2014.

- [84] Elon F Freitas, Agabo AL Araujo, Mateus F Paiva, Silvia CL Dias, and Jose A Dias. Comparative acidity of bea and y zeolite composites with 12-tungstophosphoric and 12-tungstosilicic acids. *Molecular Catalysis*, 458:152–160, 2018.
- [85] Nathan D Hould, Sandeep Kumar, Michael Tsapatsis, Vladimiro Nikolakis, and Raúl F Lobo. Structure and colloidal stability of nanosized zeolite beta precursors. *Langmuir*, 26(2):1260–1270, 2010.
- [86] Sadaaki Yamamoto, Shoko Sugiyama, Osamu Matsuoka, Kazuo Kohmura, Tadatoshi Honda, Yasuyuki Banno, and Hisakazu Nozoye. Dissolution of zeolite in acidic and alkaline aqueous solutions as revealed by afm imaging. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(47):18474–18482, 1996.
- [87] Ryan L Hartman and H Scott Fogler. Reaction kinetics and mechanisms of zeolite dissolution in hydrochloric acid. *Industrial & engineering chemistry research*, 44(20):7738–7745, 2005.
- [88] Yuanyuan Yue, Xiaoxue Guo, Tao Liu, Haiyan Liu, Tinghai Wang, Pei Yuan, Haibo Zhu, Zhengshuai Bai, and Xiaojun Bao. Template free synthesis of hierarchical porous zeolite beta with natural kaolin clay as alumina source. *Microporous and Mesoporous Materials*, 293:109772, 2020.
- [89] Guang Xiong, Huaxiang Yang, Liping Liu, and Jiayu Liu. Post-synthesis of sn-beta zeolite by aerosol method. *RSC advances*, 13(7):4835–4842, 2023.
- [90] Michael MJ Treacy and John B Higgins. *Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites fifth (5th) revised edition*. Elsevier, 2007.
- [91] Bhanupriya Boruah, Rimzhim Gupta, Jayant M Modak, and Giridhar Madras. Enhanced photocatalysis and bacterial inhibition in nb 2 o 5 via versatile doping with metals (sr, y, zr, and ag): a critical assessment. *Nanoscale Advances*, 1(7):2748–2760, 2019.
- [92] MA Cambor, A Corma, and S Valencia. Characterization of nanocrystalline zeolite beta. *Microporous and mesoporous materials*, 25(1-3):59–74, 1998.
- [93] Riccardo Maddalena, Christopher Hall, and Andrea Hamilton. Effect of silica particle size on the formation of calcium silicate hydrate [csh] using thermal analysis. *Thermochimica Acta*, 672:142–149, 2019.

- [94] JX Liu, N He, CY Liu, GR Wang, Q Xin, and HC Guo. Engineering the porosity and acidity of h-beta zeolite by dealumination for the production of 2-ethylanthraquinone via 2-(2-(2-(4'-ethylbenzoyl))) benzoic acid dehydration. *RSC advances*, 8(18):9731–9740, 2018.
- [95] Sophie H Van Vreeswijk and Bert M Weckhuysen. Emerging analytical methods to characterize zeolite-based materials. *National Science Review*, 9(9):nwac047, 2022.
- [96] Karolina Chalupka, Renata Sadek, Laetitia Valentin, Yannick Millot, Christophe Calers, Magdalena Nowosielska, Jacek Rynkowski, and Stanislaw Dzwigaj. Dealuminated beta zeolite modified by alkaline earth metals. *Journal of Chemistry*, 2018(1):7071524, 2018.
- [97] Yik-Ken Ma, Severinne Rigolet, Laure Michelin, Jean-Louis Paillaud, Svetlana Mintova, Fitri Khoerunnisa, T Jean Daou, and Eng-Poh Ng. Facile and fast determination of si/al ratio of zeolites using ftir spectroscopy technique. *Microporous and Mesoporous Materials*, 311:110683, 2021.
- [98] Konstantin Hadjiivanov, Elena Ivanova, Radoslav Kefirov, Janusz Janas, Anna Plesniar, Stanislaw Dzwigaj, and Michel Che. Adsorption properties of fe-containing dealuminated bea zeolites as revealed by ftir spectroscopy. *Microporous and mesoporous materials*, 131(1-3):1–12, 2010.
- [99] Fuping Tian, Yihui Wu, Qicheng Shen, Xiang Li, Yongying Chen, and Changgong Meng. Effect of si/al ratio on mesopore formation for zeolite beta via naoh treatment and the catalytic performance in  $\alpha$ -pinene isomerization and benzylation of naphthalene. *Microporous and Mesoporous Materials*, 173:129–138, 2013.
- [100] Ke Zhang, Sergio Fernandez, Sarah Kobaslija, Tatiana Pilyugina, Jeremy O'Brien, John A Lawrence III, and Michele L Ostraat. Optimization of hierarchical structures for beta zeolites by post-synthetic base leaching. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(31):8567–8575, 2016.
- [101] Danny Verboekend, Rosario Caicedo-Realpe, Adriana Bonilla, Marta Santiago, and Javier Perez-Ramirez. Properties and functions of hierarchical ferrierite zeolites obtained by sequential post-synthesis treatments. *Chemistry of Materials*, 22(16):4679–4689, 2010.

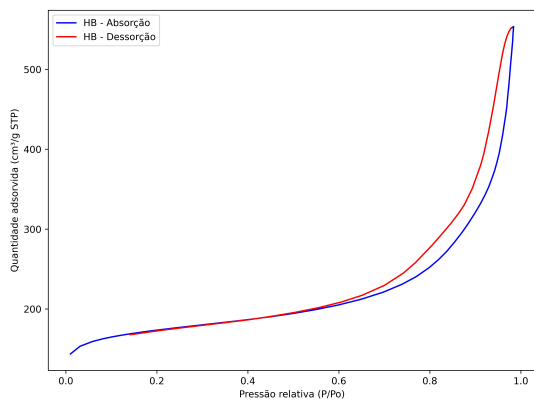
- [102] Myrsini K Antoniou, Evmorfia K Diamanti, Apostolos Enotiadis, Alfonso Policicchio, Konstantinos Dimos, Federica Ciuchi, Enrico Maccallini, Dimitrios Gournis, and Raffaele G Agostino. Methane storage in zeolite-like carbon materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 188:16–22, 2014.
- [103] František Mikšík, Takahiko Miyazaki, and Kyaw Thu. Adsorption isotherm modelling of water on nano-tailored mesoporous silica based on distribution function. *Energies*, 13(16):4247, 2020.
- [104] Matthias Thommes, Katsumi Kaneko, Alexander V Neimark, James P Olivier, Francisco Rodriguez-Reinoso, Jean Rouquerol, and Kenneth SW Sing. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (iupac technical report). *Pure and applied chemistry*, 87(9-10):1051–1069, 2015.
- [105] Pavletta Shestakova, Charlotte Martineau, Vesselina Mavrodinova, and Margarita Popova. Solid state nmr characterization of zeolite beta based drug formulations containing ag and sulfadiazine. *RSC advances*, 5(100):81957–81964, 2015.
- [106] Zhenchao Zhao, Suochang Xu, Mary Y Hu, Xinhe Bao, Charles HF Peden, and Jianzhi Hu. Investigation of aluminum site changes of dehydrated zeolite h-beta during a rehydration process by high-field solid-state nmr. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(3):1410–1417, 2015.
- [107] Aleksei Vjunov, John L Fulton, Donald M Camaioni, Jian Z Hu, Sarah D Burton, Ilke Arslan, and Johannes A Lercher. Impact of aqueous medium on zeolite framework integrity. *Chemistry of Materials*, 27(9):3533–3545, 2015.
- [108] Shikun Li, Zhenchao Zhao, Rongrong Zhao, Danhong Zhou, and Weiping Zhang. Aluminum location and acid strength in an aluminum-rich beta zeolite catalyst: a combined density functional theory and solid-state nmr study. *ChemCatChem*, 9(8):1494–1502, 2017.
- [109] Djoko Hartanto, Lai Sin Yuan, Sestriana Mutia Sari, Djarot Sugiarto, Irminda Kris Murwarni, Taslim Ersam, Didik Prasetyoko, and Hadi Nur. The use of the combination of ftir, pyridine adsorption,  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  mas nmr to determine the bronsted and lewis acidic sites. *Jurnal Teknologi*, 78(6), 2016.



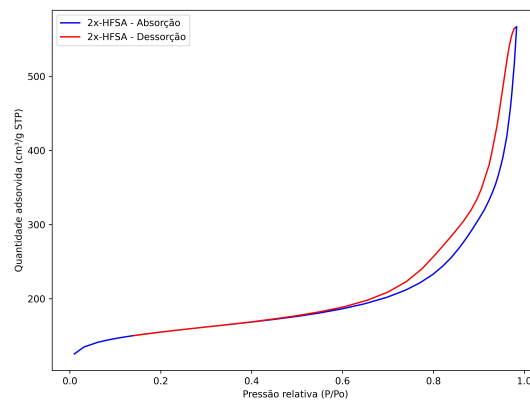
- [110] EP Parry. An infrared study of pyridine adsorbed on acidic solids. characterization of surface acidity. *Journal of Catalysis*, 2(5):371–379, 1963.
- [111] Andrew W Lepore, Zhenglong Li, Brian H Davison, G-S Foo, Zili Wu, and Chaitanya Kumar Narula. Catalytic dehydration of biomass derived 1-propanol to propene over m-zsm-5 (m= h, v, cu, or zn). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(15):4302–4308, 2017.
- [112] Michael Jerry Antal, Magnus Carlsson, Xiaodong Xu, and Donald GM Anderson. Mechanism and kinetics of the acid-catalyzed dehydration of 1-and 2-propanol in hot compressed liquid water. *Industrial & engineering chemistry research*, 37(10):3820–3829, 1998.

# Apêndice

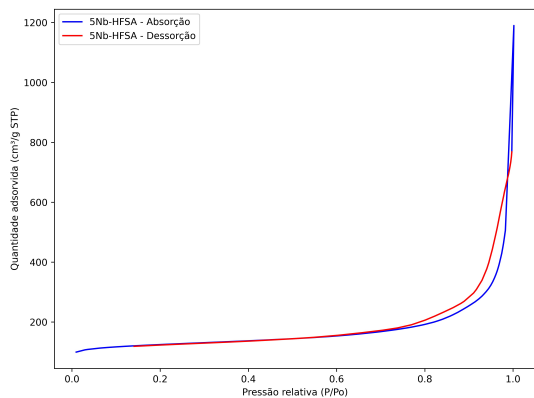
## Isotermas - Nb-HFSA



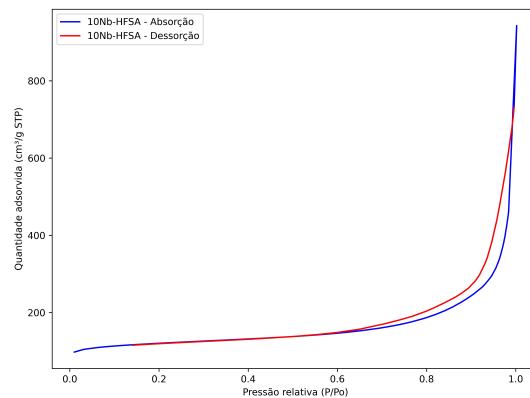
(a) HB



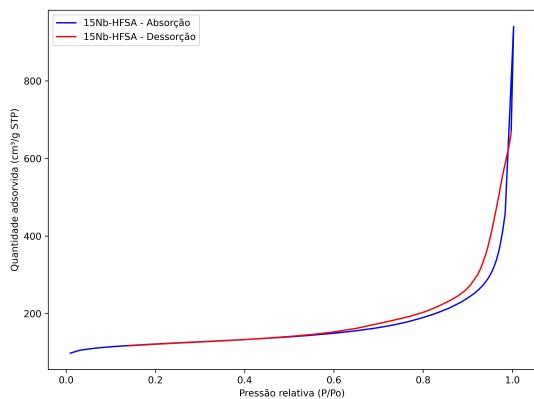
(b) 2x-HFSA



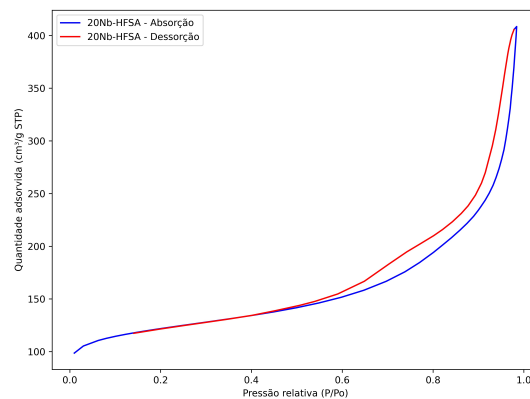
(c) 5Nb-HFSA.



(d) 10Nb-HFSA.



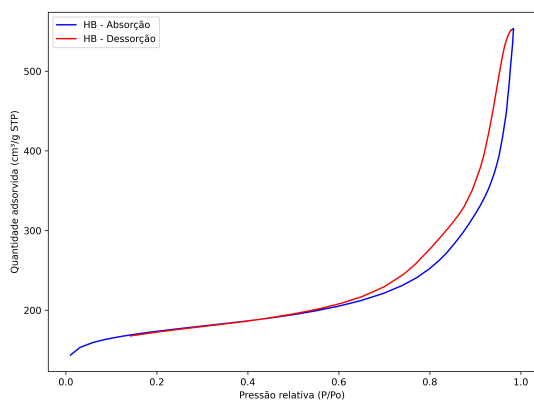
(e) 15Nb-HFSA.



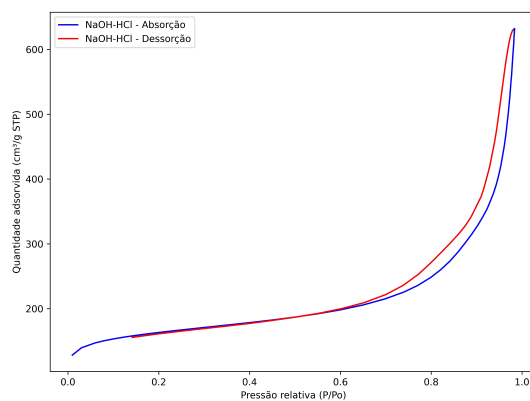
(f) 20Nb-HFSA.

Figura .1: Isotermas dos materiais tratados com HFSA.

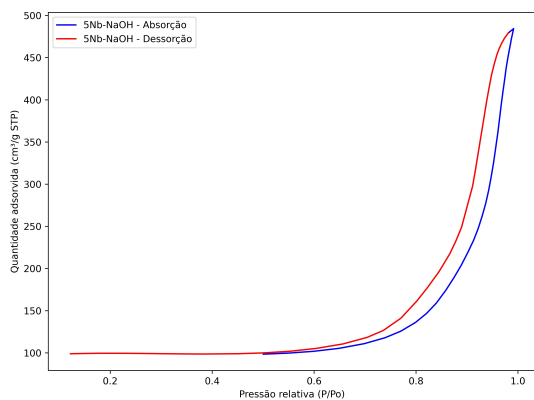
# Isotermas - Nb-NaOH



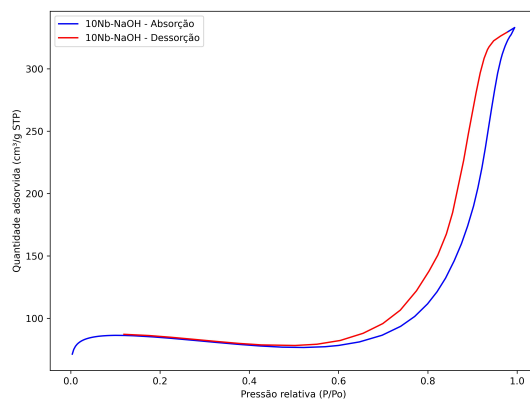
(a) HB.



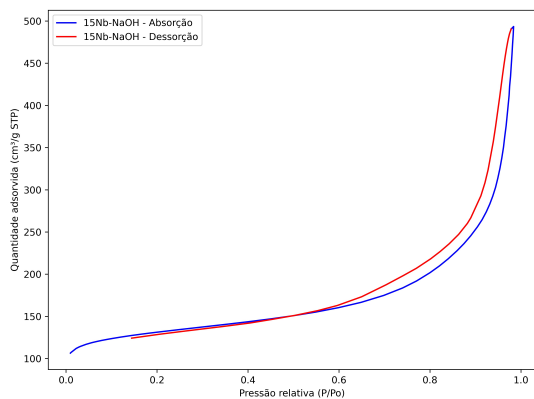
(b) NaOH-HCl.



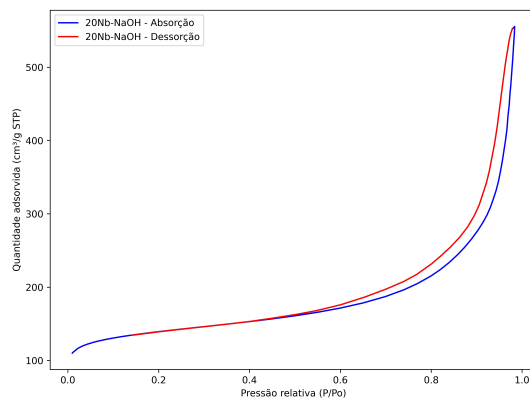
(c) 5Nb-NaOH.



(d) 10Nb-NaOH.



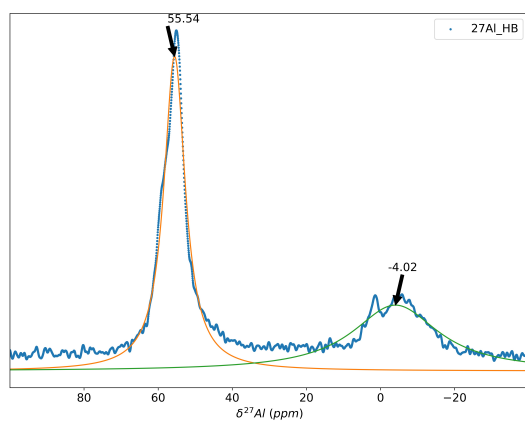
(e) 15Nb-NaOH.



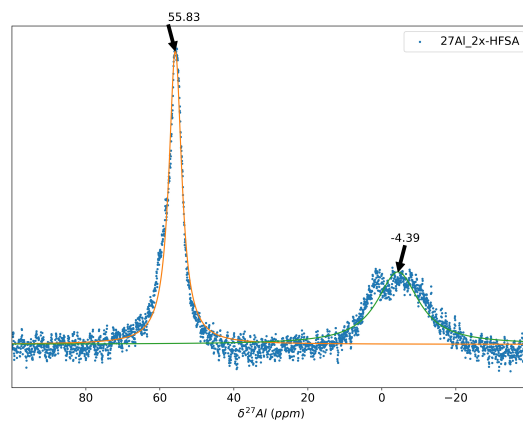
(f) 20Nb-NaOH.

Figura .2: Isotermas dos materiais tratados com NaOH-HCl.

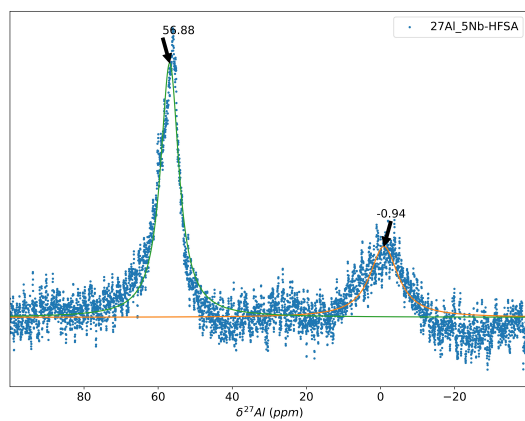
## Deconvoluções - RMN-MAS de $^{27}\text{Al}$ Nb-HFSA



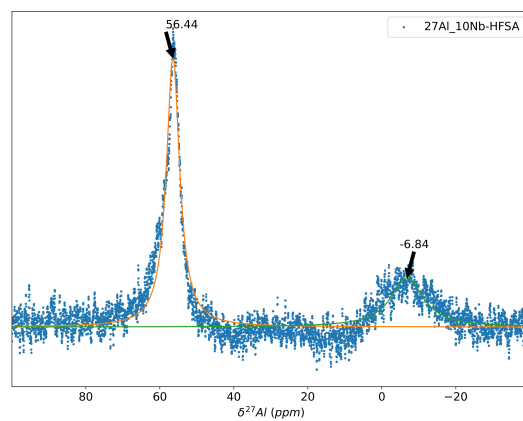
(a) HB.



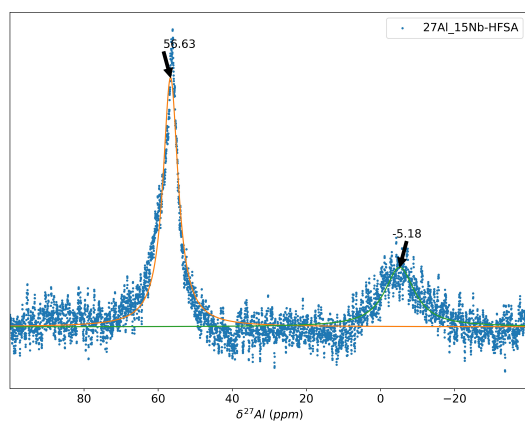
(b) 2x-HFSA.



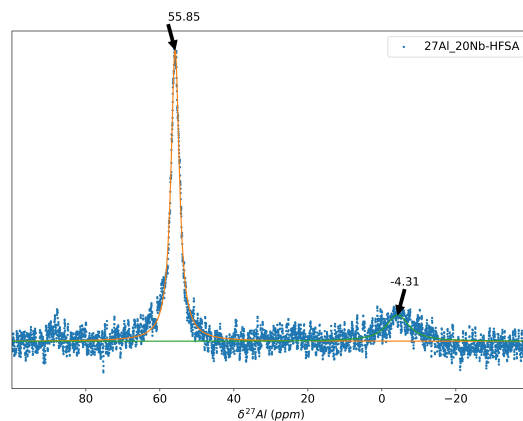
(c) 5Nb-HFSA.



(d) 10Nb-HFSA.



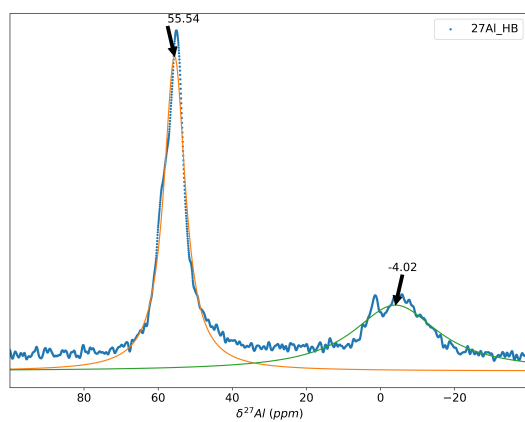
(e) 15Nb-HFSA.



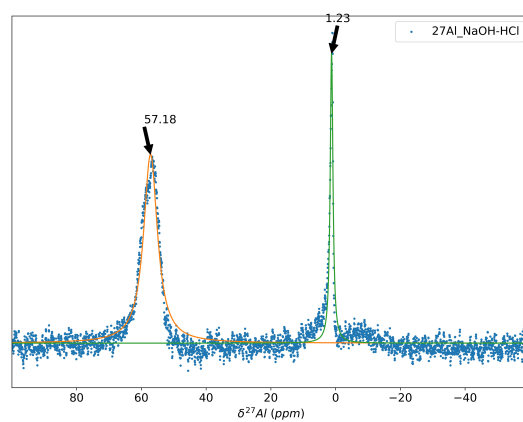
(f) 20Nb-HFSA.

Figura .3:  $^{27}\text{Al}$  RMN dos materiais tratados com HFSA.

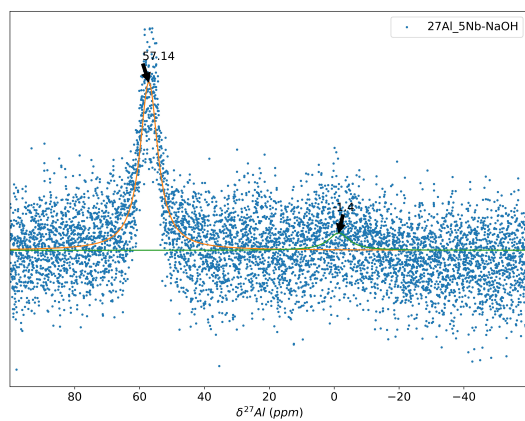
## Deconvoluções - RMN-MAS de $^{27}\text{Al}$ - Nb-NaOH



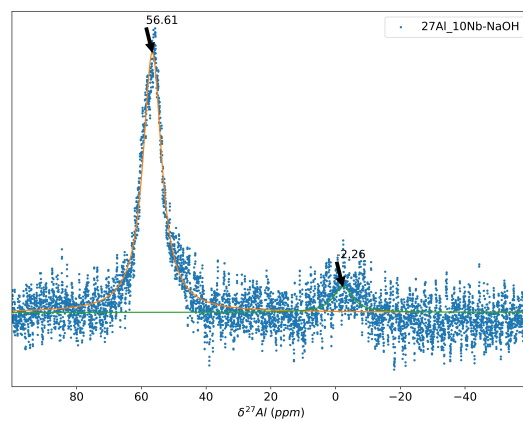
(a) HB.



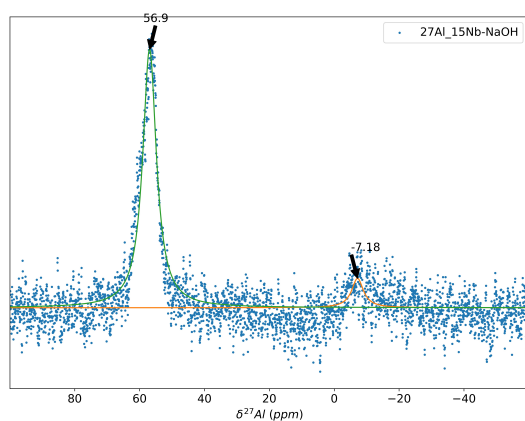
(b) NaOH-HCl.



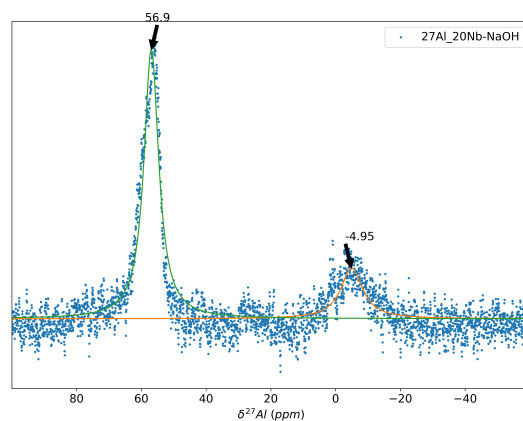
(c) 5Nb-NaOH.



(d) 10Nb-NaOH.



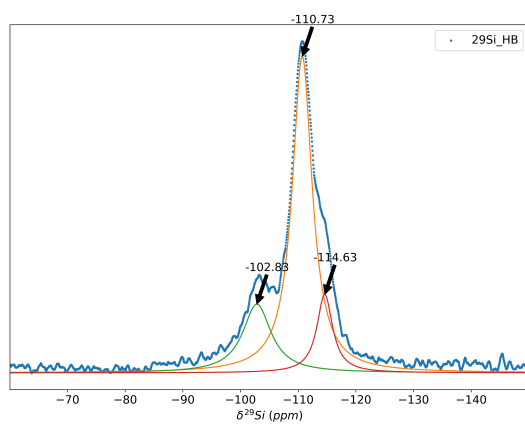
(e) 15Nb-NaOH.



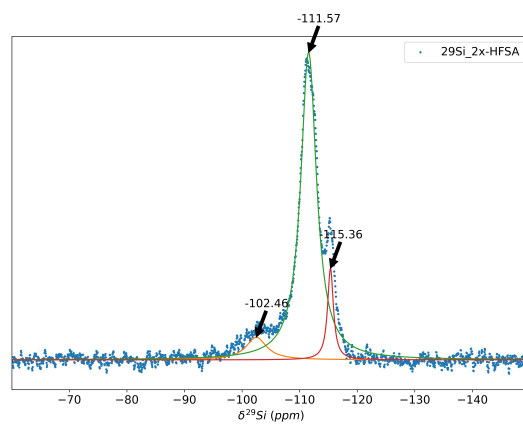
(f) 20Nb-NaOH.

Figura .4:  $^{27}\text{Al}$  RMN dos materiais tratados com NaOH-HCl.

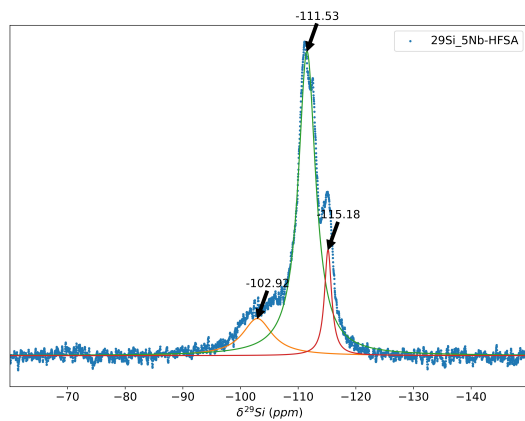
## Deconvoluções - RMN-MAS de $^{29}\text{Si}$ - Nb-HFSA



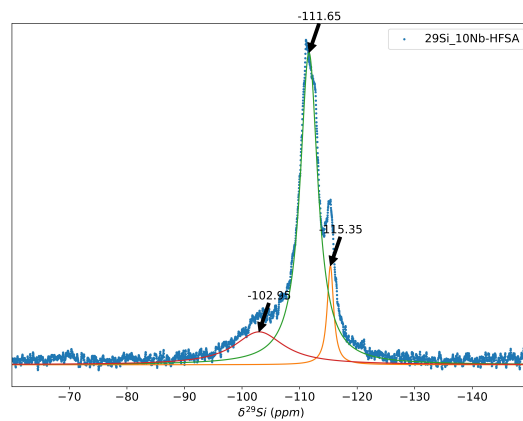
(a) HB.



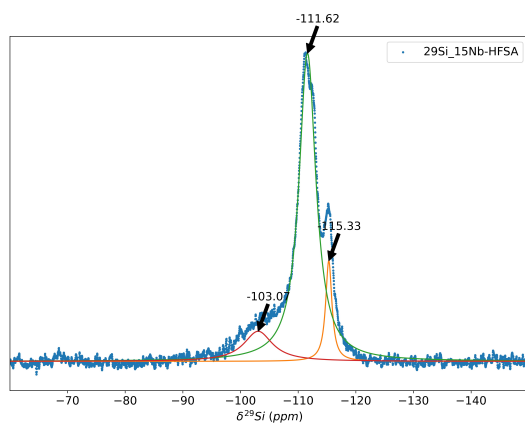
(b) 2x-HFSA.



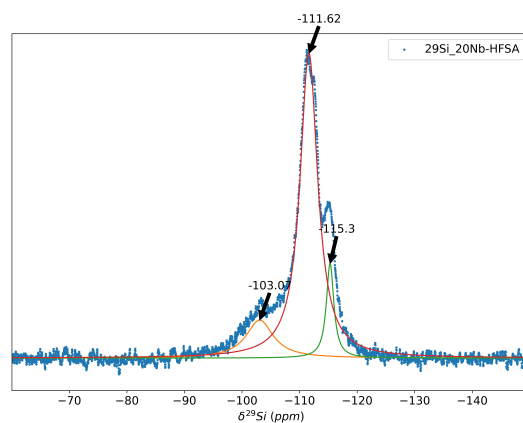
(c) 5Nb-HFSA.



(d) 10Nb-HFSA.



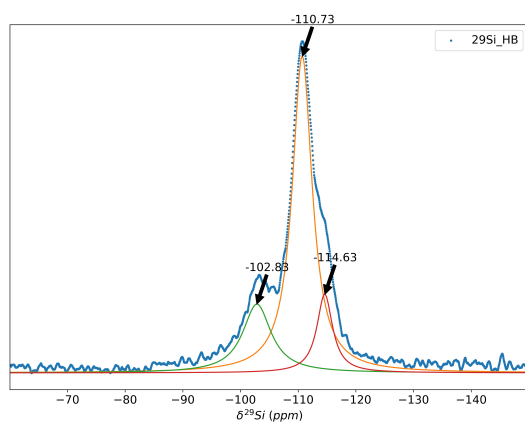
(e) 15Nb-HFSA.



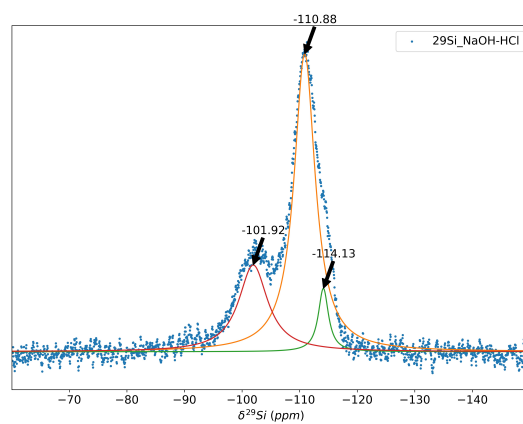
(f) 20Nb-HFSA.

Figura .5:  $^{29}\text{Si}$  RMN dos materiais tratados com HFSA.

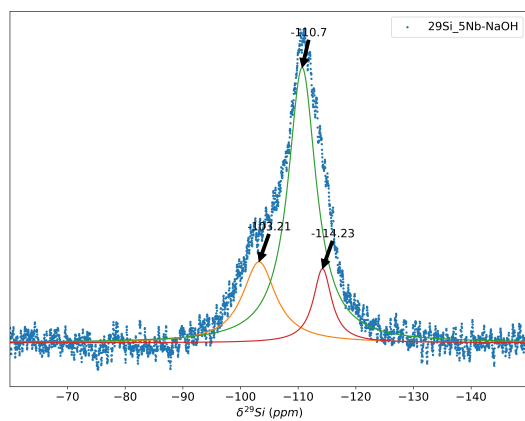
## Deconvoluções - RMN-MAS de $^{29}\text{Si}$ - Nb-NaOH



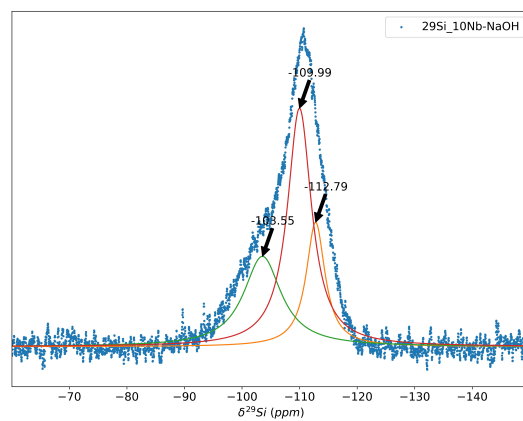
(a) HB.



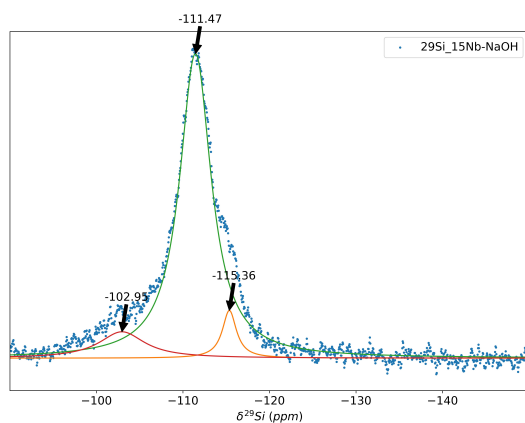
(b) NaOH-HCl.



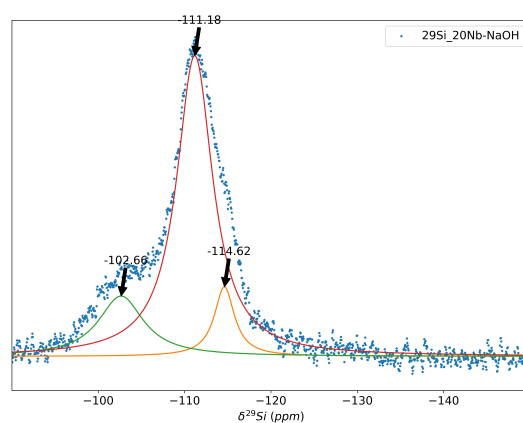
(c) 5Nb-NaOH.



(d) 10Nb-NaOH.



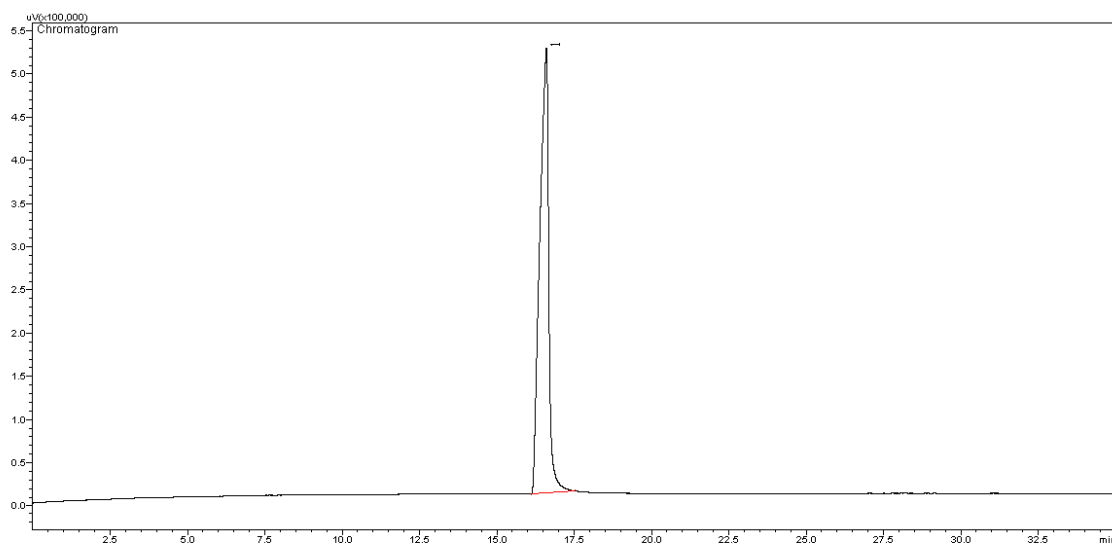
(e) 15Nb-NaOH.



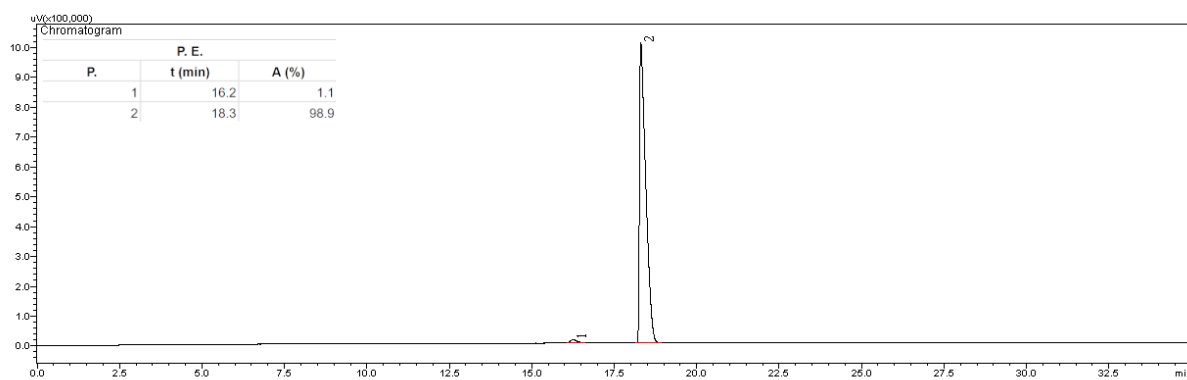
(f) 20Nb-NaOH.

Figura .6:  $^{29}\text{Si}$  RMN dos materiais tratados com NaOH-HCl.

## Cromatogramas - Desidratação do etanol a 230 °C



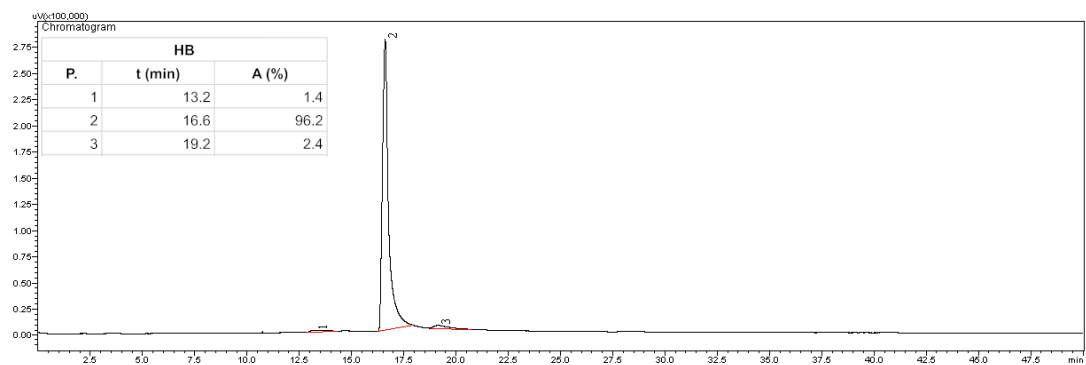
(a) Etanol.



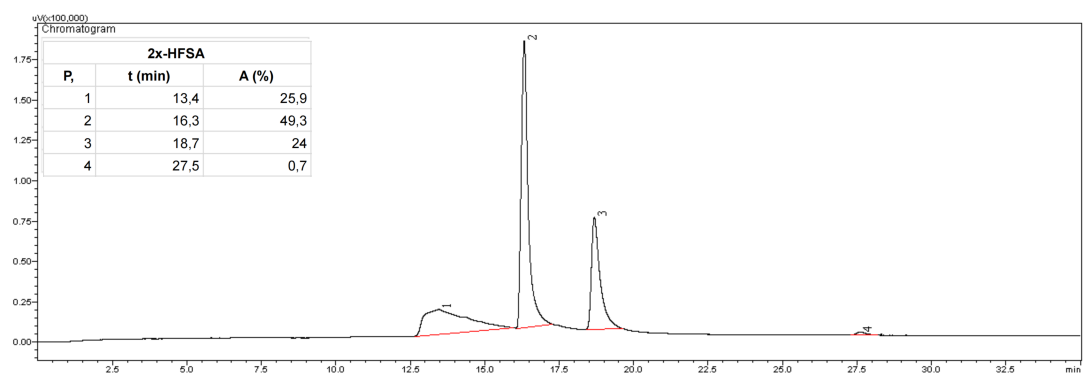
(b) Éter etílico.

Figura .7: Branco de etanol e de éter - 230 °C.

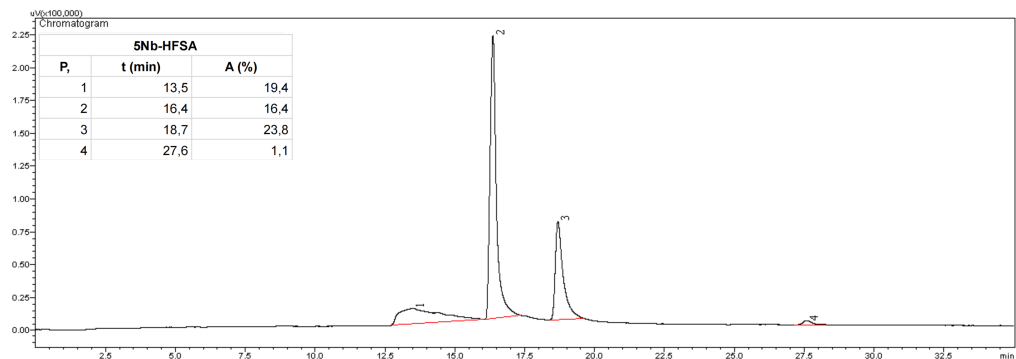




(a) HB

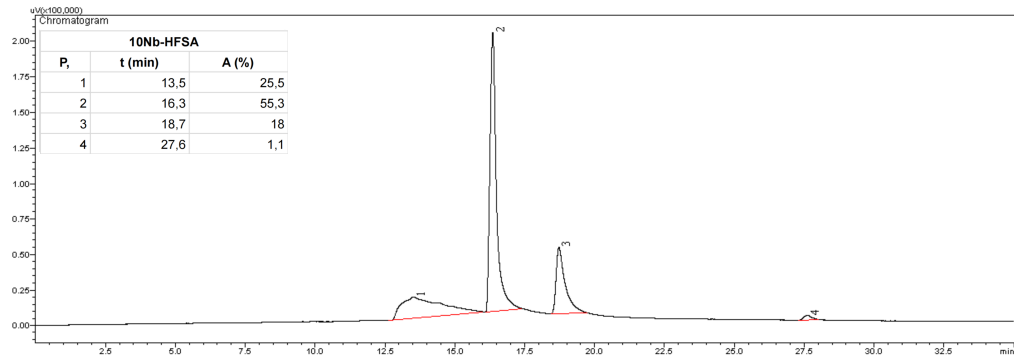


(b) 2x-HFSA

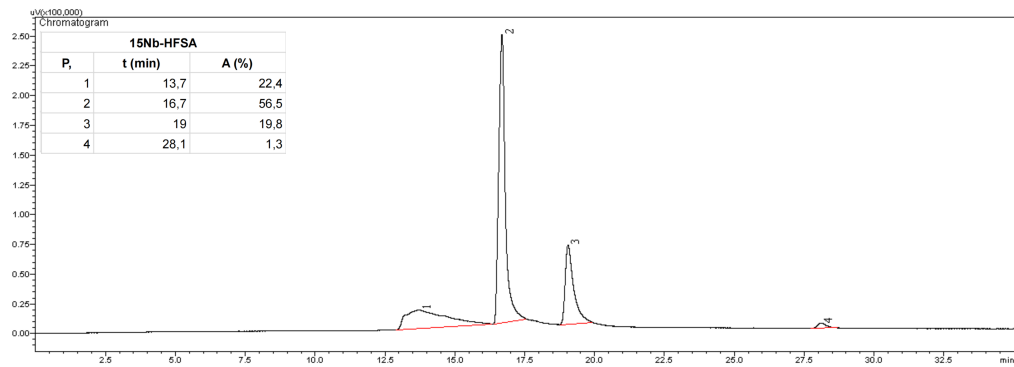


(c) 5Nb-HFSA

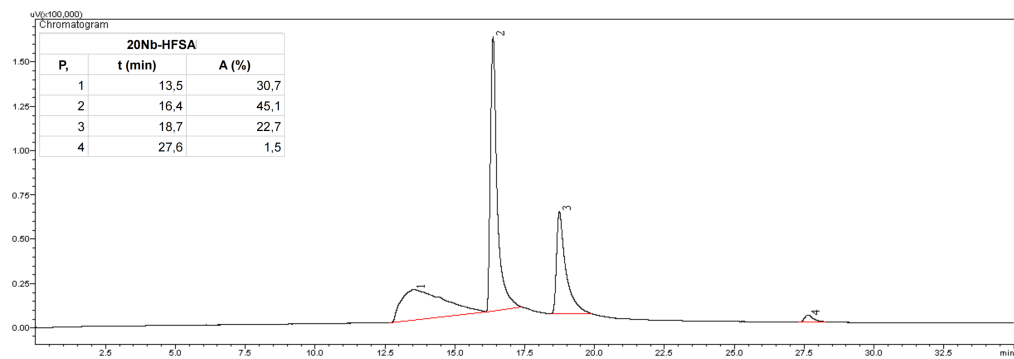
Figura .8: Cromatogramas - Desidratação do etanol a 230 °C - Tratamento com HFSA (Parte 1).



(a) 10Nb-HFSA

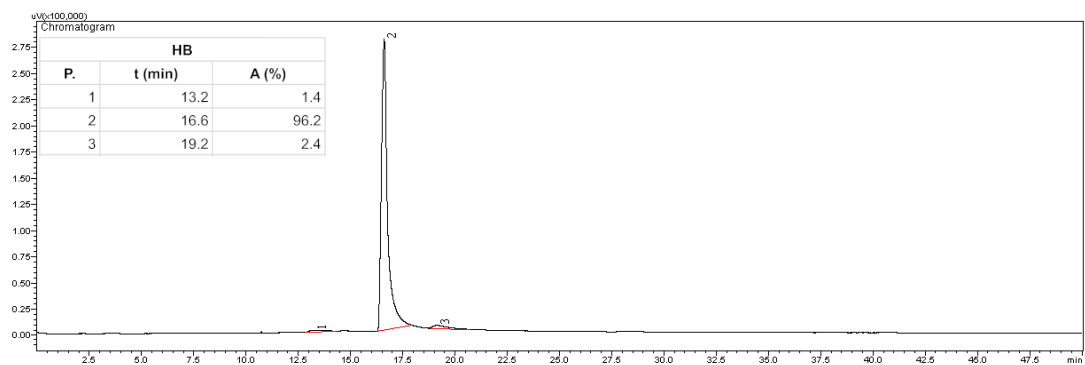


(b) 15Nb-HFSA

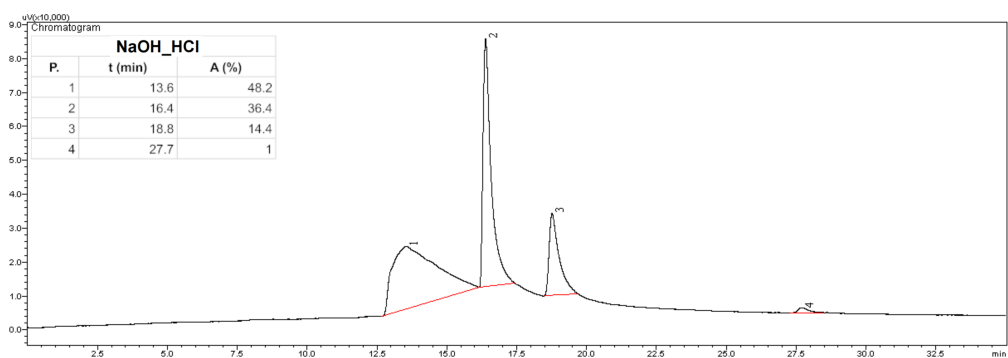


(c) 20Nb-HFSA

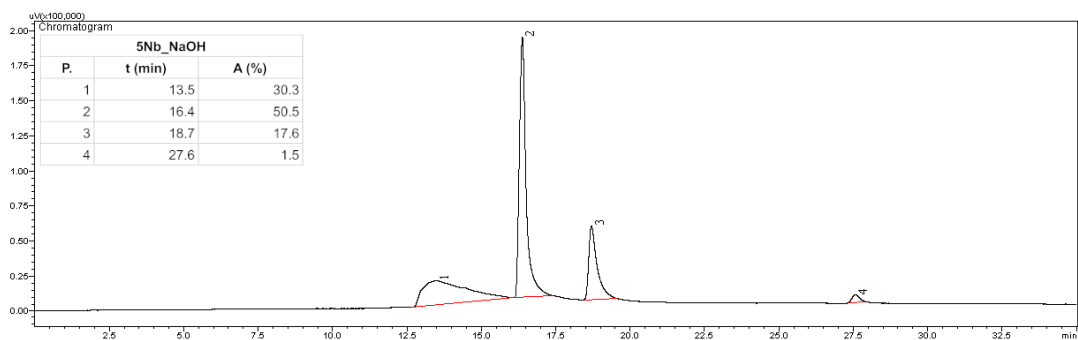
Figura .9: Cromatogramas - Desidratação do etanol a 230 °C - Tratamento com HFSA (Parte 2).



(a) HB

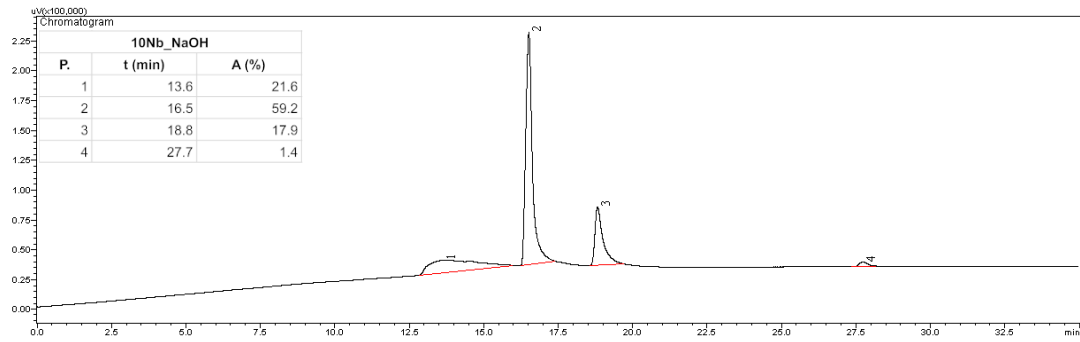


(b) NaOH-HCl

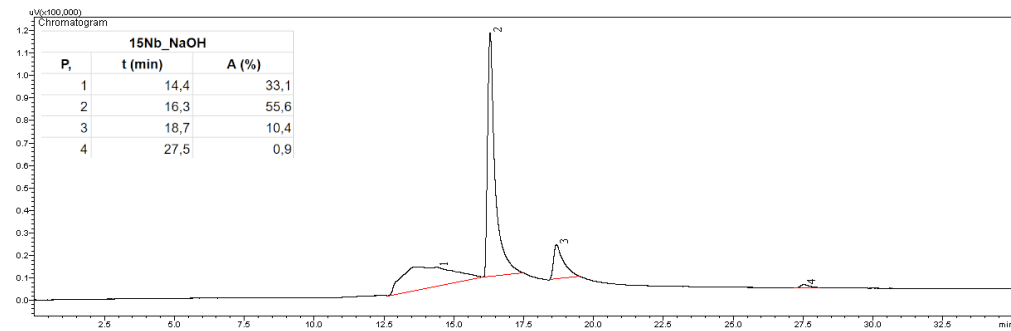


(c) 5Nb-NaOH

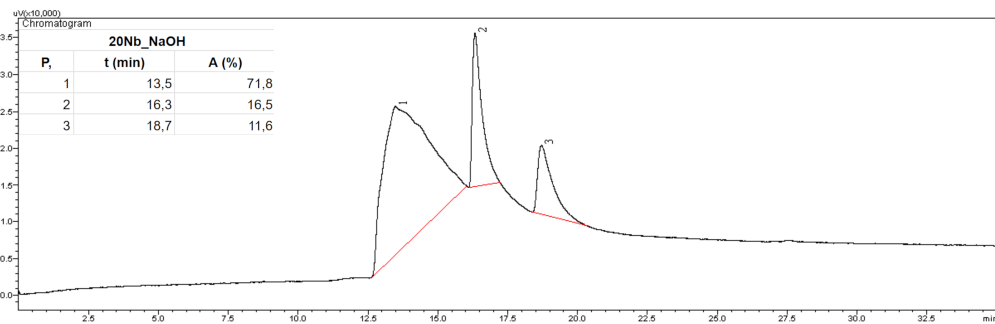
Figura .10: Cromatogramas - Desidratação do etanol a 230 °C - Tratamento com NaOH-HCl (Parte 1).



(a) 10Nb-NaOH



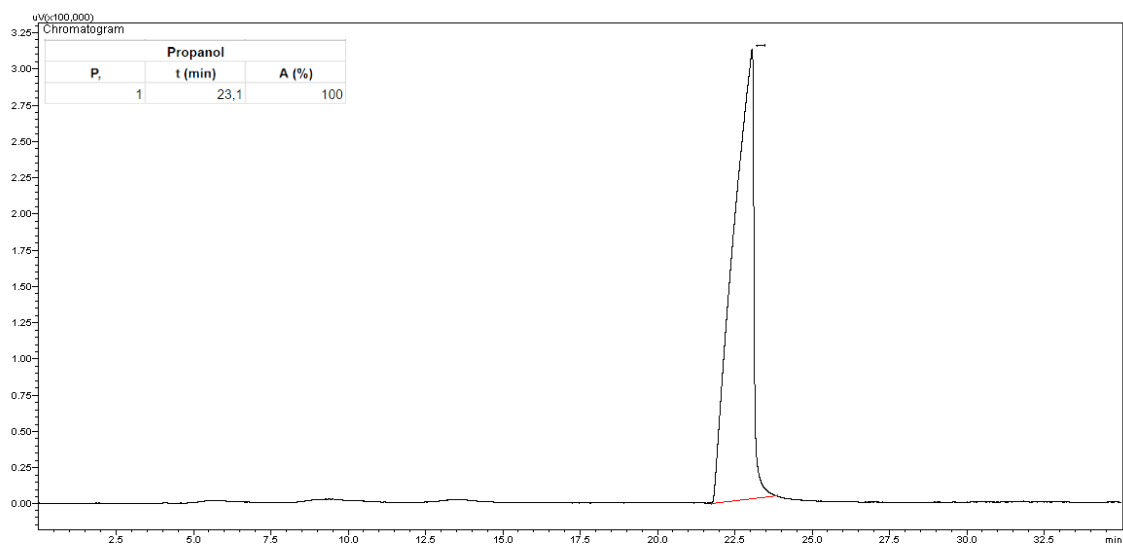
(b) 15Nb-NaOH



(c) 20Nb-NaOH

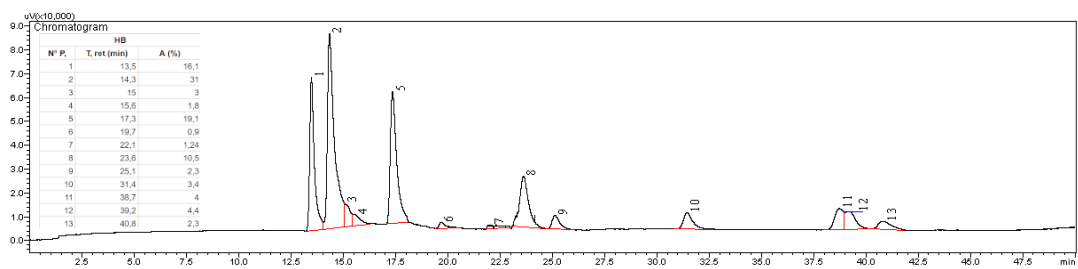
Figura .11: Cromatogramas - Desidratação do etanol a 230 °C - Tratamento com NaOH-HCl (Parte 2).

## Cromatogramas - Desidratação do propanol a 230 °C

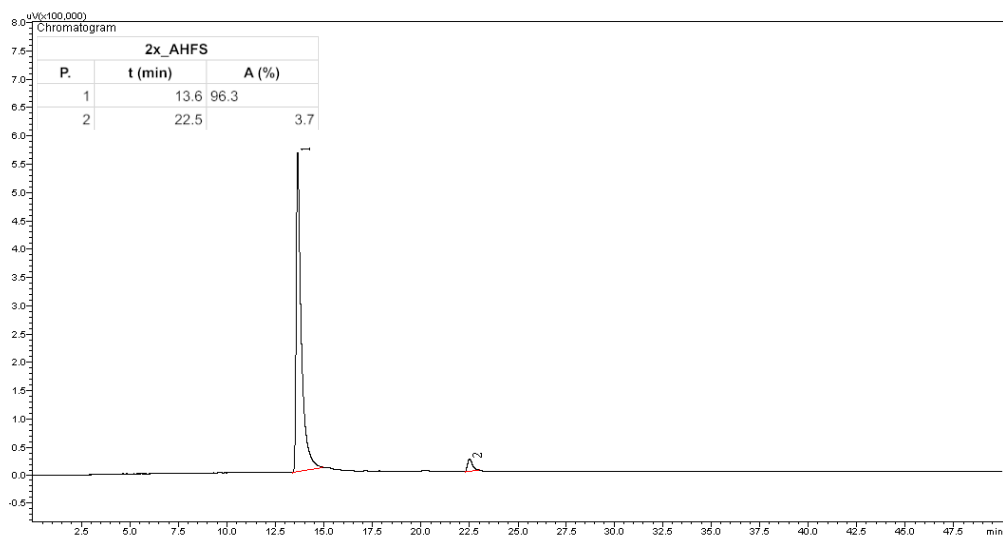


(a) Propanol.

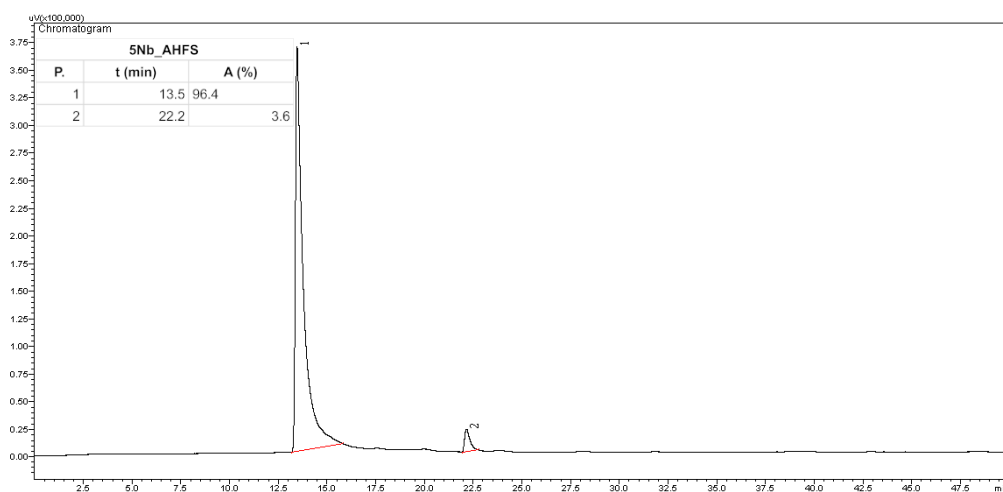
Figura .12: Branco de propanol - 230 °C.



(a) HB

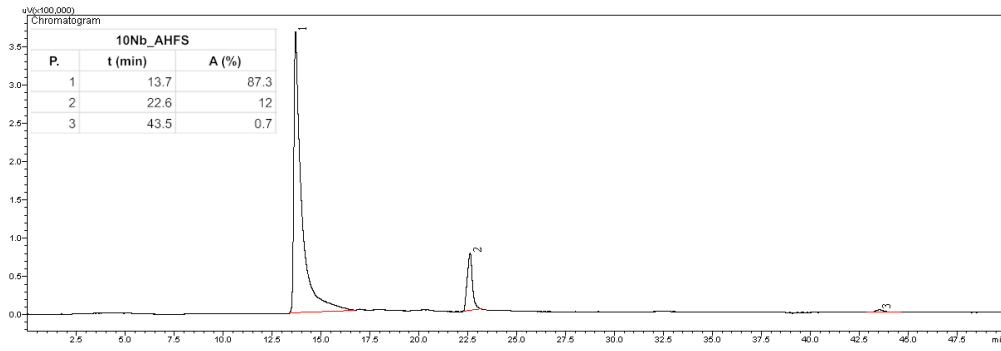


(b) 2x-HFSA

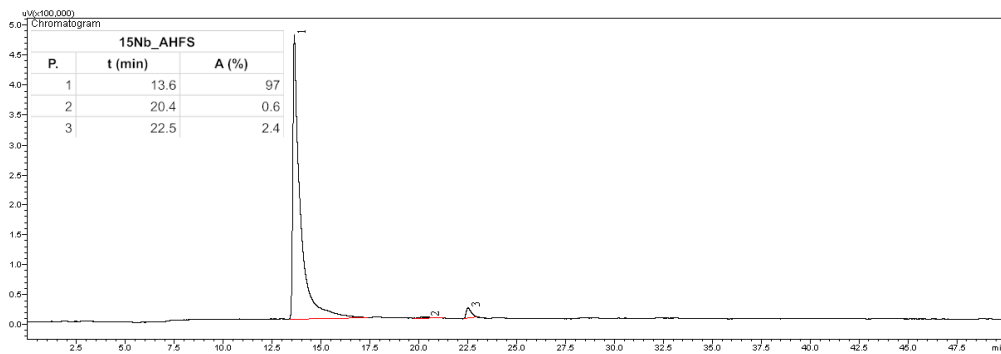


(c) 5Nb-HFSA

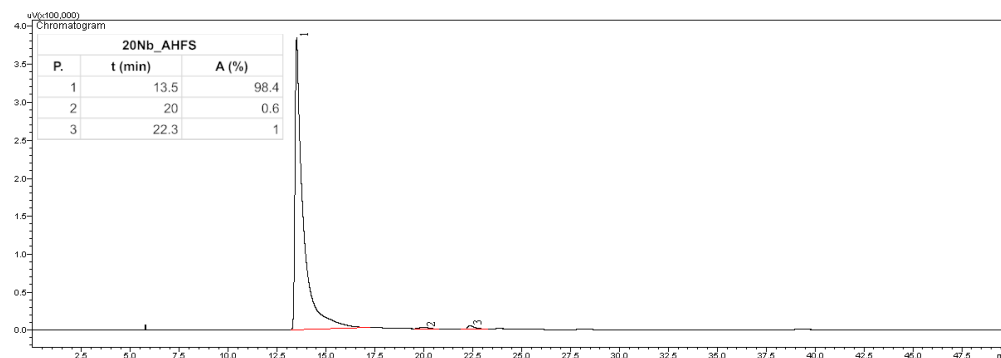
Figura .13: Cromatogramas - Desidratação do propanol a 230 °C - Tratamento com HFSA (Parte 1).



(a) 10Nb-HFSA

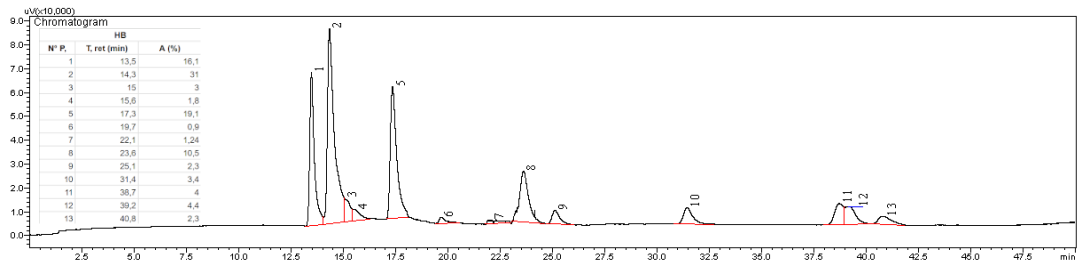


(b) 15Nb-HFSA

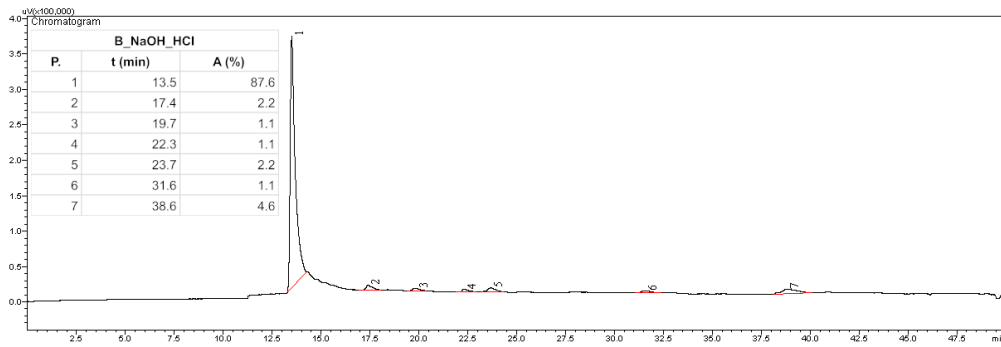


(c) 20Nb-HFSA

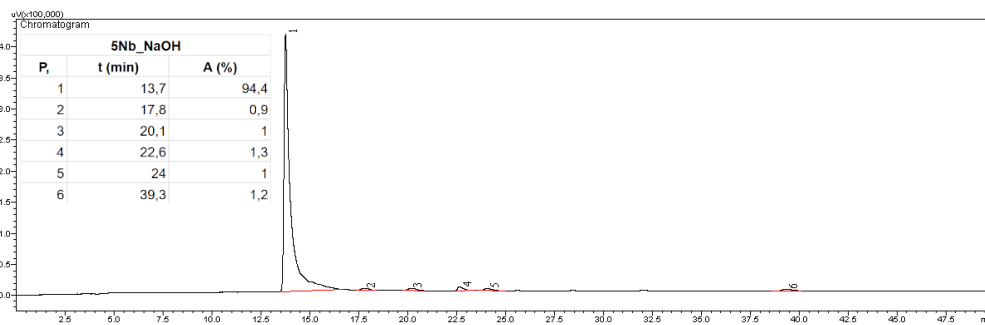
Figura .14: Cromatogramas - Desidratação do propanol a 230 °C - Tratamento com HFSA (Parte 2).



(a) HB



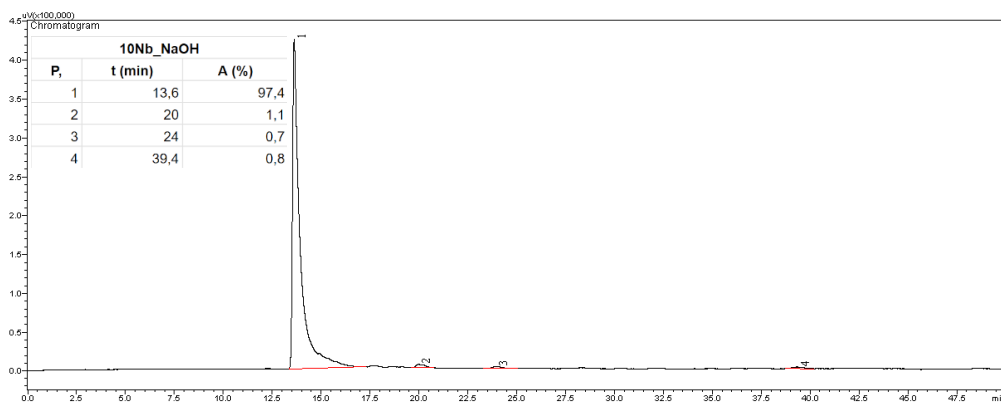
(b) NaOH-HCl



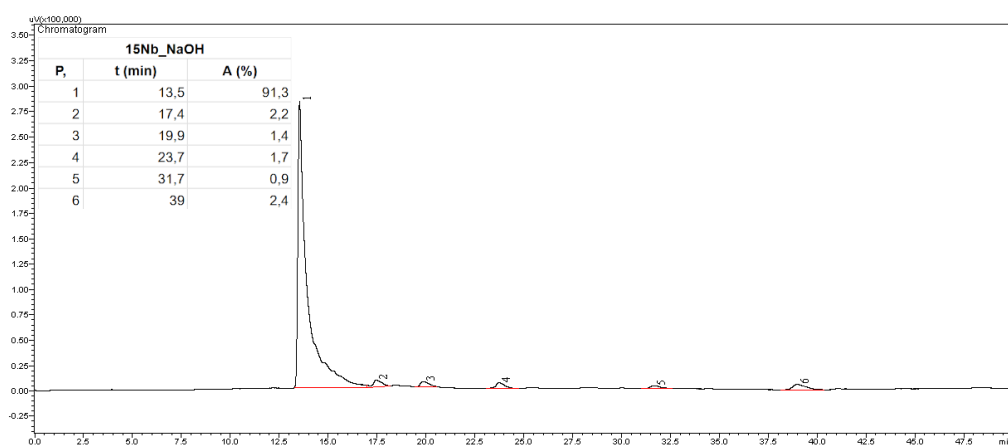
(c) 5Nb-NaOH

Figura .15: Cromatogramas - Desidratação do propanol a 230 °C - Tratamento com NaOH-HCl (Parte 1).

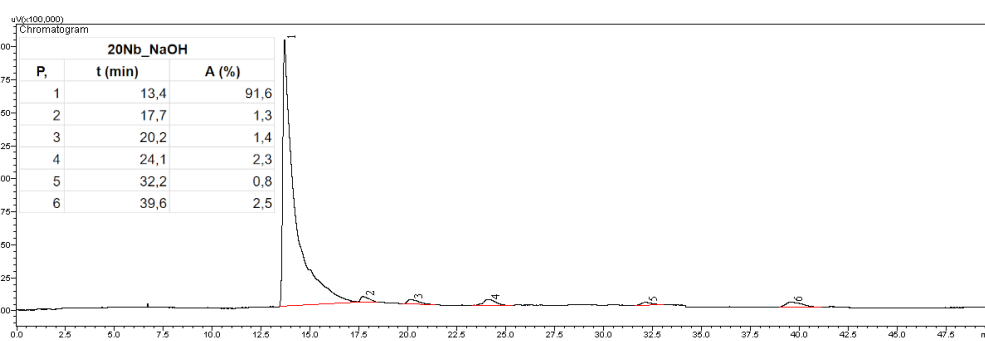




(a) 10Nb-NaOH



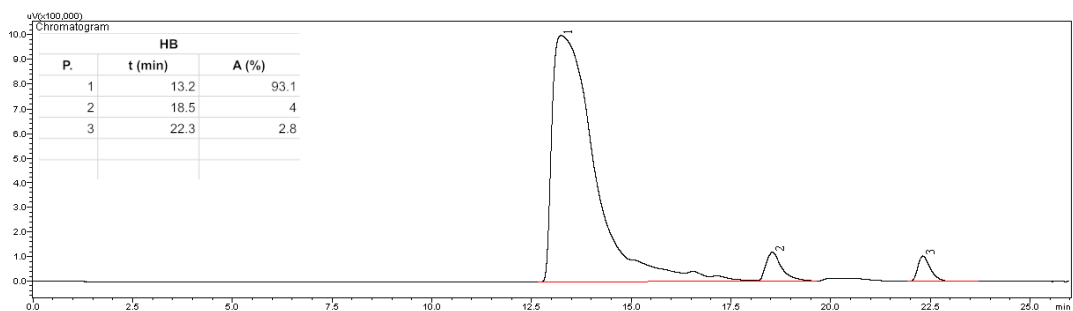
(b) 15Nb-NaOH



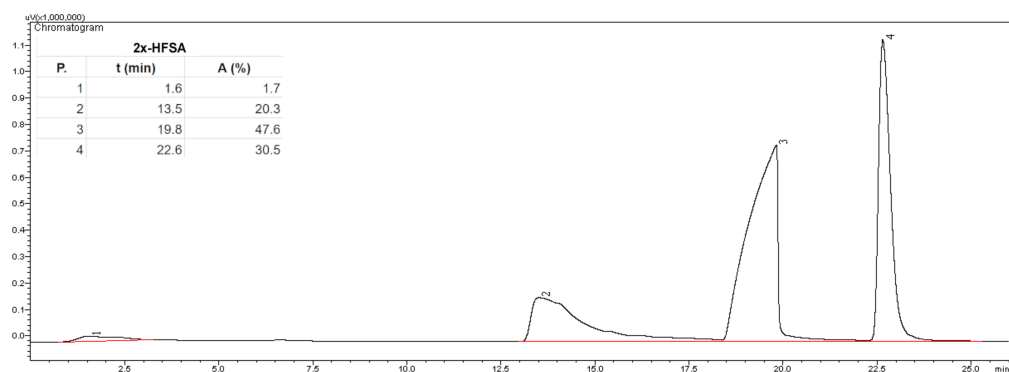
(c) 20Nb-NaOH

Figura .16: Cromatogramas - Desidratação do propanol a 230 °C - Tratamento com NaOH-HCl (Parte 2).

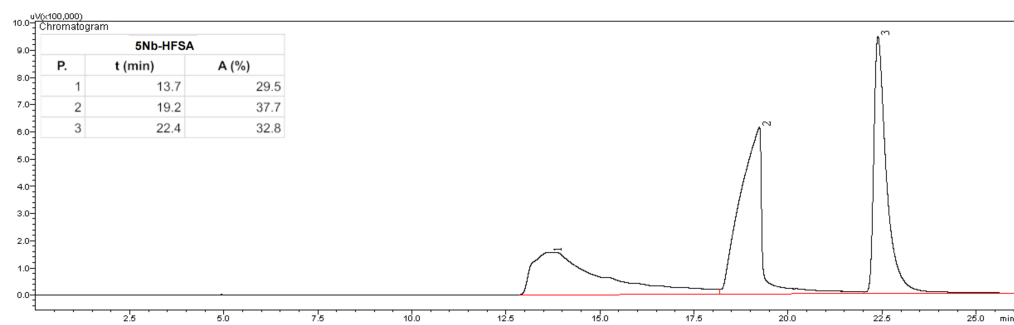
# Cromatogramas - Desidratação do etanol a 250 °C



(a) HB

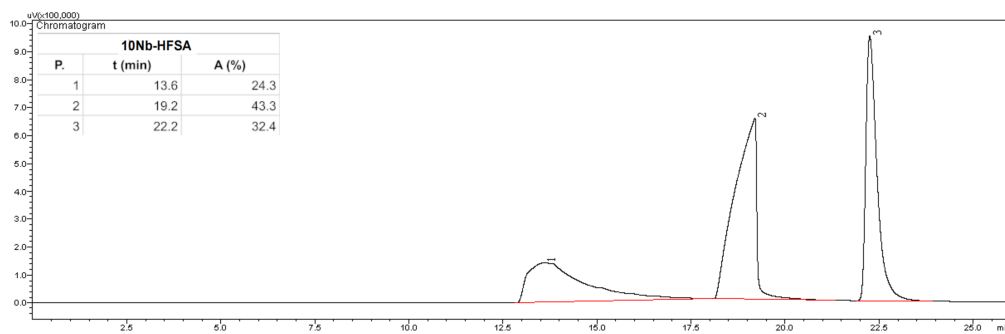


(b) 2x-HFSA

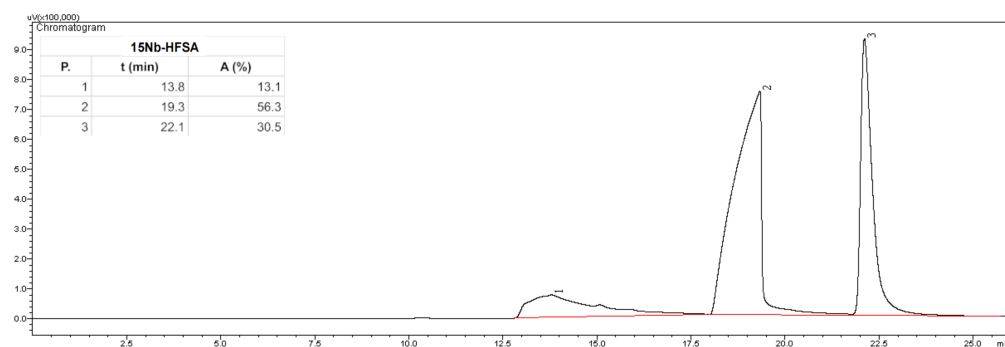


(c) 5Nb-HFSA

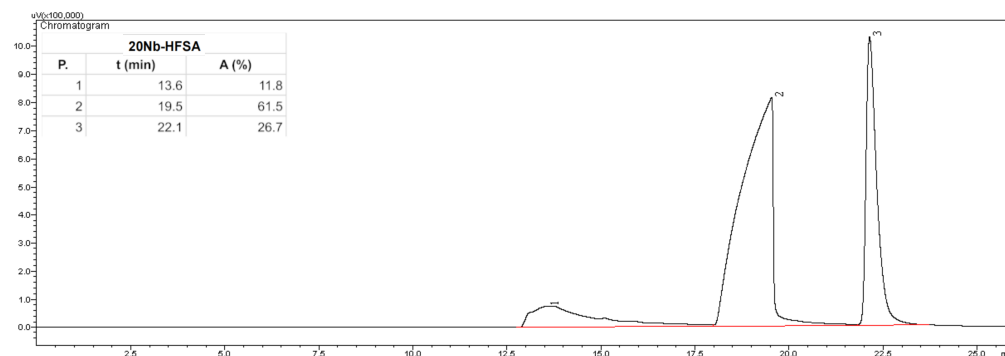
Figura .17: Cromatogramas - Desidratação do etanol a 250 °C - Tratamento com HFSA (Parte 1).



(a) 10Nb-HFSA

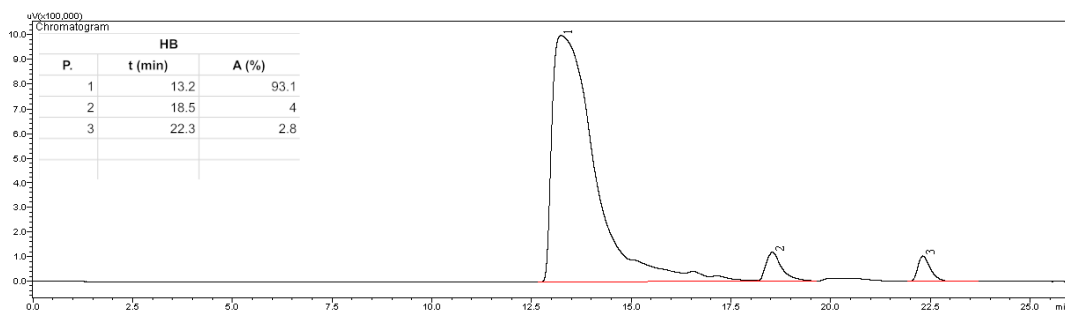


(b) 15Nb-HFSA

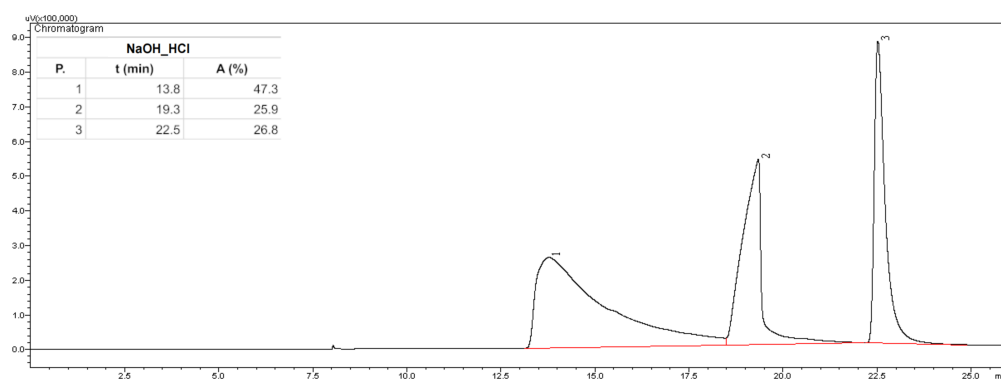


(c) 20Nb-HFSA

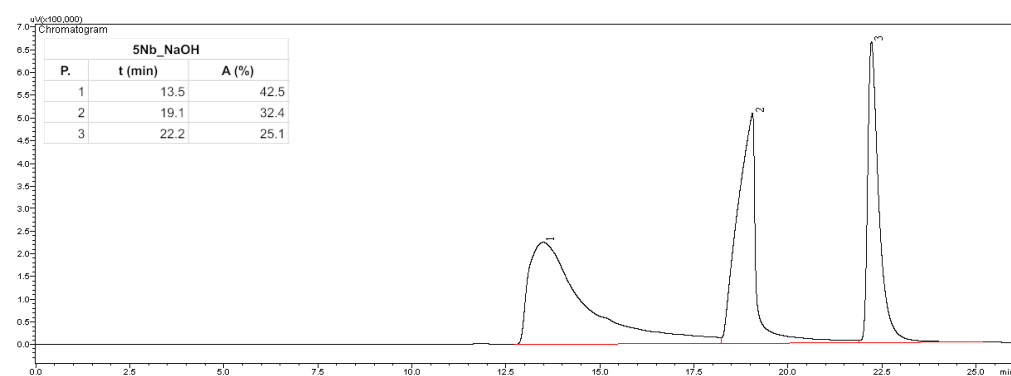
Figura .18: Cromatogramas - Desidratação do etanol a 250 °C - Tratamento com HFSA (Parte 2).



(a) HB

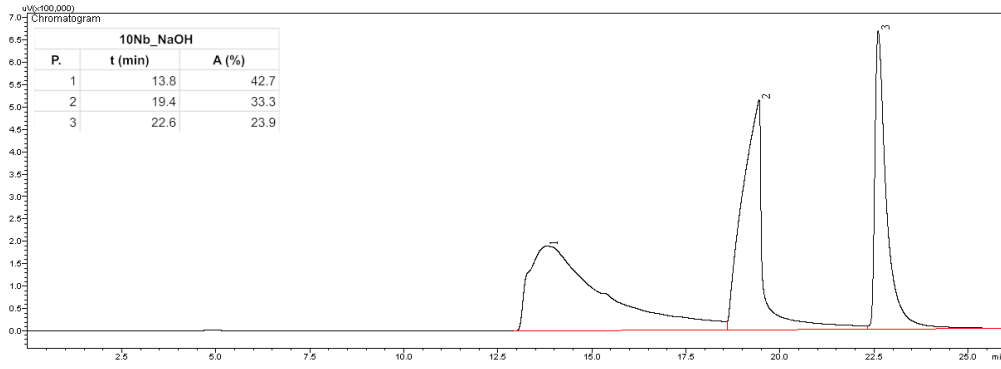


(b) NaOH-HCl

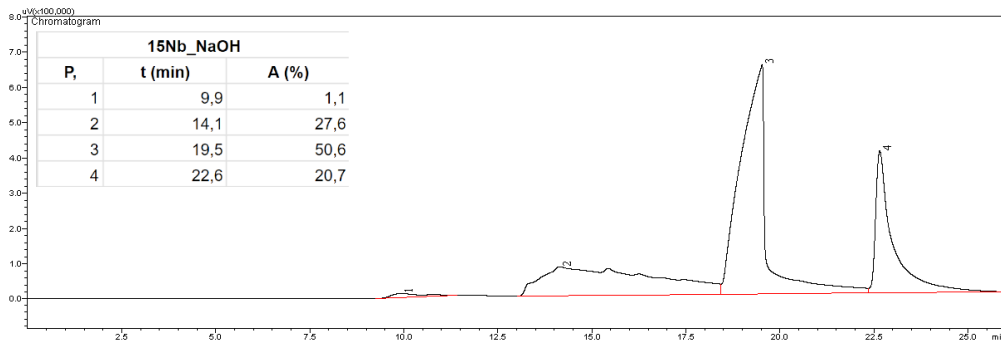


(c) 5Nb-NaOH

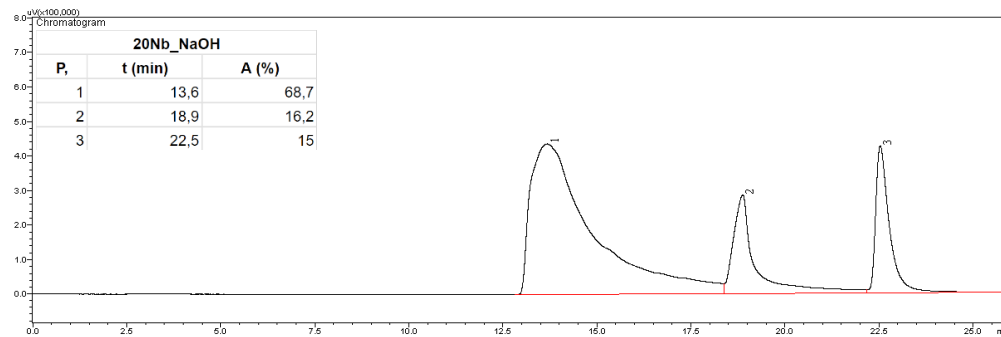
Figura .19: Cromatogramas - Desidratação do etanol a 250 °C - Tratamento com NaOH-HCl (Parte 1).



(a) 10Nb-NaOH



(b) 15Nb-NaOH



(c) 20Nb-NaOH

Figura .20: Cromatogramas - Desidratação do etanol a 250 °C - Tratamento com NaOH-HCl (Parte 2).

## Dedução da equação do diâmetro das partículas usando a área BET

A área de superfície específica ( $S$ ) é encontrada por meio da razão entre a área total das partículas ( $A_{\text{total}}$ ) e a massa ( $m$ ):

$$S = \frac{A_{\text{total}}}{m} \quad (.1)$$

Considerando que as partículas da zeólita \*BEA são esféricas, o volume de uma esfera ( $V_p$ ) é dado por:

$$V_p = \frac{\pi d^3}{6} \quad (.2)$$

onde  $d$  é o diâmetro médio da partícula.

A massa da partícula ( $m_p$ ) pode ser encontrada calculando o produto da densidade ( $\rho$ ) pelo volume:

$$m_p = \rho V_p = \rho \frac{\pi d^3}{6} \quad (.3)$$

Considerando que a área de uma partícula ( $A_p$ ) pode ser descrita como:

$$A_p = \pi d^2 \quad (.4)$$

e que, em uma amostra de massa  $m$ , existem  $N$  partículas, então:

$$N = \frac{m}{m_p} = \frac{m}{\rho \frac{\pi d^3}{6}} = \frac{6m}{\rho \pi d^3} \quad (.5)$$

A área total da superfície ( $A_{\text{total}}$ ) será dada pelo número de partículas vezes a área de cada uma delas:

$$A_{\text{total}} = N A_p = \frac{6m}{\rho \pi d^3} \cdot \pi d^2 = \frac{6m}{\rho d} \quad (.6)$$

Substituindo  $A_{\text{total}}$  na fórmula de  $S$ , encontra-se:

$$S = \frac{A_{\text{total}}}{m} = \frac{\frac{6m}{\rho d}}{m} = \frac{6}{\rho d} \quad (.7)$$

Isolando  $d$  na equação, obtém-se:

$$d = \frac{6}{\rho S} \quad (.8)$$

Para a obtenção do diâmetro em nanômetros, ajusta-se os fatores de conversão para densidade ( $\rho$  em  $\text{g/cm}^3$ ) e área ( $S$  em  $\text{m}^2/\text{g}$ ). O fator 6000 surge da combinação de unidades:

$$d(\text{nm}) = \frac{6000}{S(\text{m}^2/\text{g}) \cdot \rho(\text{g/cm}^3)} \quad (.9)$$

## Código - Cálculo da importância das variáveis

```
1 import shap
2 import numpy as np
3 import pandas as pd
4 from sklearn.preprocessing import StandardScaler
5 from sklearn.ensemble import RandomForestRegressor, GradientBoostingRegressor
6 from sklearn.metrics import mean_absolute_error, r2_score
7
8 # Main function to calculate feature importance in percentage
9 def combined_feature_importance_with_shap_percent(
10     csv_file, categorical_cols, numerical_cols, target_col):
11     # Load the dataset
12     df = pd.read_csv(csv_file)
13     df = df[df['metal'] == 'Nb']
14
15     # Remove rows where the target column (y) value is null
16     df = df.dropna(subset=[target_col])
17
18     # Separate predictor variables and the target variable
19     y = df[target_col]
20
21     # Use pandas get_dummies for categorical variables (OneHotEncoding)
22     X_categorical = pd.get_dummies(df[categorical_cols],
23                                   drop_first=False).reset_index(drop=True)
24
25     # StandardScaler for numerical variables
26     scaler = StandardScaler()
27     X_numerical = scaler.fit_transform(df[numerical_cols])
28
29     # Concatenate the transformed data
30     X_prepared = pd.concat(
31         [X_categorical, pd.DataFrame(X_numerical, columns=numerical_cols)],
32         axis=1
33     )
34
35     # --- Technique 1: Random Forest + SHAP ---
36     model_rf = RandomForestRegressor(random_state=42)
37     model_rf.fit(X_prepared, y)
38     y_pred_rf = model_rf.predict(X_prepared)
39
40     explainer_rf = shap.TreeExplainer(model_rf)
41     shap_values_rf = explainer_rf.shap_values(X_prepared)
42     shap_importances_rf = np.abs(shap_values_rf).mean(axis=0)
43
44     # Error and R2 for Random Forest
45     error_rf = mean_absolute_error(y, y_pred_rf)
46     r2_rf = r2_score(y, y_pred_rf)
47
48     # --- Technique 2: Gradient Boosting + SHAP ---
```



```

49     model_gb = GradientBoostingRegressor(random_state=42)
50     model_gb.fit(X_prepared, y)
51     y_pred_gb = model_gb.predict(X_prepared)
52
53     explainer_gb = shap.TreeExplainer(model_gb)
54     shap_values_gb = explainer_gb.shap_values(X_prepared)
55     shap_importances_gb = np.abs(shap_values_gb).mean(axis=0)
56
57     # Error and R2 for Gradient Boosting
58     error_gb = mean_absolute_error(y, y_pred_gb)
59     r2_gb = r2_score(y, y_pred_gb)
60
61     # Organize variables and their importance in descending order for each technique
62     importance_df_rf = pd.DataFrame({
63         'Variable': X_prepared.columns,
64         'SHAP_Importance_RandomForest': shap_importances_rf
65     })
66
67     importance_df_gb = pd.DataFrame({
68         'Variable': X_prepared.columns,
69         'SHAP_Importance_GradientBoosting': shap_importances_gb
70     })
71
72     # --- Calculate the average importance (Random Forest + Gradient Boosting) ---
73     importance_combined = importance_df_rf.copy()
74     importance_combined['SHAP_Importance_GradientBoosting'] = importance_df_gb['
75         SHAP_Importance_GradientBoosting']
76
77     # Average importance
78     importance_combined['Final_Importance'] = (importance_combined['
79         SHAP_Importance_RandomForest'] +
80         importance_combined['
81             SHAP_Importance_GradientBoosting']) /
82         2
83
84     # Calculate importance percentage
85     total_importance = importance_combined['Final_Importance'].sum()
86     importance_combined['Importance_Percentage'] = (importance_combined['Final_Importance
87         '] / total_importance) * 100
88
89     # Sort by final importance
90     importance_combined = importance_combined.sort_values(by='Importance_Percentage',
91         ascending=False)
92
93     # Save the results to a CSV file
94     importance_combined[['Variable', 'Importance_Percentage']].to_csv(f'
95         variable_importance_{target_col}.csv', index=False)
96
97     # Display the results
98     print("\n--- Feature Importance (Average Random Forest + Gradient Boosting) in
99         Percentage ---")

```

```

92     print(importance_combined[['Variable', 'Importance_Percentage']])
93
94     # Display error metrics
95     print("\n--- Error Metrics ---")
96     print(f"Random Forest: MAE = {error_rf:.2f}, R2 = {r2_rf:.2f}")
97     print(f"Gradient Boosting: MAE = {error_gb:.2f}, R2 = {r2_gb:.2f}")
98
99     # Usage example
100    csv_file = 'dados_tese.csv'
101
102    categorical_cols = ['tratamento']
103    numerical_cols = ['concentracao', 'temperatura']
104
105    #'seletividade_etileno', 'conversao_etanol', 'seletividade_dee',
106    #'seletividade_propeno', 'conversao_propanol'
107
108    target_col, y_label = 'conversao_etanol', 'Ethanol Conversion (%)'
109    target_col, y_label = 'conversao_propanol', 'Propanol Conversion (%)'
110    target_col, y_label = 'seletividade_etileno', 'Ethylene Selectivity (%)'
111    target_col, y_label = 'seletividade_dee', 'DEE Selectivity (%)'
112    target_col, y_label = 'seletividade_propeno', 'Propene Selectivity (%)'
113
114    combined_feature_importance_with_shap_percent(csv_file, categorical_cols, numerical_cols,
        target_col)

```

**DECLARAÇÃO DE ORIGINALIDADE DE DISSERTAÇÃO DE Mestrado OU TESE  
DE DOUTORADO**

Declaro que a presente dissertação/tese é original, elaborada especialmente para este fim, não tendo sido apresentada para obtenção de qualquer título e que identifique e cito devidamente todas as autoras e todos os autores que contribuíram para o trabalho, bem como as contribuições oriundas de outras publicações de minha autoria.

Declaro estar ciente de que a cópia ou o plágio podem gerar responsabilidade civil, criminal e disciplinar, consistindo em grave violação à ética acadêmica.

Brasília, 27 de Dezembro de 2024.

Assinatura do/a discente: Deborah da Silva Valadares

Programa: Programa de Pós-Graduação em Química

Nome completo: Deborah da Silva Valadares

Título do Trabalho: Estudos sobre a influência da hierarquização da zeólita \*BEA suportada com Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em reações de desidratação do etanol e do 1-propanol.

Nível: ( ) Mestrado (X) Doutorado

Orientador/a: Sílvia Cláudia Loureiro Dias