



Universidade de Brasília
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

**PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE CATALÍTICA
DO TRIÓXIDO DE TUNGSTÊNIO SUPORTADO NA ZEÓLITA
*BEA HIERARQUIZADA**

Roberto Chaves Fernandes

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

Dissertação de Mestrado

Brasília
Maio de 2024

Roberto Chaves Fernandes

**PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE CATALÍTICA
DO TRIÓXIDO DE TUNGSTÊNIO SUPORTADO NA ZEÓLITA
*BEA HIERARQUIZADA**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química
da Universidade de Brasília como requisito parcial
para obtenção do título de Mestre em Química
Orientadora: Prof.^a Dra. Sílvia Cláudia Loureiro
Dias

BRASÍLIA - DF

2024

FOLHA DE APROVAÇÃO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação do aluno Roberto Chaves Fernandes, matrícula nº 210025751, intitulada “Preparação, caracterização, e atividade catalítica do trióxido de tungstênio suportado na zeólita *BEA hierarquizada” apresentada pelo aplicativo Microsoft Office Teams em 17 de maio de 2024.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dra. Sílvia Cláudia Loureiro Dias – Presidente da Banca

Prof. Dr. Marcello Moreira Santos – Membro Titular

Prof. Dra. Ivoneide de Carvalho Lopes Barros – Membro Titular

Prof. Dr. José Alves Dias – Membro Suplente

Em 17 de maio de 2024.

“Mesmo que já tenha feito uma longa caminhada, sempre haverá mais um caminho a percorrer”.

Santo Agostinho

Agradecimentos

A Deus pelo dom da vida e por realizar maravilhas ao longo de toda minha história.

Aos meus pais, Francisco e Francisca (In memoria), que mesmo sem a oportunidade de terem acesso à escola, foram os meus grandes motivadores na busca pelo conhecimento, assim como, acreditaram que por meio da educação seria possível conquistar um melhor posicionamento na sociedade, com a missão de servir ao próximo.

A minha esposa, amiga e companheira de todas as horas, que junto com as crianças (Emanuelle, Giovanna, Lorena, Mariana e Murilo José), sempre me apoiaram nos momentos de incerteza e insegurança, sendo meu porto seguro em cada degrau alcançado.

Ao meu amigo e irmão Márcio Lucas, que em vários momentos me presenteou com palavras de sabedoria e encorajamento.

A colega Débora S. Valadares que, com muita paciência e dedicação, se tornou além de uma valiosa amiga, uma tutora de altíssimo nível dentro do laboratório.

Aos professores Sílvia C. L. Dias e José A. Dias, que surgiram como anjos enviados por Deus, em um momento difícil da minha caminhada, para contribuírem de uma forma excepcional na construção de minha formação acadêmica e pessoal. Onde ambos atuando de forma técnica e humanizada, me oportunizaram um universo de conhecimentos e contribuições que levarei para a vida.

Aos professores Marcello M. Santos e Ivoneide C. L. Barros, que gentilmente aceitaram participar desta banca e contribuíram para o resultado e aperfeiçoamento do trabalho.

E a todos aqueles que, de forma direta ou indireta, também deixaram a sua contribuição.

RESUMO

Este estudo propôs a síntese de catalisadores por meio da modificação da zeólita *BEA pelo método de hierarquização utilizando tratamento com soluções aquosas básica (hidróxido de sódio) e ácida (ácido clorídrico). Os materiais foram posteriormente impregnados com WO_3 onde, o tungstato de amônio hidratado $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ foi utilizado como fonte do óxido para serem aplicados na desidratação de etanol. Este por sua vez, dissolvido completamente em água destilada para ser usado na impregnação e obter os percentuais caracterizados de BEA-5%W, BEA-10%W, BEA-15%W e BEA-20%W. Todos os catalisadores foram submetidos a caracterização por DRX, FRX, FT-IR, RMN em estado sólido com rotação no ângulo mágico para os núcleos de ^{27}Al e ^{29}Si , análise de poros e superfície por fisissorção de nitrogênio a baixa temperatura (ASAP) e análise de acidez gasosa via adsorção de piridina seguida de análise em FT-IR. As análises de FT-IR e DRX indicaram que a impregnação após os tratamentos (básico e ácido) ocorreu na forma de trióxido de tungstênio (WO_3) na superfície da zeólita *BEA hierarquizada e que a estrutura do material foi preservada. Nas análises de porosidade observou-se o aumento da área externa (S_{ext}), a área mesoporosa (S_{meso}) e o volume total de poros (V_{poros}) em todos os materiais. A área de microporos (S_{micro}) apresentou diminuição, reforçando a hipótese de que ocorreu a remoção de Al e/ou Si dos materiais, levando à formação de mesoporos. As análises de RMN-MAS ^{27}Al e ^{29}Si revelaram que os materiais possuem moléculas de água adsorvidas, que espécies de Al extra-rede são formadas e que o tratamento utilizado induz a formação de espécies extra-rede devido a remoção de Si da rede cristalina. Com a adsorção gasosa de piridina e análise por meio de FT-IR, foram identificados os sinais da interação entre a piridina e os sítios ácidos de Brønsted e de Lewis. Em relação a aplicação dos catalisadores na reação de desidratação de etanol, o catalisador tratado com NaOH-HCl e impregnado com 10% (m/m) de WO_3 apresentou conversão de 89% no pulso 1 de etanol, com seletividade de 89% de etileno (pulso 1) e 78% (pulso 50), apresentando-se como um bom catalisador para a desidratação de etanol.

Palavras-chave: Zeólita *BEA, trióxido de tungstênio, hierarquização, desidratação de etanol.

ABSTRACT

This study proposed the synthesis of catalysts through the modification of the zeolite *BEA by the hierarchical method using treatment with basic (sodium hydroxide) and acidic (hydrochloric acid) aqueous solutions. The materials were subsequently impregnated with WO_3 where hydrated ammonium tungstate $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ was used as a source of oxide to be applied in ethanol dehydration. This in turn is completely dissolved in distilled water to be used in impregnation and obtain the characterized percentages of BEA-5%W, BEA-10%W, BEA-15%W and BEA-20%W. All catalysts were subjected to characterization by XRD, FRX, FT-IR, solid state NMR with rotation at the magic angle for the ^{27}Al and ^{29}Si nuclei, analysis of pores and surface by low temperature nitrogen physisorption (ASAP) and analysis of gaseous acidity via pyridine adsorption followed by FT-IR analysis. FT-IR and XRD analyzes indicated that impregnation after treatments (basic and acid) occurred in the form of tungsten trioxide (WO_3) on the surface of the hierarchical *BEA zeolite and that the structure of the material was preserved. In the porosity analysis, an increase in the external area (S_{ext}), the mesoporous area (S_{meso}) and the total volume of pores (V_{pores}) was observed in all materials. The micropore area (S_{micro}) decreased, reinforcing the hypothesis that Al and/or Si were removed from the materials, leading to the formation of mesopores. The ^{27}Al and ^{29}Si NMR-MAS analyzes revealed that the materials have adsorbed water molecules, that extra-lattice Al species are formed, and that the treatment used induces the formation of extra-lattice species due to the removal of Si from the crystal lattice. With gaseous adsorption of pyridine and analysis using FT-IR, signs of the interaction between pyridine and Brønsted and Lewis acid sites were identified. Regarding the application of catalysts in the ethanol dehydration reaction, the catalyst treated with NaOH-HCl and impregnated with 10% (m/m) of WO_3 showed 89% conversion in ethanol pulse 1, with 89% ethylene selectivity. (pulse 1) and 78% (pulse 50), presenting itself as a good catalyst for ethanol dehydration.

Keywords: *BEA zeolite, tungsten trioxide, hierarchization, ethanol dehydration.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema do coeficiente de difusão para diferentes diâmetros e poros e regime de transporte. Adaptado ref. ¹⁷	19
Figura 2 – Esquema de síntese de zeólita hierárquica.....	20
Figura 3 – Diferentes tipos de estrutura e seus tamanhos de poros. Adptado ref. ³¹	23
Figura 4 - Construção de diferentes estruturas zeolíticas a partir da unidade primária. Adptado ref. ⁴²	24
Figura 5 - Tipos de seletividade de peneiras moleculares. Adaptado ref. ⁴⁵	25
Figura 6 - Exemplos de aparência e formas de algumas zeólitas naturais. Adaptado ref. ⁵¹	26
Figura 7 - Representação das zeólitas A, X e Y. Adaptado ref. ⁷¹	28
Figura 8 - Representação bi e tridimensional do arranjo estrutural da zeólita Y. Adaptado ref. ⁷²	28
Figura 9 - Ilustração dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis. Adaptado ref. ⁸⁰	29
Figura 10 - Representação dos três polimorfos da zeólita *BEA. Adaptado ref. ⁸³	30
Figura 11 – Sequência de empilhamento de canais na zeólita *BEA. Adaptado ref. ⁸⁷	31
Figura 12 - Estruturas de WO ₃ hexagonal e monoclínica. Adptado ref. ⁹⁶	33
Figura 13 – Os principais produtores mundiais de etanol. Adptado ref. ¹⁰²	35
Figura 14 – Produtos derivados do bioetileno, produzidos pela desidratação do bioetanol. Adptado ref. ¹⁰⁴	36
Figura 15 – Mecanismo de reação: desidratação do etanol a etileno. Adptado ref. ¹⁰⁷	36
Figura 16 - Mecanismo de reação: desidratação do etanol a etileno e etanol a dietil éter.	37
Figura 17 - Difratoograma de raios X da zeólita *BEA protônica (HBEA), da amostra tratada com NaOH e HCl (BEA Tratada) e as amostras tratadas e impregnadas com trióxido de tungstênio (BEA 5, 10, 15 e 20%).....	44
Figura 18 - Cristalinidade calculada a partir dos dados de DRX para os materiais tratados com (NaOH e HCl) e impregnados com 5, 10, 15 e 20 % de WO ₃	45
Figura 19 - Espectros de FT-IR das amostras (HBEA) e suas modificações com 5, 10, 15 e 20% (n/m) de WO ₃	45
Figura 20 - ²⁷ Al RMN-MAS – Material tratado com NaOH e HCl e impregnados com 5, 10, 15 e 20% (m/m) de de WO ₃	49
Figura 21 - ²⁹ Si RMN-MAS – Material tratado com NaOH e HCl e impregnados com 5, 10, 15 e 20% (m/m) de de WO ₃	50

Figura 22 - FT-IR da zeólita *BEA protônica (HBEA), da amostra tratada com NaOH e HCl (BEA Tratada) e das amostras impregnadas com 5, 10, 15 e 20% (m/m) com WO ₃ e com piridina adsorvida	51
Figura 23 - FT-IR das Zeólitas tratadas e impregnadas com 5, 10, 15 e 20% (m/m) com WO ₃ e com piridina adsorvida.....	52
Figura 24 - Conversão percentual do etanol no pulso 1 para os principais catalisadores estudados	52
Figura 25 - Seletividade percentual da reação de desidratação de etanol para produção de etileno, dietil éter (DEE) e outros referentes ao pulso 1 de etanol	53
Figura 26 - Seletividade percentual da reação de desidratação de etanol para produção de etileno, dietil éter (DEE) e outros referentes entre o pulso 1 e 50 de etanol para os catalisadores que apresentaram melhores rendimentos.....	54
Figura A1 – HBEA, 300 °C, Pulso 1	63
Figura A2 – HBEA, 300 °C, Pulso 50	63
Figura A3 – HBEA TRATADA, 300 °C, Pulso 1	64
Figura A4 – HBEA TRATADA, 300 °C, Pulso 50	64
Figura A5 – BT W5%, 300 °C, Pulso 1	64
Figura A6 – BT W5%, 300 °C, Pulso 50.....	64
Figura A7 – BT W10%, 300 °C, Pulso 1	65
Figura A8 – BT W10, 300 °C, Pulso 50	65
Figura A9 – BT W15%, 300 °C, Pulso 1	65
Figura A10 – BT W15%, 300 °C, Pulso 50.....	65
Figura A11 – BT W20%, 300 °C, Pulso 1	66
Figura A12 – BT W20%, 300 °C, Pulso 50.....	66
Figura B1 – Isotermas de adsorção e dessorção – HBEA	66
Figura B2 – Isotermas de adsorção e dessorção – BEA TRATADA.....	67
Figura B3 – Isotermas de adsorção e dessorção – BEA 5% W.....	67
Figura B4 – Isotermas de adsorção e dessorção – BEA 10% W	68
Figura B5 – Isotermas de adsorção e dessorção – BEA 15% W	68
Figura B6 – Isotermas de adsorção e dessorção – BEA 20% W	69
Figura C1 – RMN-MAS deconvoluído – ²⁹ Si – BEA TRATADA.....	69
Figura C2 – RMN-MAS deconvoluído – ²⁹ Si – BEA 5% W	70
Figura C3 – RMN-MAS deconvoluído – ²⁹ Si – BEA 10% W	70

Figura C4 – RMN-MAS deconvoluído – ^{29}Si – BEA 15% W	71
Figura C5 – RMN-MAS deconvoluído – ^{29}Si – BEA 20% W	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação das zeólitas em relação ao tamanho de poros. Adptado ref ²⁵	22
Tabela 2 - Características gerais das zeólitas. Adaptado ref ²⁵	23
Tabela 3 - Classificação de algumas zeólitas naturais. Adptado ref ⁴⁶	26
Tabela 4 - Bandas de FT-Raman relativas ao óxido de tungstênio suportado. Adaptado ref ⁸³	34
Tabela 5 - Valores comparativo dos diferentes processos de desidratação. Adaptado ref ⁹⁷ ...	38
Tabela 6 - Ângulos e índices de Miller encontrados nos difratogramas da zeólita *BEA. Adaptado ref ¹⁰²	43
Tabela 7 - Principais números de ondas nos espectros de FT-IR dos catalisadores.....	45
Tabela 8 - Propriedades texturais dos catalisadores	47
Tabela 9 - Percentual de Al (Tetraedro (Td), Al Octaédrico (Oh), de sítios ³ Q e ⁴ Q e razão de Si/Al da rede	50

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ASAP – Accelerated Surface Area and Porosimetry System.

*BEA – Zeólita Beta.

DEE – Dietil éter.

DRX – Difração de raios X.

DTG – Termogravimetria derivada.

EFAL – Extra framework aluminium ou alumínio fora da rede.

FAU – Zeólita Faujasita.

FCC – Fluid Catalytic Cracking.

FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier.

GPL – Gás liquefeito de Petróleo.

HPA – Heteropoliácido.

HB – Zeólita *BEA protônica.

ISC – Isoperibol Solution Calorimeter.

IZA – International Zeolite Association.

MAS – Magic Angle Spining (Rotação Segundo Ângulo Mágico).

POM's – Polioxometalatos.

PVC – Poli (Cloroeto de vinila).

Py – Piridina.

RMN – Ressonância Magnética Nuclear.

TG – Análise Termogravimétrica.

TPD – Temperature Programmed Desorption.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	16
3. REVISÃO DA LITERATURA	17
3.1 HIERARQUIZAÇÃO	18
3.2 ZEÓLITAS.....	21
3.3 ZEÓLITAS NATURAIS.....	25
3.4 ZEÓLITAS SINTÉTICAS	26
3.5 ZEÓLITA *BEA.....	30
3.6 ÓXIDO DE TUNGSTÊNIO	31
3.7 DESIDRATAÇÃO DE ETANOL	34
4. METODOLOGIA.....	39
4.1 MATERIAIS.....	39
4.2 HIERARQUIZAÇÃO - TRATAMENTO ÁCIDO-BASE.....	39
4.3 IMPREGNAÇÃO COM TRIÓXIDO DE TUNGSTÊNIO.....	40
4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	40
4.4.1 Difração de Raios X (DRX)	40
4.4.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)	40
4.4.3 Análise de porosidade e área superficial	41
4.4.4 Ressonância magnética nuclear do estado sólido com rotação no ângulo mágico de ²⁷ Al e ²⁹ Si.....	41
4.4.5 Análise de acidez via adsorção gasosa de piridina	41
4.4.6 Conversão catalítica do etanol medida por cromatografia gasosa (CG).....	42
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	42
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	42
5.1.1 Difração de raios X (DRX).....	42
5.1.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).....	45
5.1.3 Análise de porosidade e área superficial	46
5.1.4 Ressonância magnética nuclear no estado sólido com rotação no ângulo mágico (RMN-MAS) de ²⁷ Al e ²⁹ Si.....	48
5.1.5 Análise de acidez via adsorção gasosa de piridina	51

5.1.6 Desidratação catalítica de etanol	52
6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	54
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55
APÊNDICE A REAÇÃO DE DESIDRATAÇÃO.....	63
APÊNDICE B ISOTERMAS DOS CATALISADORES.....	66
APÊNDICE C ESPECTROS DECONVOLUÍDOS – ²⁹Si RMN-MAS	69

1. INTRODUÇÃO

Em termos econômicos, as transformações de matérias-primas em produtos por meio de reações químicas de interesse industrial devem ser rápidas e por isso a maioria dos processos químicos industriais são catalíticos, sendo empregados comumente catalisadores sólidos (85-90%). Em países desenvolvidos como os Estados Unidos, mais de 60% dos 63 produtos principais e mais de 90% das 34 inovações que surgiram entre os anos de 1930 e 1980 envolveram a catálise. Grandes áreas que envolvem a catálise representam a produção de combustíveis para transporte em refinarias de óleos, a produção de reagentes químicos em grandes quantidades e de química fina em todos os ramos da indústria química [1].

A catálise heterogênea tem alcançado notoriedade industrial devido a facilidade de separação do catalisador do meio reacional, menores taxas de corrosão do reator, possibilidade de reciclabilidade do catalisador, aumento do rendimento para os produtos desejados e redução da geração de resíduos sólidos e líquidos ambientalmente perigosos. A demanda industrial por excepcional regeneração de catalisadores e os avanços na produção de suportes catalíticos mais sofisticados tornaram-se pontos fundamentais na área de Química Verde. Este cenário demonstra a necessidade em pesquisas direcionadas em catalisadores heterogêneos seletivos e melhores condições reacionais. Algumas propriedades fundamentais para resultar em alta seletividade dos catalisadores heterogêneos são a presença de acidez superficial, propriedades texturais ajustáveis e maiores estabilidades hidrotérmicas, as quais podem ser ajustadas para obter alta seletividade para o produto desejado em processos reacionais específicos [2].

Uma propriedade fundamental reside na heterogeneização de uma fase ativa sobre um suporte de um composto catalítico análogo em fase homogêneo que possa melhorar a viabilidade econômica através do aumento da atividade e seletividade de produtos, em adição a redução de resíduos químicos [3].

Um dos procedimentos de alteração das propriedades texturais das zeólitas reside na hierarquização da estrutura zeolítica, de modo a permitir a acessibilidade de moléculas maiores aos canais e cavidades das zeólitas microporosas, através da criação de mesoporos e macroporos na estrutura cristalina [1-3]. Nesse sentido, houve a proposição de preparação, hierarquização e caracterização da zeólita *BEA com diferentes percentuais de WO_3 , com o objetivo de buscar melhores resultados na desidratação de álcool, em especial, melhores rendimentos na seletividade para etileno. As técnicas de hierarquização pós-síntese envolvem uso de compostos químicos tanto no estado sólido (e.g. hexafluorsilicato de amônio) como em solução (hidróxido de sódio, ácido clorídrico, aluminato de sódio, etc.) [1-3].

2. OBJETIVOS

O objetivo geral do presente trabalho consiste na hierarquização da zeólita *BEA através de tratamento com soluções aquosas de NaOH e HCl e posterior incorporação de tungstato de amônio $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6$ na superfície da zeólita *BEA, visando aplicação catalítica na reação de desidratação de etanol. Dentre os objetivos específicos podemos enumerar:

- Tratamento da zeólita *BEA com solução 0,2M de (NaOH), seguido de tratamento com solução de (HCl) 0,5M;
- Impregnação de tungstato de amônio nas proporções de 5, 10,15 e 20% m/m na HBEA hierarquizada;
- Caracterização dos materiais modificados por difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), análise de poros e superfícies por adsorção de nitrogênio a baixa temperatura e acidez via adsorção gasosa de piridina seguida de análise por FT-IR e ressonância magnética nuclear do estado sólido com rotação no ângulo mágico de ^{27}Al e ^{29}Si .
- Aplicação dos catalisadores na reação de desidratação de etanol.

3. REVISÃO DA LITERATURA

A catálise heterogênea representa uma das tecnologias mais importantes para a sociedade moderna, sendo fundamental para a produção de combustíveis e plásticos de maneira sustentável [1]. Dentre os catalisadores heterogêneos, zeólitas, óxidos mistos e polioxometalatos apresentam papel de destaque devido à grande variedade de estruturas e composições, podendo assim serem usados como catalisadores ácidos, básicos, redox ou multifuncionais [2-3]. As principais modificações destes materiais ocorrem através de tratamentos com vapor, troca iônica, desaluminização e impregnação de metais, alterando-se propriedades como acidez, hidrofilicidade, hidrofobicidade e estabilidade [4]. No caso de zeólitas, tais modificações podem alterar a razão Si/Al da rede, permitindo a modelagem de determinadas características de acordo com a reação a ser catalisada e minimizando problemas como difusão reacional e desativação por coque.

Nesse contexto, a utilização de zeólitas modificadas em reações de desidratação de álcoois vem se destacando, tendo em vista a alteração da acidez e da hidrofobicidade [5] desses materiais e, conseqüentemente, a possibilidade de menores desativações devido à geração de água como subproduto. Resultados da literatura indicaram que processos de modificação em diversas estruturas zeolíticas permitem manter uma alta cristalinidade e porosidade dos materiais, além de alterar a razão de sítios ácidos de Brønsted/Lewis [6].

Dentre os processos alcoolquímicos de maior relevância para a indústria petroquímica encontra-se a desidratação catalítica. Plásticos, tintas acrílicas, fibras, borrachas e outros são produzidos a partir da desidratação de etanol, propanol e terc-butanol, formando etileno, propileno e isobutileno [7]. Cerca de 80% da produção mundial de etileno é consumida nos EUA, Europa Ocidental e Japão para a produção de polietileno, óxido de etileno, 1,2-dicloroetano, etilbenzeno, estireno e outros [8]. Basicamente, o etileno é obtido do craqueamento térmico do gás liquefeito de petróleo (GLP) ou da nafta e cerca de um bilhão de toneladas de hidrocarbonetos variados são usados anualmente para gerar 400 milhões de toneladas de olefinas leves [9,10]. No entanto, cerca de 180 milhões de toneladas de CO₂ são liberados na atmosfera em decorrência do craqueamento para a produção de etileno, já que a reação é endotérmica e requer altas temperaturas (entre 600 e 1000 °C), com rendimento de apenas 55% [7]. Além disso, a diminuição das fontes naturais de GLP, com a conseqüente elevação dos preços do óleo bruto, estimula a procura por processos alternativos de obtenção do etileno [9]. A desidratação catalítica de etanol a etileno requer temperaturas mais baixas e produz etileno com maiores rendimentos, podendo inclusive ser um processo que induz a

redução de índices de emissão de CO₂, quando o bioetanol é utilizado como matéria-prima. Deve-se ressaltar que a participação das energias renováveis na matriz energética brasileira passou de 43,9% em 2016 para 47,4% em 2022, tendo o etanol a maior participação. O uso representativo da biomassa na matriz energética brasileira proporciona indicadores de emissões de CO₂ bem menores do que a média mundial [11].

É importante salientar que a produção de diversos produtos importantes (e.g., polietileno, óxido de etileno, etilbenzeno, poli (cloreto de vinila) - PVC é realizada utilizando-se etileno como material de partida). Atualmente, as rotas de produção de etileno reportadas na literatura apresentam diversas limitações, como baixo rendimento, baixa seletividade e alta desativação dos catalisadores [12-14]. A reação de desidratação do etanol produzindo etileno e água têm se tornado cada vez mais atraente devido à obtenção de etileno a partir de fontes renováveis. Por consequência, a síntese de catalisadores heterogêneos mais ativos e seletivos é motivada tanto por interesses econômicos quanto ambientais e o “bioetileno” produzido a partir do etanol obtido de biomassa pode se tornar um processo economicamente competitivo [10].

3.1 HIERARQUIZAÇÃO

O termo “zeólitas hierarquizadas” é geralmente empregado para referir-se aos materiais zeolíticos que apresentam porosidade com no mínimo dois níveis de diâmetro de poros [15], ou seja, zeólitas hierarquizadas possuem, em adição aos típicos e uniformes microporos zeolíticos, uma porosidade secundária, que consiste em poros com diferentes diâmetros estendendo-se dos supermicroporos para a mesoporos ou até mesmo macroporos.

O aperfeiçoamento das propriedades catalítica de uma zeólita hierarquizada, em reações que envolvem moléculas volumosas, deve-se ao número de efeitos derivados da presença da porosidade secundária. Onde tais efeitos são a redução das limitações estéricas para conversão de moléculas volumosas, aumento da razão da difusão intracristalina, variação da seletividade em direção aos produtos desejados e redução do efeito de desativação por coque [15].

Na maioria dos casos, as zeólitas hierárquicas apresentam uma maior atividade catalítica do que as zeólitas convencionais [16]. A Figura 1 ilustra o coeficiente de difusão para diferentes sistemas de poros, bem como esquematiza como seria uma zeólita hierárquica [17].

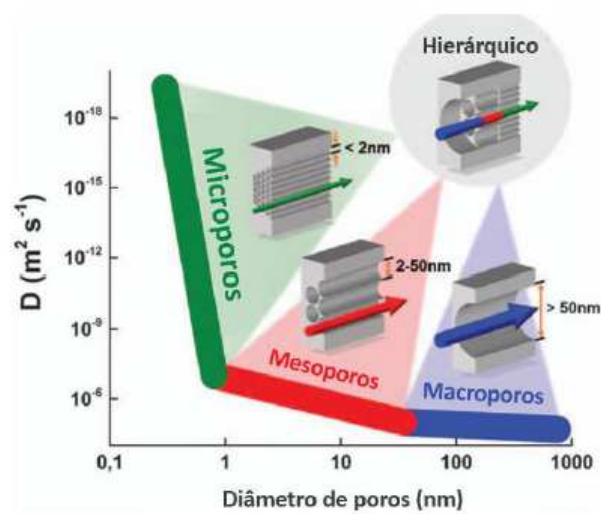


Figura 1- Esquema do coeficiente de difusão para diferentes diâmetros e poros e regime de transporte. Adaptado ref¹⁷.

O desenvolvimento de materiais hierárquicos traz o desafio de manter a acidez e cristalinidade do material.

Existe uma variedade de métodos de síntese de materiais hierárquicos, que podem ser divididas em dois grupos principais: “*in situ*” e “pós síntese” [18]. No método *in situ*, a porosidade secundária é acrescentada durante a síntese da zeólita, usando modeladores (*templates*), ou mesmo alterando as condições de síntese (sem usar *template*). No método pós-síntese, os novos poros são incluídos por meio de modificações do material após sua síntese [18,19].

Discorrendo um pouco mais sobre o processo de pós síntese, que foi o método utilizado neste trabalho, é possível observar na Figura 2, que tais modificações podem acontecer por meio de recristalização, desmetalção e delaminação.

Na recristalização acontece primeiramente a dissolução parcial da rede zeolítica e a remoção de fragmentos, normalmente feita por uma solução alcalina. 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 [19, 20].

Na desmetalção acontece o tratamento de uma zeólita convencional, formada apenas por microporos, que remove seletivamente alguns constituintes da rede zeolítica, geralmente metal ou semimetal [19]. As condições de extração variam de acordo com o que se pretende remover: vaporização ou tratamento ácido, que normalmente remove alumínio da rede [21, 22], tratamento básico ou com flúor, que remove silício [23, 24].

E por fim, a delaminação acontece em zeólitas que são estruturadas em camadas. Nesse caso, os mesoporos e macroporos intercrystalinos 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 (como interações de van der Waals, eletrostática e ligação de hidrogênio), mas esse processo aumenta a acessibilidade aos sítios catalíticos sem afetar sua atividade [19].

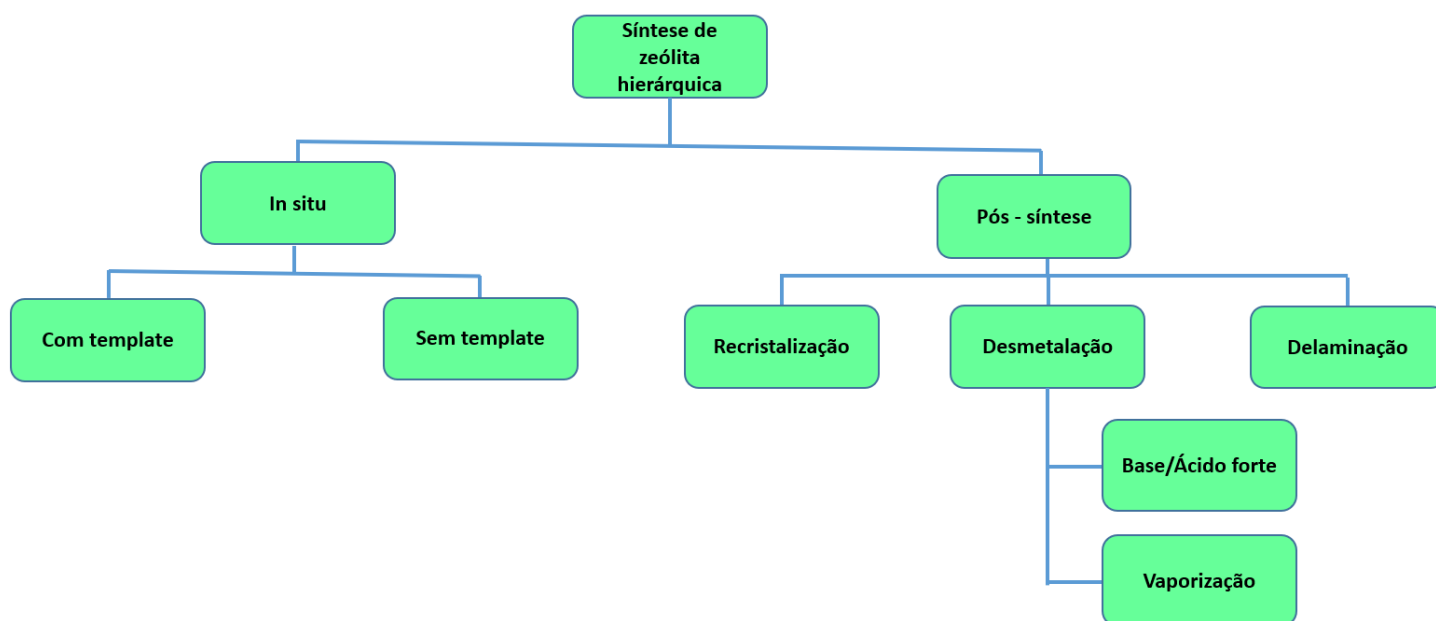


Figura 2- Esquema de síntese de zeólita hierárquica (Produção própria).

O procedimento de hierarquização da zeólita permite a criação de diferentes tipos de poros, o qual pode acontecer antes ou depois da síntese zeolítica.

A introdução de mesoporos através da dessilicação representa uma possível estratégia para melhorar a difusão intracristalina e transporte de massa, para a produção de aromáticos em comparação com a formação indesejada de coque [25]. Em trabalho em que foi estudado o efeito da dessilicação sobre a estrutura, acidez, e o desempenho da zeólita ZSM-5, os rendimentos dos compostos aromáticos obtidos por pirólise do carvalho vermelho foram maiores para a ZSM-5 hierarquizada (27,9 %) quando comparada com a ZSM-5 padrão (23,9 %), sem afetar a distribuição do produto líquido (67,4 % de seletividade ao benzeno, tolueno e xileno) [25]. Em outro estudo, a zeólita Y foi hierarquizada por dessilicação (empregando uma solução de NaOH com 0,05, 0,10 e 0,20 mol L⁻¹) e as zeólitas dessilicadas foram mais eficazes

do que a zeólita padrão, produzindo mais hidrocarbonetos, com maior seletividade para olefinas (mais do que 35 m/m %) e menos seletividade para aromáticos (abaixo de 60 m/m %) [26].

Em outro estudo, os autores realizaram a introdução de mesoporos na zeólita FER por dessilicação e observaram uma melhora na reação de degradação do polietileno de baixa densidade (PEBD), apresentando melhor desempenho do que a zeólita FER padrão e indicando uma alteração na distribuição do produto. [27].

Nesse sentido, vários trabalhos na literatura demonstraram que reações catalíticas tiveram maior conversão e seletividade para os produtos de interesse após a hierarquização da zeólita utilizada [28].

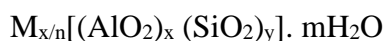
Estudos da literatura [29] demonstraram também que, o tempo de tratamento influencia diretamente tanto na área específica final quanto no tamanho da abertura de mesoporos de zeólitas ZSM-5 tratadas com NaOH.

3.2 ZEÓLITAS

O termo “zeólita” foi inicialmente utilizado para designar uma família de minerais naturais que apresentavam propriedades particulares de troca iônica e dessorção reversível de água. Esta última propriedade deu origem ao nome genérico de zeólita, que deriva de duas palavras gregas, zeo e lithos: pedra que “ferve”.

A zeólita consiste em um esqueleto cristalino aberto, formado por uma combinação tridimensional de TO_4 tetraedros (T= Si, Al, B, Ga, Ge, Fe, P, Co, ...) unidos por átomos de oxigênio. Cátions que balanceiam a carga da estrutura aniônica estão fracamente associados com os átomos de oxigênio da rede e o restante do volume poroso pode estar preenchido com moléculas de água ou espécies orgânicas catiônicas ou neutras [30]. Esse tipo de estrutura microporosa com canais e cavidades faz com que as zeólitas apresentem uma superfície interna extremamente grande em relação à sua superfície externa. A microporosidade desses sólidos é aberta e permite a transferência de matéria entre o espaço intracristalino e o ambiente que o cerca. Essa transferência é limitada pelo diâmetro dos poros da zeólita, pois somente aquelas moléculas cujas dimensões são menores que um determinado valor crítico pode entrar ou sair do espaço intracristalino, que varia de uma zeólita para outra [30].

A fórmula química para a célula unitária de uma zeólita pode ser descrita conforme a equação 1:



Onde: **M** representa um cátion de valência, **n** é a carga do íon de compensação, **m** é o número de moléculas de água e a soma de **x** e **y** indica o número de tetraedros presentes na estrutura.

Considerando o número de átomos oxigênio (Tabela 1) que formam os anéis ou poros através dos quais o espaço intracristalino é penetrado, as zeólitas podem ser classificadas como zeólitas de poros extragrandes, grandes, médios e pequenos [30].

Tabela 1 - Classificação das zeólitas em relação ao tamanho de poros. Adaptado ref³⁰.

Zeólita (poro)	Átomos de oxigênio	Diâmetro do Poro (Å)	Exemplos
Extra grande	>12	$D > 9$	VPI-5, MCM-9
Grande	12	$6 < D < 9$	Y, β , Ω
Médio	10	$5 < D < 6$	ZSM-5, ZSM-11
Pequeno	8	$3 < D < 5$	A, Erionita

A Figura 3, exemplifica melhor os diferentes tipos de estruturas e seus tamanhos de poros.

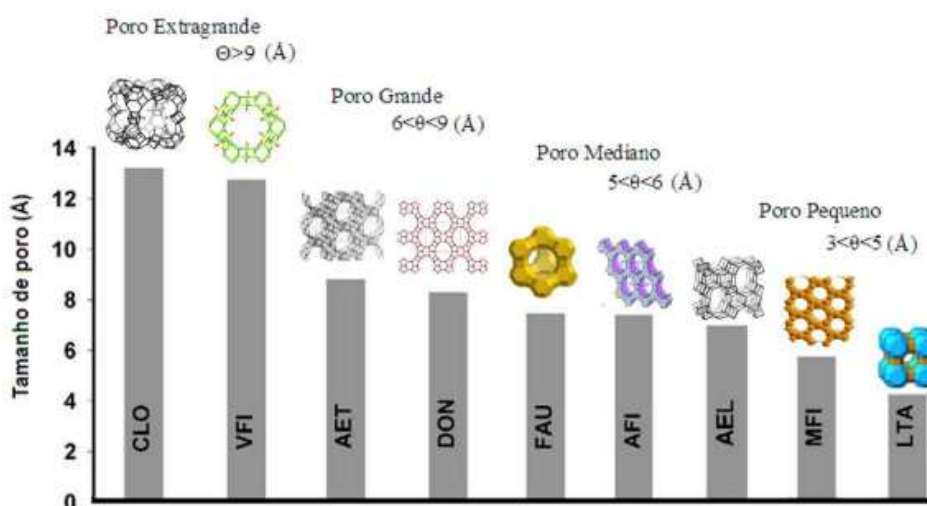


Figura 3 – Diferentes tipos de estruturas e seus tamanhos de poros. Adaptado ref³¹.

Usualmente nas zeólitas, o termo T representa os elementos silício e alumínio e considerando-se que na rede o alumínio apresenta coordenação tetraédrica, a carga formal do Al fica (-1), a qual é neutralizada por cátions de compensação. Esses cátions juntos com as moléculas de água ocupam os espaços intracristalinos da rede.

A Tabela 2 resume as características gerais das zeólitas, no qual elas dependem basicamente da estrutura e da composição química de cada sólido [30].

Tabela 2 - Características gerais das zeólitas. Adaptado ref³⁰.

Características	Valores
Diâmetro do poro	2 a 12 Å
Diâmetro de cavidade	6 a 12 Å
Superfície interna	Centenas de m ² /g
Capacidade de troca de cátions	0 a 650 meq/100g
Capacidade de adsorção	Menor que 0,35 cm ³ /g
Estabilidade Térmica	Desde 200°C até mais de 1000°C

As zeólitas possuem ampla difusão e aplicações em muitos campos da indústria como catálise, adsorção/separação e troca iônica. O tamanho e a forma dos canais porosos fornecem seletividade às zeólitas, permitindo mudanças na morfologia, composição e porosidade, bem como a combinação de espécies ativas com a estrutura do material [32-34].

Além de suas propriedades como peneiras moleculares, as zeólitas também interagem quimicamente com algumas moléculas devido à sua acidez superficial fornecida por átomos estruturais de alumínio ou por desequilíbrio de carga de ligações interrompidas nas extremidades estruturais [35-37].

As zeólitas são geralmente sintetizadas em condições hidrotérmicas usando hidrogéis preparados a partir de soluções de aluminato, silicato e hidróxido. Fontes naturais como diatomita, caulinita e outros argilominerais também têm sido utilizadas na síntese de zeólitas. [38-40].

A Figura 4 indica que a partir da unidade primária TO₄, podem ser formadas diferentes estruturas zeolíticas variando-se apenas a relação Si/Al, por exemplo, faujasita X e sodalita (Si/Al < 2), mordenita e faujasita Y (2 < Si/Al < 5), ZSM-5, ZSM -12 e *BEA (Si/Al > 5) [41].

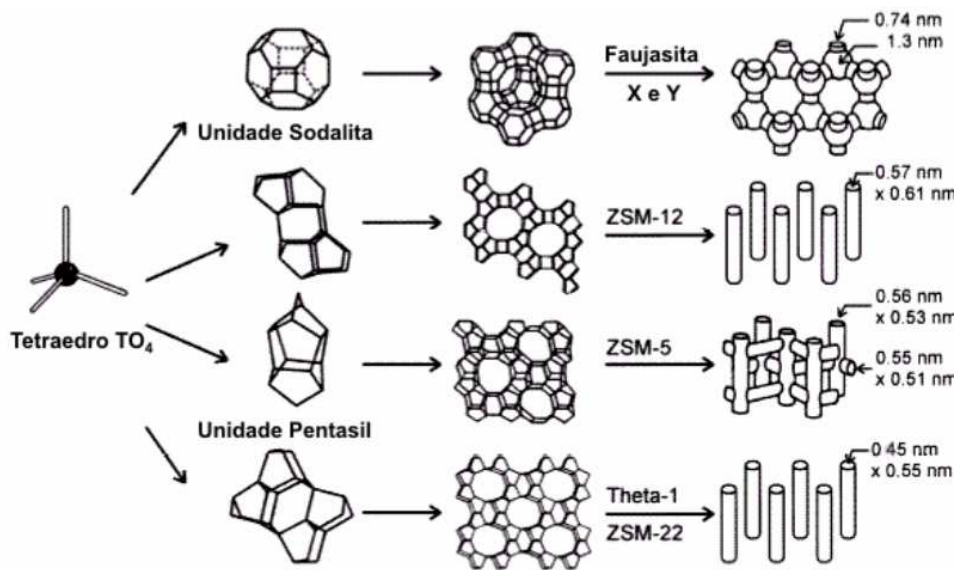


Figura 4 - Construção de diferentes estruturas zeolítica a partir da unidade primária. Adaptado ref⁴².

Dentre vários tipos de zeólitas naturais e sintéticas já relatadas na literatura [43], a *BEA tem recebido especial atenção da comunidade científica por sua alta relação Si/Al, alta acidez superficial e estabilidade hidrotérmica. Além disso, apresenta propriedades catalíticas diferenciais como atividade, seletividade e resistência à desativação ao longo do tempo de uso, principalmente em reações de craqueamento catalítico, alquilação e acilação de hidrocarbonetos aromáticos, hidroisomerização de alcanos devido a sua complexa rede de canais que confere diferentes tipos de seletividade de forma [44].

Em geral, as zeólitas apresentam alguns tipos de seletividade, dentre elas podemos destacar a seletividade de reagente, de produto e do estado de transição, conforme a Figura 5.

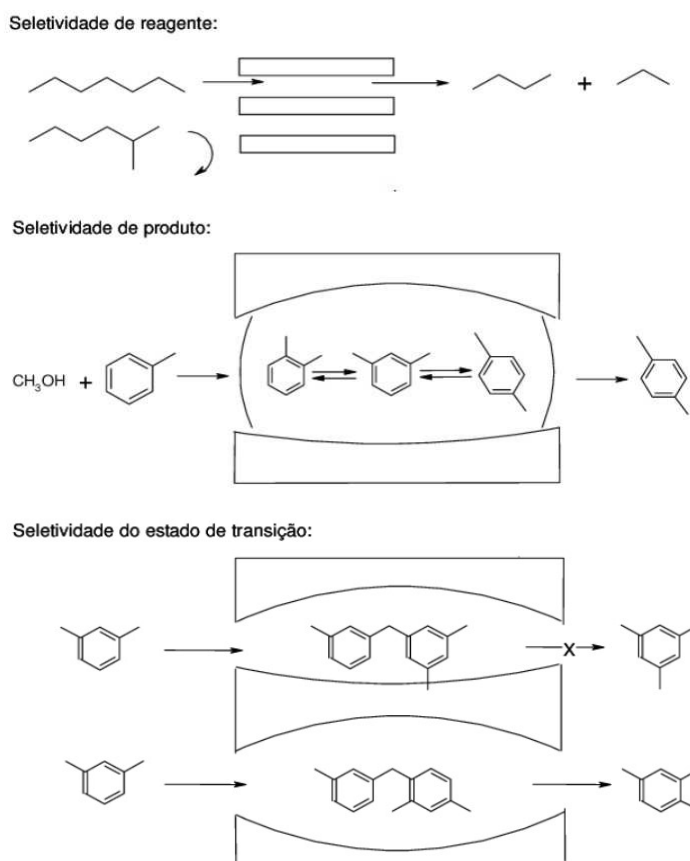


Figura 5 - Tipos de seletividade com peneiras moleculares. Adaptado ref⁴⁵.

3.3 ZEÓLITAS NATURAIS

As zeólitas naturais são formadas a partir da precipitação dos fluidos contidos nos poros tal como nas ocorrências hidrotermais, ou pela alteração de vidros vulcânicos. As condições de temperatura, pressão, atividade das espécies iônicas e pressão parcial da água são fatores determinantes na formação das diferentes espécies de zeólitas [46]. Podem ocorrer em amígdalas e fendas de rochas ígneas, principalmente em vulcânicas básicas e como constituintes de rochas metamórficas de baixo grau e sedimentares [47].

As ocorrências sedimentares frequentemente correspondem a depósitos de grande interesse tecnológico e, usualmente, consistem em cimentos formados de cristais de zeólitas de dimensões muito pequenas [48].

As zeólitas naturais podem ser classificadas [49] em três grupos, com base na aparência física e na natureza de extensão das ligações, como indica a Tabela 3 e a Figura 6.

Tabela 3 - Classificação de algumas zeólitas naturais. Adaptado ref⁴⁹.

Grupo	Aparência física	Extensão da ligação	Exemplos
I	Fibrosa	Linear	Natrolita, mesolita, escolecita, thomsonita, edingtonita.
II	Laminar	Bidimensional	Heulandita, estilbita, epistilbita, brewsterita.
II	Sólido	Tridimensional	Chabazita, faujasita, analcita, filipsita, gmelinita, levyne.

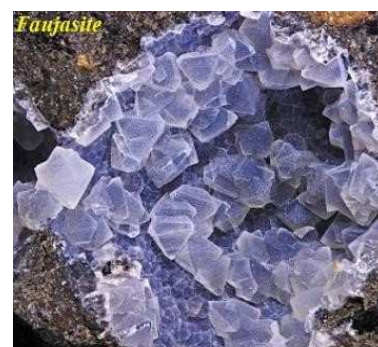
Essas zeólitas naturais, devido ao fato de possuírem canais retos e estreitos, promovem uma difusão simples e causam à desativação dos catalisadores [50] Elas possuem maior concentração de alumínio em comparação as sintéticas. A estabilidade térmica das zeólitas está diretamente relacionada com a proporção (Si/Al). Portanto, isso proporciona as zeólitas sintéticas uma estabilidade térmica superior, além de favorecer seus efeitos catalíticos em relação às zeólitas naturais.



A - Mesolita



B – Estilbita



C - Faujasita

Figura 6 – Exemplos de aparências e formas de algumas zeólitas naturais. Adaptado ref⁵¹.

3.4 ZEÓLITAS SINTÉTICAS

As estruturas das zeólitas são designadas por um código de três letras maiúsculas de acordo com as regras estabelecidas pela Associação Internacional de Zeólitas, a IZA (sigla em inglês) [52]. Atualmente são conhecidas 206 estruturas zeolíticas, cada uma com um código diferente, compreendendo zeólitas naturais e sintéticas. No *Atlas de Estruturas Zeolíticas* [52] publicado e frequentemente atualizado pela comissão de estruturas da IZA, estão atribuídos os códigos de três letras das novas estruturas independentemente de sua composição química. Atualmente, a maior quantidade da gasolina mundial é produzida por um processo conhecido como FCC (sigla em inglês para “Fluid Catalytic Cracking”), que utiliza a zeólita faujasita

(estrutura FAU), a qual apresenta combinação de propriedades adequadas: alta acidez e tamanhos de poros necessários ao craqueamento seletivo [53].

A obtenção de zeólitas sintéticas puras, mais ativas e com propriedades distintas das naturais levou a um enorme número de descobertas e aplicações como catalisadores [54-56].

As zeólitas naturais e sintéticas podem ser submetidas a modificações, como por exemplo, pela inclusão de sítios ácidos fortes e/ou metálicos. A aplicação de zeólitas como catalisadores, principalmente na forma ácida, é marcante na indústria de petróleo devido à sua atividade na transformação de hidrocarbonetos em processos tais como: isomerização, alquilação, craqueamento e hidrocraqueamento.

Em zeólitas de maior razão molar Si/Al, obtidas por síntese ou desaluminização pós sintética, características de hidrofobicidade permitem a conversão de hidrocarbonetos oxigenados a parafinas e aromáticos [56]. O entendimento dos processos de síntese de zeólitas permite aprimorar, desenvolver e controlar melhor o seu tempo de preparação, a qualidade da cristalização e tornar viável o emprego industrial de zeólitas cujas sínteses são complexas e de alto custo.

Em 1949, as primeiras zeólitas sintéticas foram preparadas (mordenita, A, X e Y) de forma a contornar problemas relacionados a defeitos e impurezas na estrutura de zeólitas naturais e aperfeiçoar propriedades, como acidez e hidrofobicidade, de forma atender melhor uma aplicação específica [57-59]. Com o tempo esses sólidos sintetizados se tornaram os catalisadores mais utilizados na indústria química [60] e passaram a ser usados em diversas aplicações como: adsorção de água de gás natural [61], separação do n-isobutano [62], adsorção de gases [63], adsorção de compostos em solução [64], catálise de reações de isomerização [65] e craqueamento [66], conversão de metanol em gasolina [67] e troca iônica em detergentes [68] (substituindo o uso de polifosfatos causadores da eutrofização) [68].

Os tetraedros TO_4 de silício e alumínio são chamados de unidades de construção básica das zeólitas. As ligações entre estes tetraedros, por apenas um mesmo átomo de oxigênio, tendem a formar unidades de construção secundárias [69]

As unidades de construção secundárias podem conter até 16 átomos T e a junção destes átomos pode originar diferentes formas geométricas como, anéis simples ou duplos, de quatro, seis ou oito tetraedros [69].

As unidades de construção secundárias e terciárias originam de construções periódicas, tais como, cadeias e malhas. Estas unidades são posicionadas repetidamente ao longo da estrutura, através do menor número de conexões e operações de simetria como translação, rotação e reflexão para descrever as diferenças geométricas das redes zeolíticas [70].

As unidades de construção secundárias e terciárias também são componentes das células unitárias. A célula unitária é a menor unidade cristalina de um material, podendo ser considerada uma unidade periódica de construção por se repetir no processo de cristalização [70].

As zeólitas X e Y são isoestruturais com a zeólita natural faujasita e apresentam anéis de 4, 6, 8 e 12 átomos de oxigênio. O diâmetro da maior abertura dos canais destas zeólitas é da ordem de 7,4 Å.

As Figuras 7 e 8 mostram a representação das zeólitas A, X e Y assim como, a representação do arranjo estrutural da zeólita Y na forma bidimensional e tridimensional, facilitando à visualização das ligações (Si-O-Al) na rede.

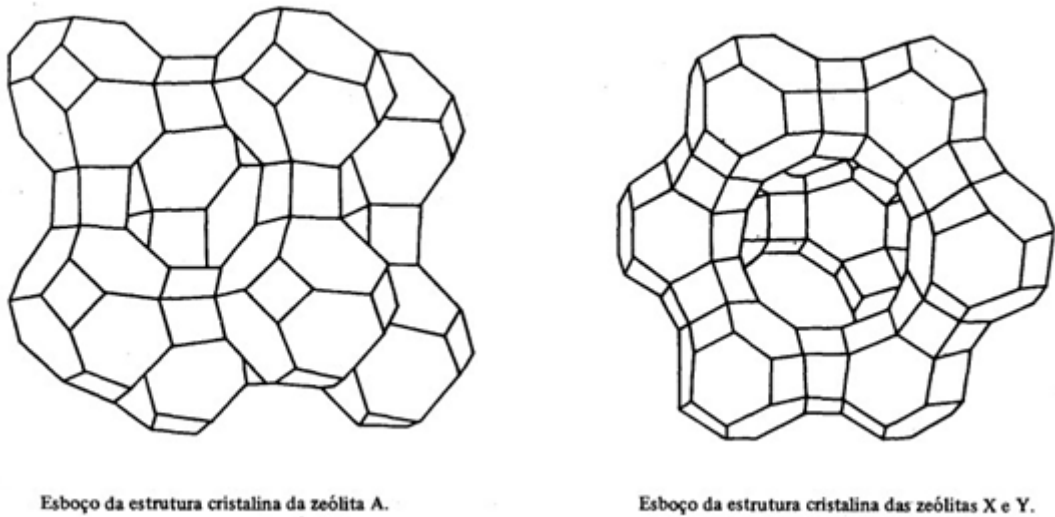


Figura 7 - Representação das zeólitas A, X e Y. Adaptado ref⁷¹.

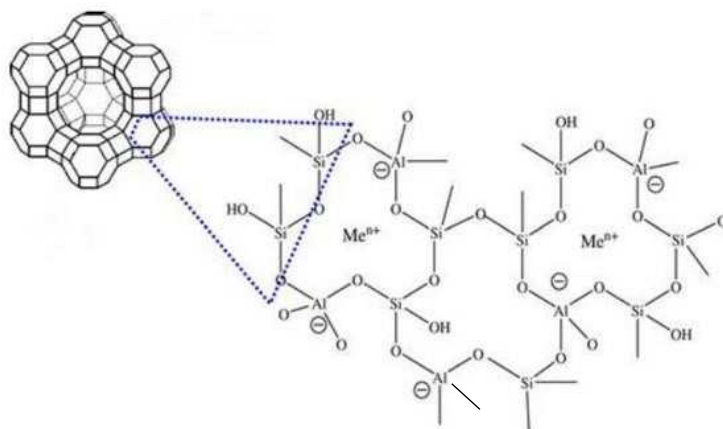


Figura 8 - Representação bi e tridimensional do arranjo estrutural da zeólita Y. Adaptado ref⁷².

A acidez das zeólitas é outra característica muito estudada e muito útil para a catálise. Essa acidez existe devido à presença de átomos de alumínio que geram uma carga residual negativa quando incorporados em sítios tetraédricos da estrutura [73]. Essa carga residual é balanceada ou pela presença de cátions de compensação nos poros ou por meio da ligação de um próton ao oxigênio vizinho a um Si e a um Al, formando um grupo hidroxila (Al - (OH) - Si) e gerando um sítio de Brønsted [74, 75].

O número de sítios ácidos é controlado pela quantidade de alumínio na estrutura [73]. E o número máximo de sítios ácidos protônicos é igual ao número de átomos de Al na rede (tetraédricos). De acordo com a regra de Lowestein, esse máximo seria obtido com a razão Si/Al = 1 (8,3 mmol de H⁺ por grama de zeólita), já que uma ligação Al-O-Al causaria instabilidade na estrutura [76]. No entanto, um material com tal quantidade de Al é difícil ser obtido, já que a desaluminização da zeólita podem ocorrer durante várias etapas prévias e/ou posteriores à utilização na catálise [77]. Logo, a razão Si/Al da rede das zeólitas é quase sempre maior que 1 [76].

Além dos sítios de Brønsted, sítios de Lewis também podem ser encontrados em zeólitas (Figura 9) [77,75]. Esses sítios são constituídos de espécies extra rede catiônicas ou neutras que podem ser formadas em tratamento prévio ou posteriores à catálise. Quando são espécies de Al, são chamadas de EFAL (do inglês Extra Framework Al, Al fora da rede) e podem estar presentes em diferentes formas como Al³⁺, Al(OH)²⁺, AlO⁺, Al(OH)₂⁺, AlO(OH) e Al(OH)₃ [78].

Essas espécies podem exercer um efeito indutivo sobre os sítios de Brønsted de forma aumentar a força ácida, o que pode ser uma vantagem a depender da aplicação do material [77, 79]. Porém, alguns EFAL podem trazer grandes desvantagens tanto para adsorção quanto catálise, como é o caso de espécies catiônicas poliméricas que podem bloquear poros impossibilitando a passagem de moléculas [77].

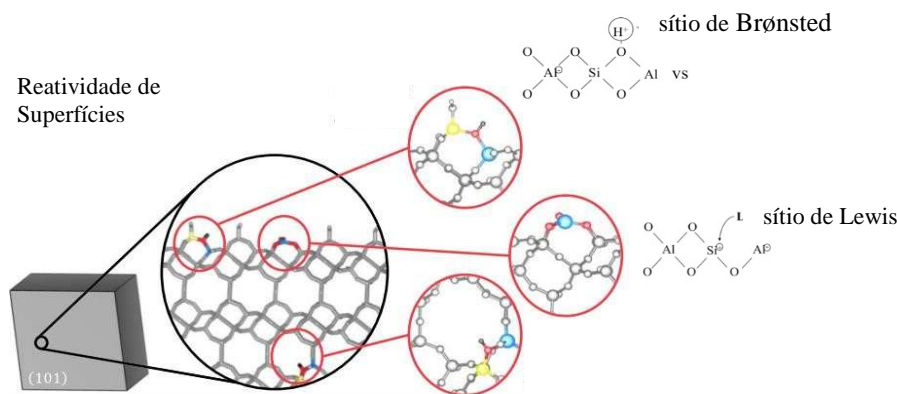
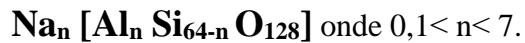


Figura 9 – Ilustração dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis. Adaptado ref⁸⁰.

3.5 ZEÓLITA *BEA

A zeólita *BEA é um material da Mobil Oil Corporation sintetizado pela primeira vez em 1967 por Waldlinger et al. [81], com a seguinte fórmula geral:



A zeólita *BEA apresenta um alto teor de silício devido a sua grande estabilidade térmica e hidrotérmica, estabilidade ao tratamento ácido, elevada força ácida e particular hidrofobicidade o que a torna um catalisador de grande importância para a indústria química. Pode ser utilizada em combinação com componentes hidrogenantes, tais como tungstênio, vanádio, molibdênio, níquel, cobalto, cromo, manganês ou com metais nobres, tais como paládio ou platina. Cátions de metais de transição são os mais usados [81].

A zeólita *BEA é constituída por um intercrescimento de duas estruturas distintas denominadas polimorfos A e B, com a possibilidade que exista um terceiro C [82], mas intimamente relacionadas que possuem simetria tetragonal (A) e monocíclica (B). Os três polimorfos hipotéticos são descritos na Figura 10.

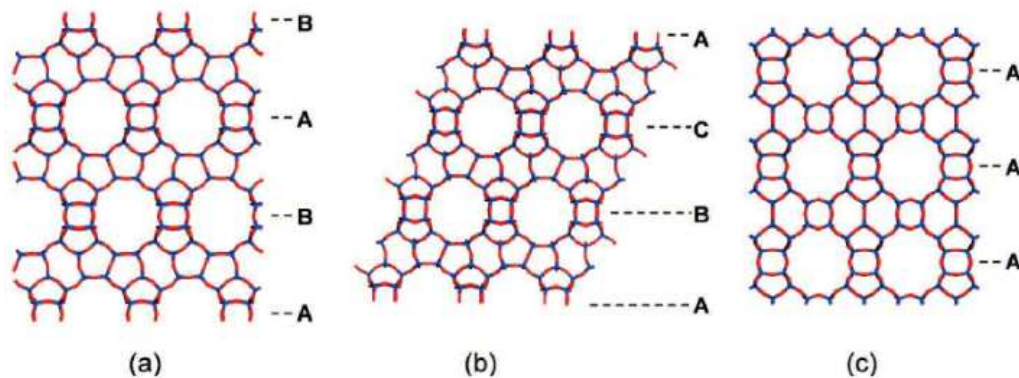


Figura 10 - Representação dos três polimorfos da zeólita Beta. Adaptado ref⁸³.

Em ambos os sistemas, canais retos de anéis de 12 membros com aberturas elípticas são apresentados em duas direções cristalográficas perpendiculares a [001], enquanto o anel de 12 membros na terceira direção, paralelo ao eixo c, é senoidal com aberturas circulares (cerca de 5,5 Å) [84].

A zeólita *BEA é um dos materiais mais complexos e tem grande importância na família das zeólitas. Possui uma estrutura de intercrescimento típica de falha de empilhamento de vários polimorfos distintos [85].

Essa desordem pode ser descrita em termos da rotação de 90° de uma camada em relação à anterior. O empilhamento dessas camadas é randômico, mas que não causa nenhum bloqueio no sistema tridimensional nos anéis do material [86].

A Figura 11 ilustra os poros localizados no polimorfo A da zeólita *BEA e os cilindros representam os canais zeolíticos, o que facilita a visualização das interseções entre eles. Suas estruturas consistem em canais de anéis retos com 12 membros e abertura livre, existente ao longo do eixo [100], com dimensões de (6.6 X 6.7 Å) e anéis em zigue-zague com 12 membros, existentes ao longo do eixo [001], com dimensões de (5.6 X 5.6 Å) [87,84].

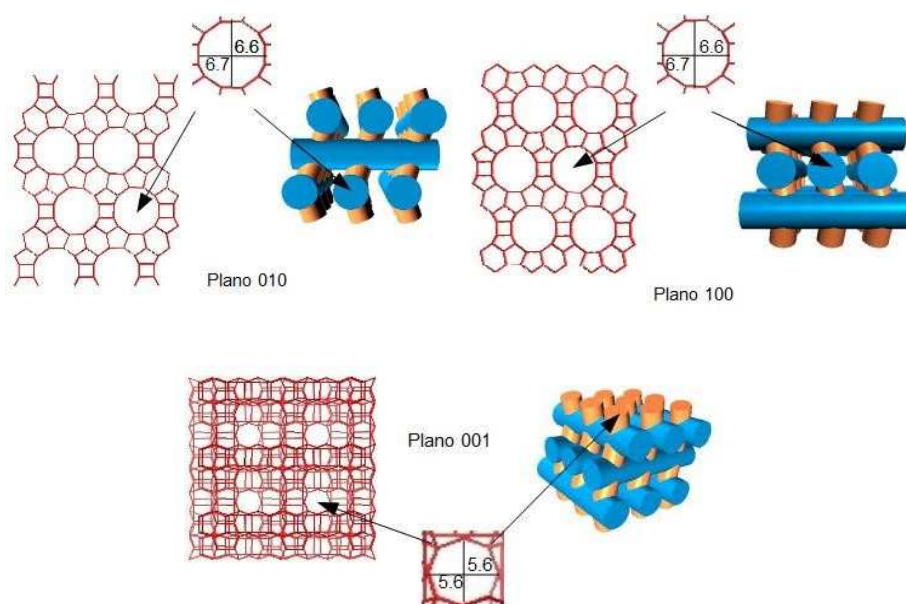


Figura 11 - Sequência de empilhamento de canais na zeólita *BEA. Adaptado ref⁸⁷.

3.6 ÓXIDO DE TUNGSTÊNIO

Dentre os catalisadores ácidos heterogêneos, os baseados em óxidos de metais de transição são objeto de grande interesse devido a suas diversas potencialidades em reações catalíticas [88], como a polimerização de etileno, dehidrogenação oxidativa de alcano, metátese de olefinas, redução catalítica seletiva de NO_x com NH_3 , esterificação de álcoois etc.

Os tungstatos de amônio são membros importantes dos isopolitungstatos. Eles têm três formas, ou seja, paratungstato de amônio, $(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 4, 7, 10$); metatungstato de amônio, $(\text{NH}_4)_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1-22$); e ortotungstato de amônio, $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ [89].

O tungstato de amônio é usualmente selecionado como modelo de material contendo tungstênio já que ele é uma das matérias-primas de tungstênio usada para produzir óxidos e carbetos de tungstênio, além de tungstênio metálico para a indústria [89].

Compostos de tungstênio são reconhecidos por apresentarem atividade catalítica em várias reações como: craqueamento [90], esterificação [91], transesterificação [92], isomerização [93], oxidação [94], entre outras. A propriedade catalítica desse material está diretamente relacionada com as propriedades químicas, sendo que a principal característica deste óxido é a elevada acidez de Lewis, devido seu alto estado de oxidação aliado à presença de orbitais d vazios. É importante mencionar que os óxidos de tungstênio como o WO_3 quando suportados em outros materiais como alumina e zeólitas podem criar uma acidez adicional a partir da formação de sítios ácidos de Brønsted [95].

O óxido de tungstênio é o que gera sítios ácidos de Brønsted mais fortes, tanto na forma agregado (bulk) quanto suportado. Porém, suas propriedades catalíticas são fortemente influenciadas pelas características do suporte, e sendo assim, vários estudos têm explorado a interação entre o suporte e o óxido de tungstênio [88].

Esses óxidos após serem suportados podem apresentar espécies superficiais isoladas (monotungstatos), espécies poliméricas (politungstatos), partículas cristalinas (WO_3), assim como formar compostos com o respectivo suporte como no caso de alumina $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ ou zircônia $\text{Zr}(\text{WO}_4)_2$ [88].

Os catalisadores a base de tungstênio são atualmente utilizados para aplicações ambientais, por exemplo, a redução catalítica seletiva de óxidos de nitrogênio, oxidação em fase gasosa e líquida, sensores e fotocatalise [88,95].

Nestes catalisadores, o tungstênio está quase sempre em uma forma oxidada, seja como partículas de óxido de tungstênio ou em forte interação com suportes ou dopantes específicos [96].

Nada menos que sete óxidos de tungstênio foram identificados no sistema tungstênio-oxigênio [96]. No entanto, três óxidos são atualmente encontrados com mais frequência na catálise e na maioria das aplicações [96]: WO_3 (óxido amarelo), $\text{WO}_{2.9}$ ou óxido de β -tungstênio (óxido azul) e $\text{WO}_{2.72}$ ou óxido de γ -tungstênio (óxido violeta).

O trióxido de tungstênio possui várias formas alotrópicas, principalmente duas monoclinicas ($\beta\text{-WO}_3$ e WO_3), uma estrutura triclinica ($\gamma\text{-WO}_3$) e uma forma hexagonal (h-WO_3). Todas essas formas de WO_3 consistem em octaedros de unidades WO_6 que compartilham vértices. A estrutura monoclinica forma um arranjo quase cúbico dos octaedros e se difere das

demais no ângulo de distorção entre os octaedros adjacentes [96]. A Figura 12 apresenta as estruturas de duas formas do WO_3 .

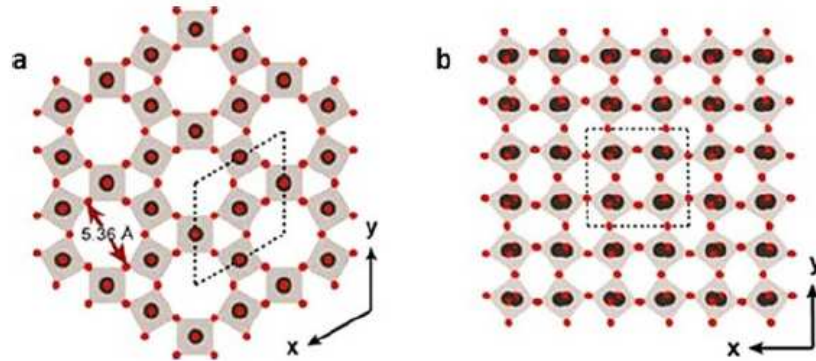


Figura 12 - Estruturas de WO_3 hexagonal (a) e WO_3 monoclinico (b) projetada na direção (001). Adaptado ref⁹⁶.

Trabalhos que contém tungstênio suportados, chamam atenção uma vez que o tungstênio na sua forma de óxido, apresenta sítios ácidos de Brønsted e de Lewis muito fortes, já bastante explorados na indústria e em reações catalisadas por ácidos [97].

A estrutura molecular dessas espécies tem sido extensivamente explorada na literatura [98]. Sugerem que a estrutura molecular dos óxidos de tungstênio suportados pode ser determinada por espectroscopia de Raman, uma vez que essa técnica tem a habilidade de diferenciar as espécies presente na superfície dos suportes. Esse estudo mostrou que a banda na região entre 990 e 1020 (cm^{-1}) é característica de ligações $\text{W}=\text{O}$ terminais de espécies WO_x , e que continuamente se desloca de 990 para 1020 (cm^{-1}) à medida que a concentração de espécies de óxidos de tungstênio aumenta na superfície. Já as bandas relativas ao WO_3 cristalino começam a aparecer com uma grande concentração de tungstênio no suporte [99]. A Tabela 4 apresenta as bandas de FT-Raman relativas ao óxido de tungstênio suportado.

Tabela 4 – Bandas de FT-Raman relativas ao óxido de tungstênio suportado. Adaptado ref⁹⁹.

Espécies	Deslocamento Raman (cm⁻¹)
WO _x	824, 1021
	1019
W=O terminal	990-1020
	1001-1004
Deformação W-O-W	275
Deformação W-O	720
Estiramento W-O	804 e 808
	274, 715, 807
WO ₃	721, 810
	720, 807

3.7 DESIDRATAÇÃO DE ETANOL

O etanol é obtido por meio da fermentação de uma fonte de açúcar, a partir de culturas, tais como cana-de-açúcar (no Brasil) e amido hidrolisado de milho (nos Estados Unidos). No entanto, outras fontes são possíveis, como batata, trigo, mandioca e beterraba [100]. Segundo levantamentos, o Brasil é o segundo maior produtor de etanol do mundo, ficando atrás apenas dos Estados Unidos [101].

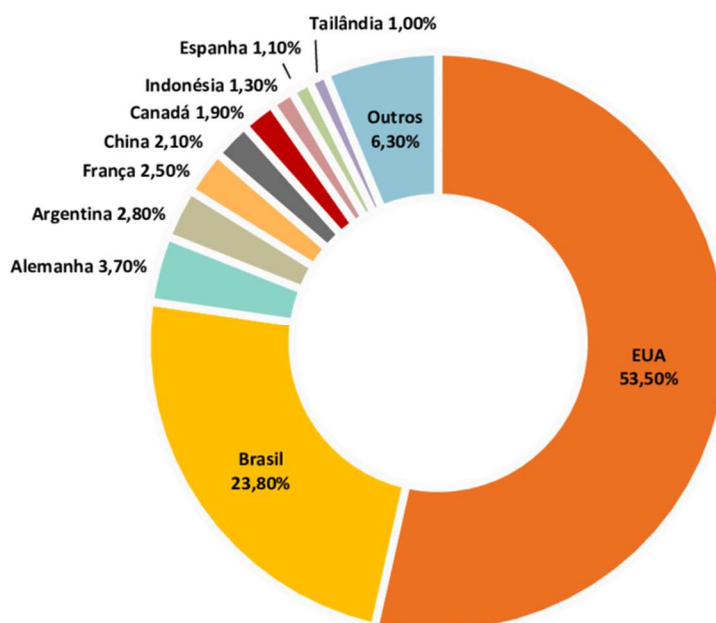


Figura 13 – Os principais produtores mundiais de etanol, 2011.A). Adaptado ref¹⁰².

No início do século XXI, devido ao alto preço do petróleo, assim como, pela conscientização ambiental por meio do Protocolo de Kyoto (tratado internacional com compromisso mais rígidos para a redução da emissão dos gases que contribuem para o efeito estufa), a utilização do etanol tornou-se interessante do ponto de vista econômico, ambiental e social, além da valorização dos produtos químicos produzidos a partir de recursos renováveis [101].

Grande parte dos trabalhos industriais concentra-se na geração de etileno, produto oriundo do bioetanol e para fazer com esse processo seja favorável ao setor, muitos pesquisadores têm investigado diferentes catalisadores para aumentar o rendimento de etileno produzido em menor temperatura de reação [102].

Outro fator importante é que as necessidades energéticas do planeta são baseadas principalmente em combustíveis fósseis e as reservas desses depósitos são finitas, assim a procura por fontes alternativas renováveis tem se intensificado para suprir o constante aumento da demanda energética e de matéria-prima [103].

A Figura 14, apresenta os produtos que podem ser gerados a partir da desidratação do bioetanol.

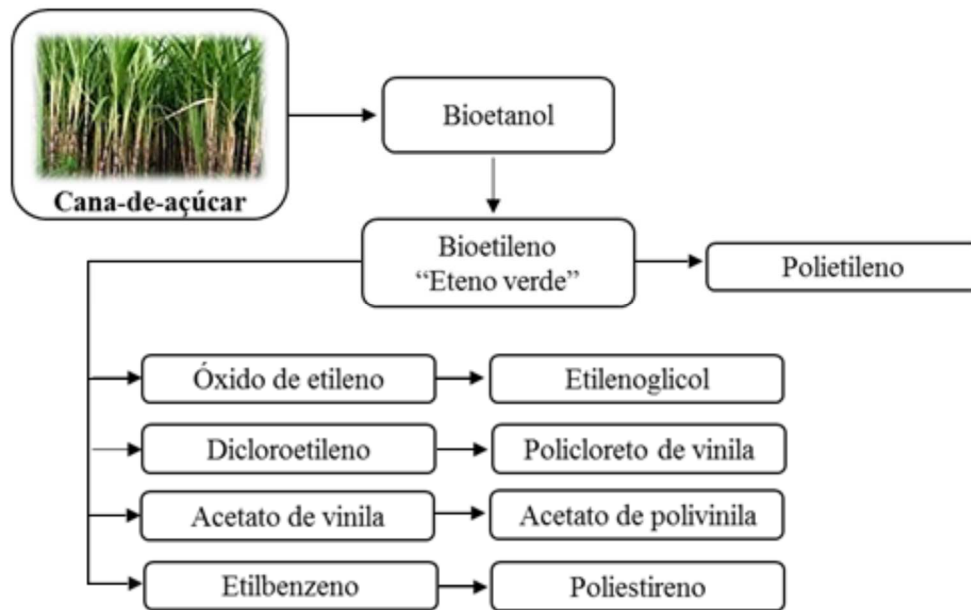


Figura 14 – Produtos derivados do bioetileno, produzidos pela desidratação do bioetanol. Adaptado ref.¹⁰⁴

A maioria dos mecanismos de desidratação do etanol podem ser resumidos a três tipos de rotas, onde a principal dificuldade é descrever se o etileno é gerado diretamente pelo etanol, se é indiretamente gerado pelo éter ou se ambas as reações coexistem [105, 106].

Considerando que a desidratação catalítica do etanol a etileno acontece diretamente pelo álcool, o catalisador ácido protona o grupo hidroxila do álcool, que sai da molécula na forma de água. Em seguida, a base conjugada do catalisador remove o hidrogênio da metila, onde o par de elétrons resultante forma a ligação π que dá origem ao etileno, de acordo o esquema da figura 15 [107].

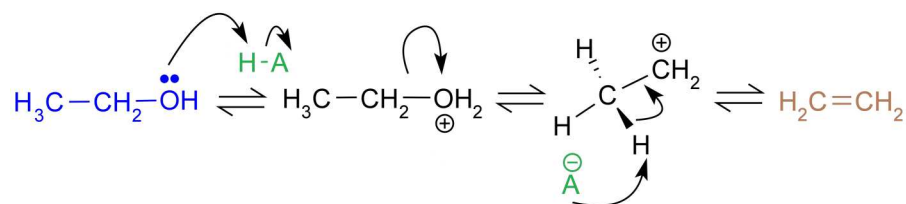


Figura 15 – Mecanismo de reação: desidratação do etanol a etileno. Adaptado ref¹⁰⁷.

O bioetanol, obtido a partir da fermentação da biomassa, tem baixo custo de produção, mas possui impurezas, grandes quantidades de água e concentração de etanol em torno de apenas 10%. Processos de purificação e separação para obter o etanol puro, ou seja, anidro (aqueles que apresentam percentuais em geral acima de 99%) demandam muita energia, tornando-os caros e inviáveis. Por isso, a desidratação de bioetanol, sem nenhum tratamento

pós-fermentação, gera economia de tempo e energia, [108] além da redução nos índices de emissão de CO₂ devido ao uso de um material proveniente de biomassa [109].

Durante o processo ocorrem as reações 1 e 2 de forma competitiva. A primeira (reação principal, endotérmica, +44,9 kJ/mol) onde acontece a desidratação intramolecular de etanol a etileno e a segunda reação (reação paralela, exotérmica, 25,1 kJ/mol) é a reação intermolecular de etanol a dietiléter (DEE), um produto com alto número de cetano e, por isso, propriedades combustíveis atrativas [110]. O DEE é favorecido em baixas temperaturas reacionais, enquanto o etileno é favorecido em altas temperaturas. Dessa forma, o grande desafio é encontrar catalisadores com alta seletividade e conversão para etileno em temperaturas relativamente baixas [111].

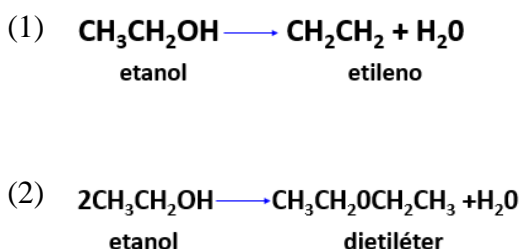


Figura 16 – Mecanismo de reação: desidratação do etanol a etileno e etanol a dietiléter.

Na indústria para elevar a concentração do álcool a valores superiores ao seu ponto azeotrópico recorre-se a processos tecnológicos de desidratação dos quais destacamos os mais utilizados pelas usinas e destilarias no Brasil [112]

- Destilação azeotrópica por meio de uso de ciclo-hexano como agente desidratante;
- Destilação extrativa utilizando o monoetileno glicol (MEG);
- Desidratação por peneiras moleculares (zeólita).

Na Tabela 5, é possível observar, uma análise comparativa entre os três métodos de desidratação para produção de etanol anidro, com alguns valores principalmente relacionados ao consumo.

Tabela 5 – Valores comparativo dos diferentes processos de desidratação. Adaptado ref¹¹³

Processo	Destilação Azeotróp.	Peneira Molecular	Destilação com MEG
Vapor (Kg/L)	1,5 a 1,6	0,60	0,70 a 0,80
Água (L/L)	65	55	30 a 38
Desidrat. (L/m ³)	0,5 a 0,6	10 anos/carga	Máx. 0,15
Reciclo de Álcool	0% a 25%	Mín. 15%	Máx. 2,0%
Energia Elétrica (Kwh/m ³)	Mín. 11,1	Mín. 9,51	Máx. 7,22

É possível observar que dos processos comparados para a concentração de etanol, o sistema de peneiras moleculares é mais econômico no consumo de energia, utilizando menos vapor para a transformação de álcool hidratado em álcool anidro. Um ponto importante é a durabilidade das membranas, a parte essencial do processo, estimada em dez anos [114].

Quanto ao investimento inicial é maior para o sistema de peneira molecular quando comparado com a instalação de uma coluna desidratadora, porém seu custo operacional é mais baixo. Estima-se um custo máximo de reposição da zeólita de R\$ 0,65/m³ de álcool produzido contra R\$ 0,80/m³ no caso do ciclo-hexano (adotou-se o consumo de R\$ 0,80 kg/m³ e preço de 1,05/kg [115]).

4. METODOLOGIA

4.1 MATERIAIS

- Zeólita *BEA (CP814E), Zeolyst International, lote n° 2423-65; cátion de compensação: NH_4^+ ; razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$;
- Tungstato de amônio, $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, lote 322385-50G, (pureza 99,99%);
- Piridina, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, Sigma Aldrich, lote no SHBD4760V, (pureza 99,8%);
- Ácido clorídrico, HCl, 37%, Vetec;
- Hidróxido de sódio; NaOH, > 97%, Aldrich;
- Brometo de potássio, KBr, Merck, lote n° 1005125 (pureza > 99%);
- Hélio comprimido 5.0 analítico, White Martins (pureza 99,999%);
- Nitrogênio Comprimido 5.0, analítico, White Martins (pureza 99,999%);
- Hidrogênio Comprimido 5.0, analítico, White Martins (pureza 99,999%).

4.2 HIERARQUIZAÇÃO - TRATAMENTO ÁCIDO-BASE

O tratamento ácido-base se deu devido a opção de hierarquização da zeólita pós síntese, onde novos poros são incluídos por meio de modificações após a sua síntese. Conforme a literatura, através de tais modificações na zeólita *BEA, foi possível observar que houve uma conversão significativamente maior ao se utilizar uma zeólita *BEA mesoporosa no processo de benzilação catalítica de naftaleno com cloreto de benzila. Neste caso, a acessibilidade aos sítios ácidos de Brønsted aumentou, uma vez que houve maior difusibilidade dos reagentes e produtos [59]. Reações de acilação de Friedel-Crafts também tiveram altas seletividades ao se utilizar uma zeólita *BEA hierárquica como catalisador [63].

Uma porção da zeólita NH_4^* BEA (Zeolyst Internacional, CP814E, de razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=25$) foi calcinada a 550 °C por (8h, 550°C), o que resultou na obtenção da zeólita protônica (HBEA). Posteriormente uma pequena quantidade de zeólita HBEA foi tratada com solução de 0,2 M de hidróxido de sódio, sob agitação magnética a 75°C por 4 horas. Logo após, essa mistura foi lavada com água deionizada tipo 1 (Milli-Q) durante 1 hora, também a 75°C, com o auxílio de filtro de placa sinterizada e bomba de vácuo. A seguir, o material resultante foi tratado com uma solução de 0,5 M de ácido clorídrico nas mesmas condições anteriores. Ao final, foi realizado o mesmo procedimento de lavagem e o material resultante foi depositado em cadinho, seco em estufa por 12 horas à 120°C e calcinado por 8 horas a 550 °C [75,76].

4.3 IMPREGNAÇÃO AQUOSA COM TRIÓXIDO DE TUNGSTÊNIO

Por meio de impregnação aquosa houve a inserção do trióxido de tungstênio (WO_3), cuja a fonte do metal foi o tungstato de amônio $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6$ nos materiais (zeólita *BEA protônica). Neste caso, os materiais (zeólita *BEA protônica e tungstato) foram previamente aquecidos a 200°C , por 4 horas e sob vácuo objetivando a remoção de moléculas de água adsorvidas nos materiais preparados. Logo após a secagem, as massas dos materiais foram pesadas e a partir dessas informações foram determinados os percentuais de 5, 10, 15 e 20% (m/m) de WO_3 como precursor do metal de interesse a serem usadas.

O tungstato de amônio foi utilizado como fonte de óxido metálico e este foi dissolvido completamente em água destilada para ser usado na impregnação. As soluções com tungstato e as zeólitas foram agitadas a 90°C até que todo o solvente evaporasse. Logo após, essa etapa os materiais resultantes foram secos em estufa por 12 horas a 120°C e posteriormente calcinados por 8 horas a 550°C .

4.4 CARCTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.4.1 Difração de Raios X (DRX)

A caracterização estrutural por DRX envolve a comparação do difratograma de cada uma das zeólitas hierarquizadas com a zeólita protônica. Os difratogramas foram adquiridos em um difratômetro de raios X de pó da marca Bruker (modelo D8 Focus, θ - 2θ), contendo fonte de raios X proveniente de um tubo de cobre ($K\alpha$ 1.5406 \AA) e monocromador de grafite, localizado na Central Analítica do IQ-UnB.

O difratômetro opera a 40 kV e 30 mA e com temperatura de trabalho de 20°C . A varredura dos planos cristalográficos é realizada com incremento (step) de $0,02^\circ$, coletada na faixa de 2 a 50° (2θ) com velocidade de 2 graus min^{-1} . O empacotamento das amostras em estado sólido é realizado em porta amostras de mesma profundidade e diâmetro com auxílio de uma lâmina de vidro.

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

Os espectros de absorção na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos no espectrômetro Nicolet da Thermo Scientific, modelo 6700, equipado com detector DTGS, com 128 varreduras e 4 cm^{-1} de resolução, localizado no Laboratório de

Catálise do Instituto de Química (IQ) da UnB. O preparo de amostra consiste em diluir o catalisador (1% em massa) em brometo de potássio (KBr) por meio de maceração em gral e pistilo. Em seguida, a mistura foi prensada para obtenção da pastilha. A região de varredura foi de 400 a 1400 cm^{-1} .

4.4.3 Análise de porosidade e área superficial

As informações sobre a porosidade e área superficial dos materiais foram obtidos por meio de equipamento de adsorção de gases da Micromeritics, modelo ASAP 2020C (Accelerated Surface Area and Porosimetry System), localizado no Laboratório de Catálise do IQ-UnB.

A análise é baseada na fisissorção do nitrogênio gasoso ao entrar em contato com o catalisador (adsorvente) resfriado na temperatura do nitrogênio líquido 77 K (-196 °C). Antes da análise, as amostras são pré-tratadas (degas) com aquecimento sob vácuo, até que se atinja a temperatura de 300 °C e pressão de 10 μmHg , por um período de 4 h. Os métodos BET, t-plot e BJH são usados para descrever as isotermas experimentais.

4.4.4 Ressonância magnética nuclear do estado sólido com rotação no ângulo mágico de ^{27}Al e ^{29}Si

Os espectros de ressonância magnética no estado sólido com rotação no ângulo mágico (RMN-MAS), de 54,735°, foram obtidos com o espectrômetro Bruker, modelo Avance III HD Ascend de 14,1 T (equivalente a 600 MHz para o núcleo de ^1H) 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 com 2mm para materiais sólidos. Os parâmetros específicos adotados para cada núcleo foram:

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

4.4.5 Análise de acidez via adsorção gasosa de piridina

Para a adsorção gasosa de piridina, 15 mg do catalisador foram depositadas em cadinho de alumínio e inseridas em tubo de vidro acoplado a um forno tubular (Thermolyne, modelo F21100), localizado no Laboratório de Catálise do IQ-UnB. Inicialmente, o catalisador foi desidratado sob fluxo de nitrogênio gasoso (100 ml min^{-1} , por 1 h a $300 \text{ }^\circ\text{C}$).

Em seguida, resfriou-se o sistema a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ e foi iniciada a passagem de piridina gasosa por 1 h. Então, mantendo-se a temperatura, os catalisadores foram novamente submetidos ao fluxo de gás nitrogênio, por 1 h, para remoção de piridina fisissorvida. Após o resfriamento do sistema, os catalisadores foram analisados por FT-IR, localizado no Laboratório de Catálise do IQ-UnB.

4.4.6 Conversão catalítica do etanol medida por cromatografia gasosa (CG)

As reações de desidratação catalítica do etanol foram testadas, do pulso 1 para todos os materiais e do pulso 1 a 50 para os materiais que apresentaram os melhores resultados de conversão, em um microrreator de pulso 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 $50 \text{ m} \times 0,15 \text{ m} \times 0,33 \text{ }\mu\text{m}$), localizado no Laboratório de Catálise do IQ-UnB.

Em cada análise, $0,5 \text{ }\mu\text{L}$ de etanol foi injetado no reator (*liner*) com 10 mg do catalisador. Os experimentos aconteceram nas seguintes condições: pressão de $95,6 \text{ kPa}$, fluxo total de 6 mL min^{-1} , fluxo na coluna de $0,1 \text{ mL min}^{-1}$, velocidade linear de $6,4 \text{ cm.s}^{-1}$, fluxo de purga de 1 mL min^{-1} e razão Split de 49, hélio como gás de arraste, temperatura de chama (FID, do inglês *flame-ionization detection*) de $250 \text{ }^\circ\text{C}$. Os catalisadores foram pré-tratados in situ a $250 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min e, então, as análises foram realizadas a $300 \text{ }^\circ\text{C}$, com a temperatura da coluna em $35 \text{ }^\circ\text{C}$ por 26 minutos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

5.1.1 Difração de Raios X (DRX)

A Tabela 6 apresenta os parâmetros da literatura dos ângulos (2θ) e os respectivos índices de Miller (hkl) que foram encontrados nos materiais analisados e todos são característicos do polimorfo A da zeólita *BEA [116].

Tabela 6 – Ângulos e índices de Miller encontrados nos difratogramas da zeólita *BEA. Adaptado ref¹⁸.

2 θ	7,69	13,52	14,72	21,71	22,60	25,41	27,20	28,85	29,72
(hkl)	(101)	(004)	(201)	(106)	(311)	(320)	(008)	(324)	(412)

A Figura 17 representa os difratogramas obtidos na análise de DRX dos materiais que foram tratados com NaOH e HCl. É possível observar que as amostras apresentam picos de difração 2 θ sinalizados em 7,8° e 22,5°, correspondentes aos planos (101) e (311) respectivamente e característicos da zeólita *BEA [117, 118].

A presença destes dois picos em todos os catalisadores é um indício que não houve alterações significativas no que diz respeito à estrutura da zeólita, mesmo após os procedimentos de tratamento com NaOH e HCl (BEA tratada) e com a impregnação aquosa do metal em seus diferentes percentuais, indicando a alta resistência da zeólita *BEA.

Em relação ao tungstato de amônia, resultados da literatura indicam que a decomposição térmica envolve: (i) a liberação de água cristalina entre 25 e 200 °C, (ii) formação de uma fase amorfa entre 200 e 380 °C, (iii) formação de WO₃ hexagonal entre 380 e 500 °C, e (iv) transformação na fase monoclinica do WO₃, a mais estável entre 500 e 600 °C com cor amarelo-esverdeada. O trióxido obtido apresentou-se na fase monoclinica, onde foi possível observar picos característicos do WO₃ em 2 θ ~ 23-25° referente ao plano (111) e em 33-34° associados aos planos (111) e (002), os quais aumentam de intensidade com o aumento da quantidade de WO₃ suportado na zeólita *BEA [96].

Em relação a zeólita HBEA, a amostra tratada com base e ácido apresentou apenas pequenos desvios não significativos nos ângulos em relação aos índices de Miller (hkl), conforme indicado na Tabela 6, indicando que a estrutura zeolítica não foi comprometida significativamente.

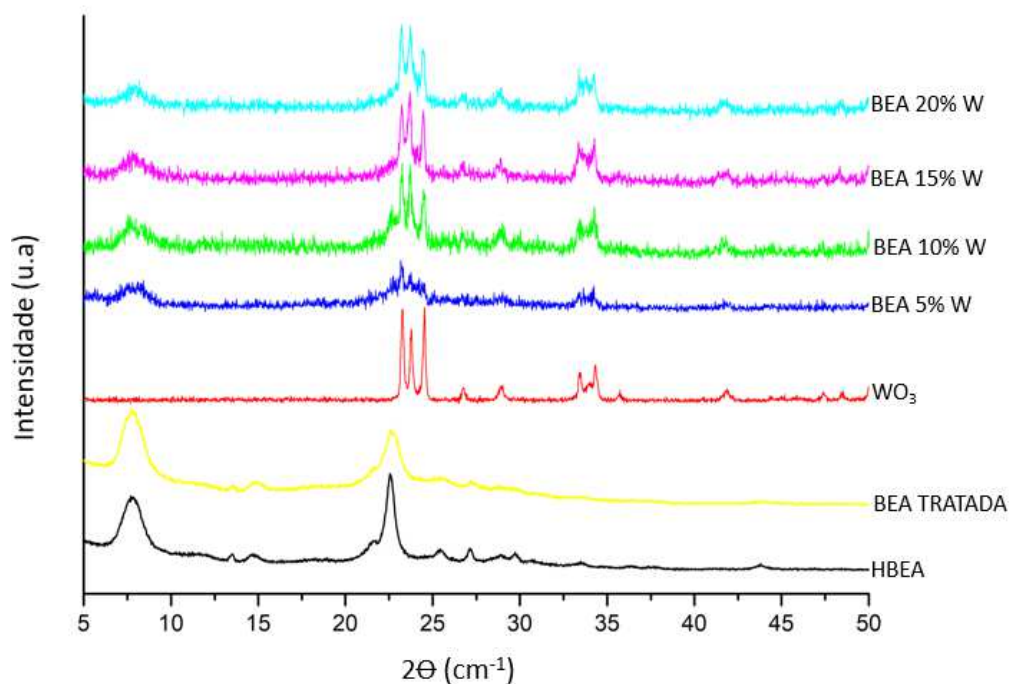


Figura 17 – Difratomogramas de raios X da zeólita *BEA protônica (HBEA), da amostra tratada com NaOH e HCl (BEA-Tratada), do WO_3 e das amostras tratadas e impregnadas com 5, 10, 15 e 20% (m/m) com trióxido de tungstênio.

Na amostra tratada com NaOH e HCl percebe-se um ligeiro alargamento dos sinais, ou seja, ausência de picos finos para a BEA tratada, dando indícios de alteração da cristalinidade e pureza. Isso pode ser evidenciado pelo gráfico da cristalinidade (Figura 18).

Os cálculos de cristalinidade foram realizados considerando-se a área dos picos dos difratogramas de raios X no intervalo de $2\theta = 19,33$ a $23,87^\circ$ de acordo com estudos da literatura [119]. Neste resultado é possível verificar que a maior parte dos materiais tiveram redução de cristalinidade em relação a HBEA. Para BEA tratada ocorre perda de cristalinidade significativa que poderia indicar uma desaluminização da rede zeolítica. Em adição, a amostra contendo percentual de 20% de WO_3 apresentou valores bem menores que HBEA. Isso traz indícios de um possível comprometimento da cristalinidade dessa estrutura, conforme pode ser observado na Figura 18.

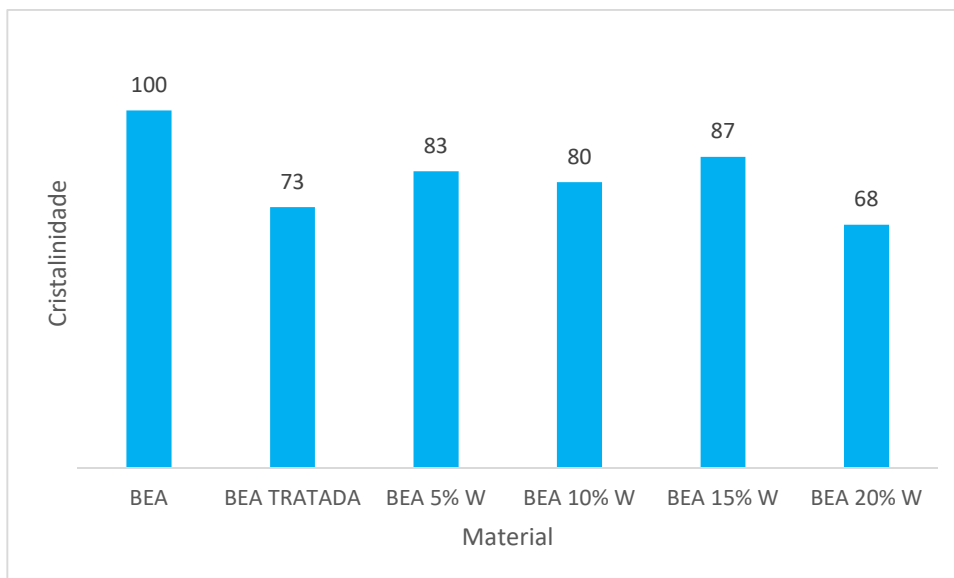


Figura 18 – Cristalinidade calculada a partir dos dados de DRX para os materiais tratados com (NaOH e HCl) e impregnadas com 5, 10, 15 e 20% (m/m) de WO_3 .

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

Os espectros no infravermelho das amostras HBEA e BEA tratada, assim como, as amostras impregnadas com 5%, 10%, 15% e 20% (m/m) com WO_3 encontram-se ilustrados na Figura 19. Nota-se que, mesmo após as modificações aplicadas, os números de onda característicos da zeólita *BEA estão presentes, indicando que a impregnação aquosa promoveu provavelmente uma boa dispersão do WO_3 sobre a superfície do suporte.

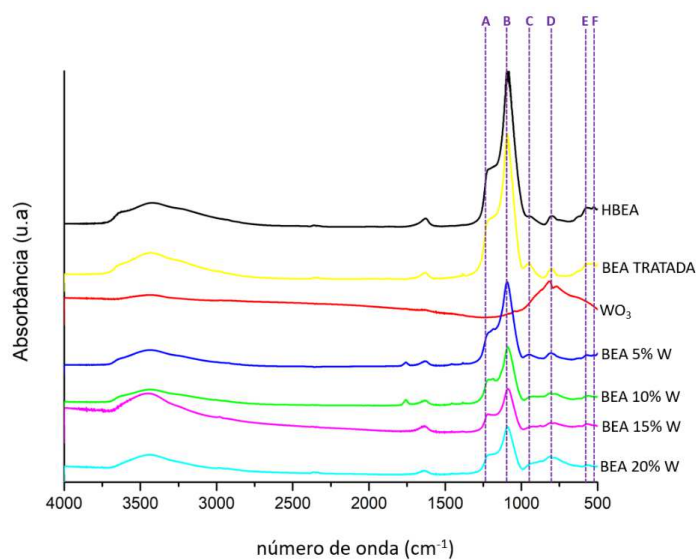


Figura 19 – Espectros de FT-IR das amostras HBEA e as amostras impregnadas com 5, 10, 15 e 20% (m/m) de WO_3 .

A Tabela 7 indica as principais absorções identificadas nos espectros de FT-IR de cada catalisador. A vibração assimétrica do tetraedro SiO_4 , identifica em aproximadamente 1220 cm^{-1} (coluna A), foi deslocada levemente para menores números de ondas para a BEA tratada.

Tabela 7 – Principais números de onda nos espectros de FT-IR dos catalisadores

Material	A ^a (cm^{-1})	B ^b (cm^{-1})	C ^c (cm^{-1})	D ^d (cm^{-1})	E ^e (cm^{-1})	F ^f (cm^{-1})
HBEA	1220	1092	940	801	626	571
BEA Tratada	1198	1098	942	803	616	569
BEA 5% W	1298	1097	955	805	661	566
BEA 10% W	1216	1098	948	816	619	570
BEA 15% W	1222	1098	948	810	622	566
BEA 20% W	1218	1097	948	814	628	563

A^a: vibração assimétrica do tetraedro SiO_4 ; B^b: vibração assimétrica T-O; C^c: vibração Si-O dos silanóis; D^d: vibração simétrica Si-O-Si; E^e, F^f: vibração dos anéis de 6 membros (poros).

A vibração assimétrica entre os tetraedros da zeólita e os átomos de oxigênio (T-O) (coluna B) também tiveram deslocamentos para números de ondas um pouco mais elevados, fornecendo mais um indício de que houve modificação no material com os procedimentos realizados.

As frequências em torno de 625 e 571 cm^{-1} (colunas E e F) correspondem às vibrações que acontecem nos anéis de zeólitas especificamente formada por 6 membros e que possuem densidade inferior a 17 átomos tetraédricos a cada 1000 \AA de material, característica que inclui a zeólita *BEA. No que diz respeito às essas vibrações, houve ligeira diminuição apenas no número de ondas em torno de 571 cm^{-1} , que corresponde à formação de mesoporos na estrutura, consequência direta do tratamento com ácido. A vibração Si-O dos silanóis (coluna C) apresenta uma banda em torno de 940 cm^{-1} , região do espectros onde também podem aparecer bandas atribuídas a vibrações W=O para as amostras impregnadas e bandas em torno de $700\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$ referentes às vibrações W–O [96].

5.1.3 Análise de porosidade e área superficial

As áreas superficiais e as análises texturais estão descritas na Tabela 8. Os tratamentos realizados tiveram o objetivo de observar a influência da base e do ácido na porosidade da zeólita. É possível observar que após a impregnação do óxido, a área superficial externa (S_{EXT})

é diretamente afetada com perda da área superficial da zeólita pela presença de WO_3 . É possível também observar que ao elevar o percentual de impregnação ocorre queda gradativa na área externa, provavelmente devido à dispersão do óxido na estrutura zeolítica. As áreas dos microporos (S_{MICRO}) também se comportaram da mesma forma, apresentando quedas gradativas em relação ao percentual de impregnação. No entanto, a amostra BEA 20 % W apresentou aumento de área de microporos em relação a amostra impregnada com 15% W, o que talvez esteja relacionado a criação de microporos devido a quantidade de WO_3 impregnada.

A literatura faz referência a área superficial dessas amostras, quanto maior o teor de impregnação, maior é a redução da área superficial, uma vez que a impregnação ocasiona no bloqueio de poros do suporte, tornando canais internos inacessíveis, e as espécies impregnadas possuem baixa área superficial específica [120].

Quanto a BEA-NaOH em relação a HBEA, observou-se uma redução de 30% de área microporosa ($325 \text{ m}^2/\text{g}$), provavelmente devido a obstrução dos microporos por cátions Na^+ . No entanto, a amostra BEA-HCl tem maior (S_{EXT}) em relação a HBEA, o que pode ser indicado pela remoção de espécies extra rede que estejam ocupando a superfície externa.

Tabela 8 – Propriedades texturais dos catalisadores

Material	S_{BET} (m^2/g)	S_{EXT} (m^2/g)	S_{MICRO} (m^2/g)	S_{MESO} (m^2/g)	V_{MICRO} (cm^3/g)	D_{MEPOR} (nm)	V_{POROS} (cm^3/g)	$TamMed_{Por}$ (Å)
HBEA	649	190	459	188	0,18	14,4	0,79	48,5
BEA TRATADA	606	220	387	214	0,16	15,5	0,87	57,3
WO_3	1,7	0,8	0,9	1,5	0,0004	27,2	0,01	283
BEA 5% W	367	151	215	152	0,08	10,2	0,65	70,3
BEA 10% W	290	98	193	41	0,09	5,2	0,32	45,2
BEA 15% W	214	76	138	26	0,07	6,2	0,24	39,4
BEA 20% W	232	75	156	87	0,06	8,2	0,36	63,9

S_{BET} : área específica, obtida por BET; S_{ext} : área superficial externa, obtida por t-plot; S_{micro} : área da superfície porosa, obtida por BJH; V_{micro} : volume microporoso, obtido por t-plot; D_{MedPor} : diâmetro médio dos poros, obtido por BJH; V_{poros} : volume total dos poros, obtidos por single point adsorption; $TamMed_{por}$ (ϕ): Tamanho médio dos poros, obtidos por BJH.

Além disso, a área externa (S_{EXT}), a área mesoporosa (S_{MESO}) e o volume total de poros (V_{POROS}), aumentaram no catalisador BEA tratada em relação a HBEA, enquanto (S_{micro}) diminuiu, reforçando a hipótese de que realmente aconteceu a remoção de Al e/ou Si dos materiais, o que levou à formação de mesoporos.

O volume dos microporos (V_{micro}) diminuiu o que fomenta a possibilidade de transformação dos microporos em mesoporos, já que mesoporidade pode ser obtida por meio

de um tratamento com NaOH em zeólitas com Si/Al<20, capaz de remover Si [121,122], e que o tratamento com HCl tem capacidade de eliminar depósito de Al que foram removidos e de restaurar a forma protônica da zeólita [121].

Com o tratamento (NaOH e HCl) houve aumento no volume total dos poros em relação a HBEA. No entanto, o volume total dos poros das amostras impregnadas com WO₃ apresentaram queda, trazendo indícios que o material impregnado comprometeu a acessibilidade dos poros.

Com estes resultados é possível inferir que a combinação do método ácido-base e impregnação apresentam resultados interessantes.

5.1.4 Ressonância magnética nuclear no estado sólido com rotação no ângulo mágico (RMN-MAS) de ²⁷Al e ²⁹Si

A Figura 20 apresenta os espectros obtidos com análise de RMN-MAS de ²⁷Al das amostras da HBEA (protônica), da *BEA submetida ao tratamento ácido-base e das amostras impregnadas com 5, 10, 15, 20% (m/m) de WO₃. Estes espectros foram deconvoluídos e integrados em duas regiões de deslocamento químico, conforme resultados apresentados na Tabela 8.

Nas regiões de 40 a 80 ppm encontra-se sinal característico de Al tetraédrico da rede (Al-Td) e de -22 a 22 ppm encontra-se o sinal do Al octaédricamente coordenado (Al-Oh) [78,79]. Apesar de na maioria dos estudos o sinal em 0 ppm ser tratado como referente ao Al-Oh, recentemente existem discussões de que este sinal, na verdade, corresponde a uma subestrutura de pelo menos dois tipos de átomos de Al: espécies EFAL de coordenação 6 Al(OH)₃.3H₂O, que apresentam sinal em torno de -0,6 ppm, e espécies EFAL octaédricas coordenadas à rede, que promovam um rompimento parcial da ligação Si-O-Al e que possuem três moléculas de água adsorvidas, aparecendo em torno de -0,1 ppm [78,79]. Como apenas um sinal largo foi identificado nessa região após as deconvoluções e como os tratamentos realizados visam a remoção de Al da rede, provavelmente o sinal próximo de 0 ppm seja referente ao Al-Oh. Este acontecimento também evidencia o sinal em torno de 0 ppm que, após a saturação com água, também pode ser constatado um sinal largo em torno de -4 ppm [124,125].

Dessa maneira, com exceção da HBEA (protônica) todas as outras amostras apresentaram sinal intenso entre 0 e 1,35 ppm e como eles estão mais próximos de 0,3 ppm, é possível que ele corresponda a espécies de alumínio extra-rede, presente na forma octaédrica

com pouca água adsorvida. Como esses materiais sofreram tratamento e impregnação com os percentuais de (5%, 10%, 15% e 20% de WO_3), os óxidos metálicos podem ter ficado na superfície, minimizando a coordenação das espécies EFAL e promovendo a adsorção de moléculas de água.

O sinal largo em torno de 55 ppm pode ser atribuído tanto a espécies de Al da rede que estão distorcidas e tetracoordenadas devido a fortes interações quadrupolares na zeólita, enquanto um sinal alargado em torno de 0 e -4 ppm é resultado de uma grande quantidade de água adsorvida, a qual pode resultar na hidrólise das ligações Si-O-Al da rede [123]. O sinal mais intenso em torno de 4 ppm para a BEA tratada com NaOH-HCl é atribuído a espécie $\text{Al}(\text{OH})_3$ hidratada e evidente para HBEA após tratamento de desaluminização. De modo geral, o tratamento ácido-base favoreceu a formação de espécies Al-Td distorcidas porque provavelmente houve remoção Al e/ou Si.

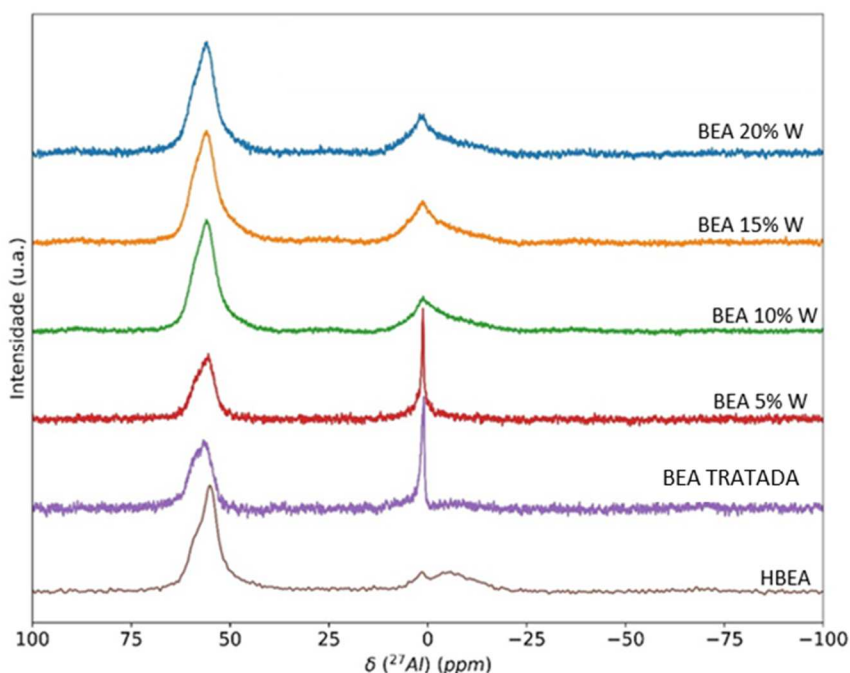


Figura 20 – Espectros de ^{27}Al RMN-MAS da HB, tratada com NaOH/HCl e impregnadas com 5, 10, 15 e 20% (m/m) de WO_3 .

A Figura 21 apresenta os espectros obtidos nas análises de RMN-MAS de ^{29}Si das amostras da HBEA (protônica), da *BEA submetida ao tratamento ácido-base e das amostras impregnadas com 5, 10, 15, 20% (m/m) de WO_3 . 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 característico no RMN-MAS de ^{29}Si [122]. Nesse sentido, todos os resultados também foram deconvoluídos e ilustrados na Tabela 9.

Os sinais em torno de -102 ppm se referem ao ambiente químico 3Q , ou seja, Si (1Al), e os sinais sobrepostos em torno de -111 e -115 ppm correspondem ao ambiente químico 4Q , ou seja, Si (0Al) [125,124]. Com os tratamentos ácido-base nas amostras, ficou demonstrado na Tabela 9 que os valores 3Q foram superiores aos de 4Q , o que é possível inferir que esse tipo de tratamento favoreceu a remoção de Si.

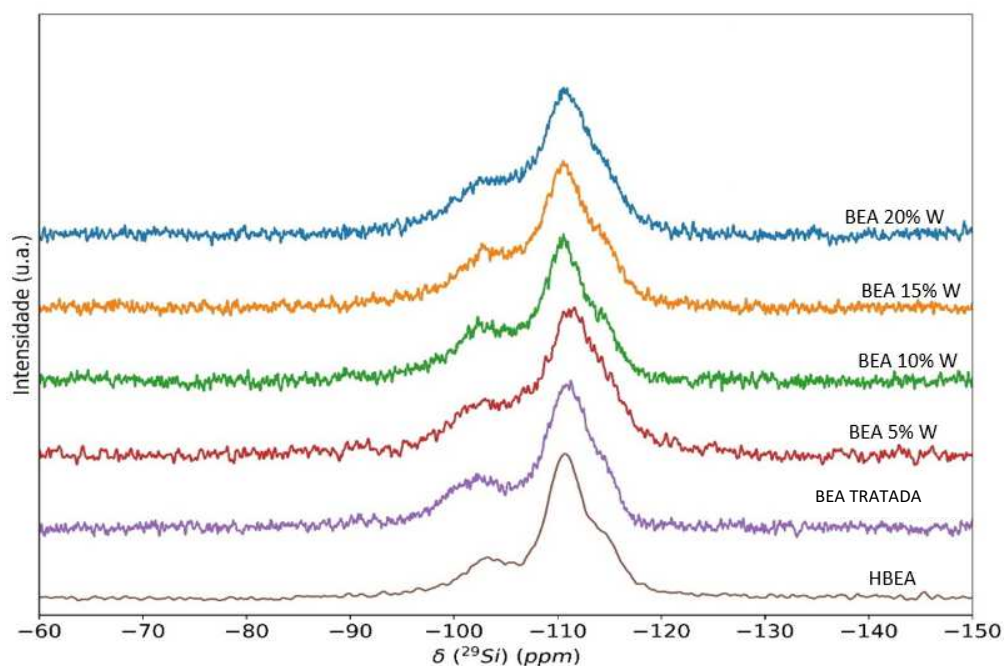


Figura 21 – ^{29}Si RMN-MAS – Material tratado com NaOH e HCl e impregnados com 5, 7, 15 e 20% (m/m) de WO_3 .

A tabela 9 apresenta os principais valores da RMN-MAS ^{27}Al e ^{29}Si para os materiais tratados com (NaOH e HCl) e impregnados com os percentuais de 5, 10, 15 e 20% (m/m) com WO_3 .

Tabela 9 – Percentual de Al Tetraédrico (Td), Al Octaédrico (Oh), de sítios 3Q e 4Q .

Material	Al Td (%)	Al-OH (%)	Si 4Q	Si 3Q
HBEA	63	34	74	19
BEA TRATADA	36	55	40	53
BEA 5% W	44	19	35	60
BEA 10% W	63	33	33	58
BEA 15% W	58	34	37	56
BEA 20% W	54	36	35	58

5.1.5 Análise de acidez via adsorção gasosa de piridina

A adsorção gasosa de piridina (py) é uma técnica amplamente utilizada que associada à espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e a análise termogravimétrica (TG), permite identificar e quantificar os sítios ácidos presentes em catalisadores.

Conforme a literatura, os sítios de Brønsted podem ser associados à uma banda característica em 1540 cm^{-1} e os sítios de Lewis podem ser identificados na banda em 1450 cm^{-1} , bem como as bandas em torno de 1490 cm^{-1} representam a combinação das contribuições dos sítios de Brønsted e Lewis [126].

Conforme os espectros de infravermelho da Figura 22, a zeólita HBEA apresenta maior intensidade de sinal no intervalo de 1580 a 1420 cm^{-1} , indicando as interações dos sítios ácidos de Bronsted e Lewis com a molécula de piridina conforme descrito acima.

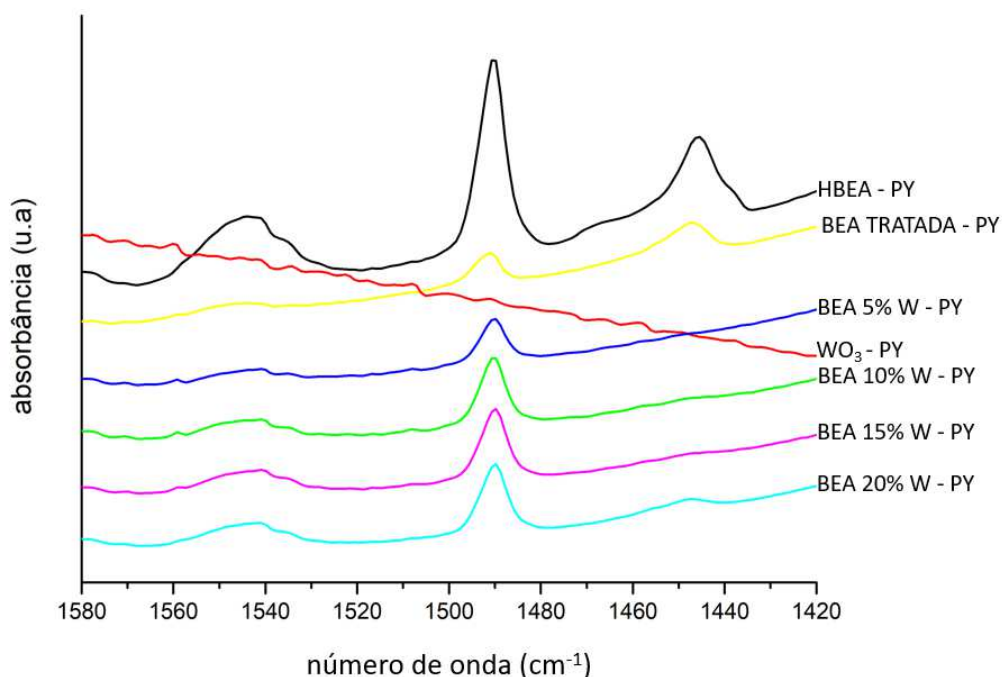


Figura 22 – FT-IR da zeólita *BEA protônica (HBEA), da amostra tratada com NaOH e HCl (BEA Tratada) e das amostras impregnadas com 5, 10, 15 e 20% (m/m) com tungstato de amônio e com piridina adsorvida.

Para uma melhor visualização a Figura 23 apresenta o resultado apenas dos materiais impregnados com WO_3 , dando indícios da interação dos catalisadores e os sítios ácidos de Brønsted em torno de aproximadamente 1541 cm^{-1} , assim como a interação com os sítios de Brønsted e Lewis em torno de 1489 cm^{-1} com a molécula prova piridina.

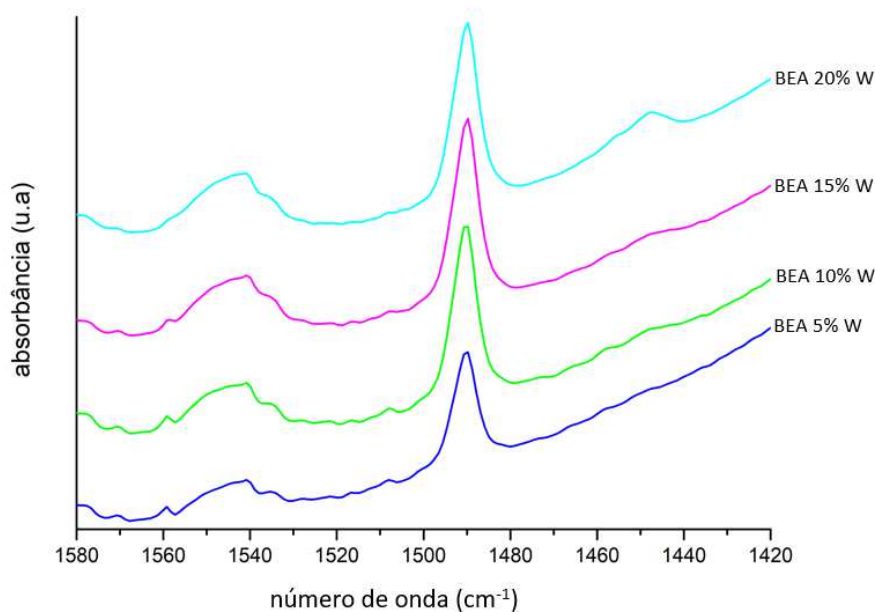


Figura 23 – FT-IR das amostras impregnadas com 5, 10, 15 e 20% (m/m) com tungstato de amônio e com piridina adsorvida.

5.1.6 Desidratação catalítica de etanol

A Figura 24 apresenta os resultados para a conversão de etanol utilizando os principais catalisadores, indicando que a zeólita *BEA hierarquizada com soluções aquosas de NaOH e HCl e impregnada com 10% (m) de WO_3 apresentou conversão de 89% após 1 pulso de etanol, muito próximo da *BEA protônica (HB). A impregnação de WO_3 pode ter modulado a acidez do catalisador para esta reação modelo.

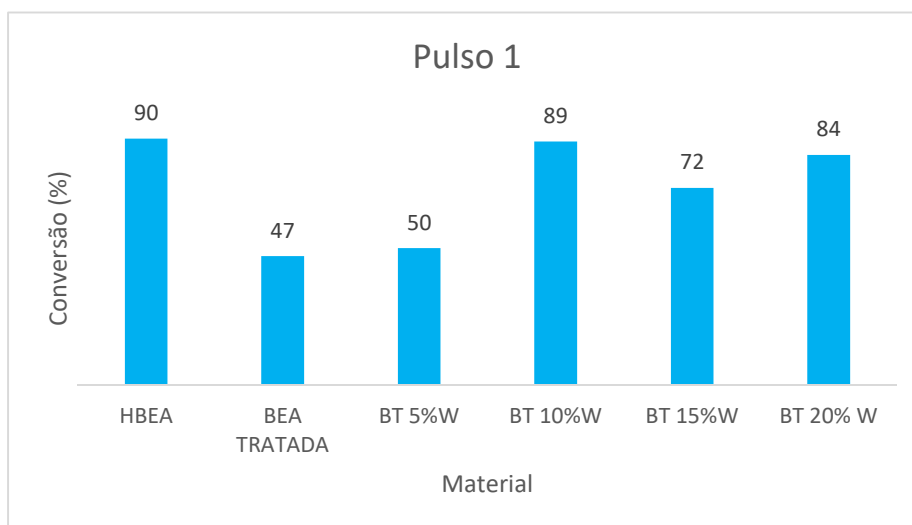


Figura 24 – Conversão percentual de etanol no pulso 1 para os principais catalisadores estudados.

A Figura 25 apresenta os percentuais de seletividade dos catalisadores estudados e evidencia que o catalisador *BEA tratada com NaOH e HCl e impregnada com 10% (m/m) de WO_3 , apresentou a melhor seletividade em torno de 89% para etileno após 1 pulso de etanol. Dentre os outros produtos formados na desidratação do etanol podemos citar hidrocarbonetos, acetaldeído e ácido acético.

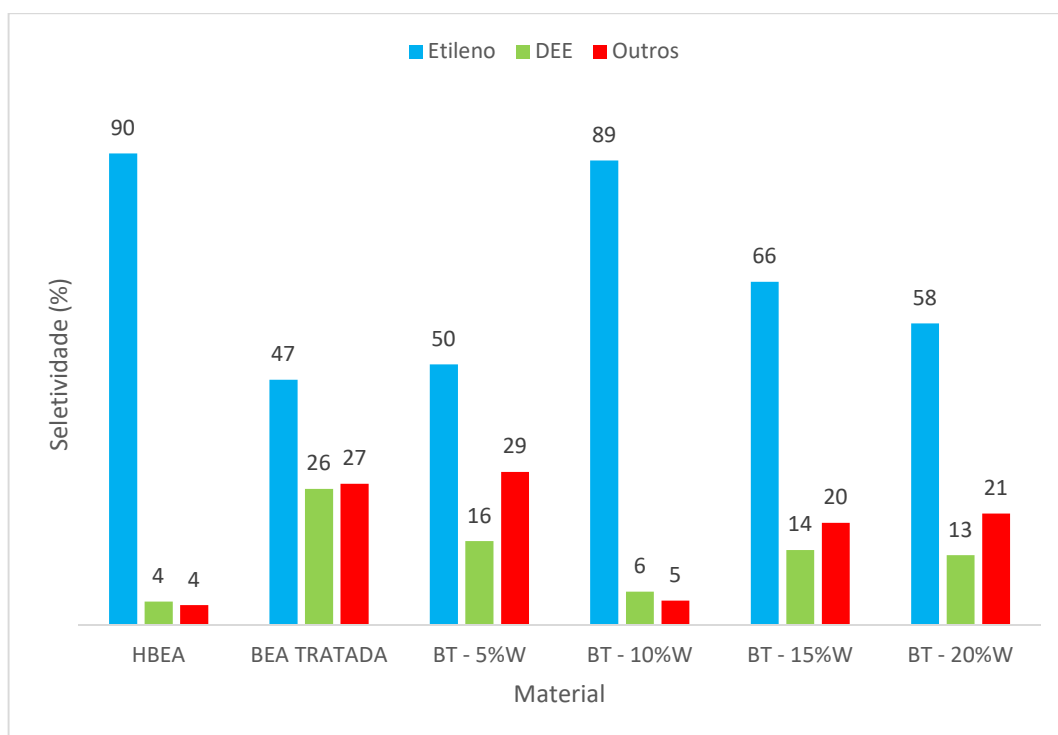


Figura 25 – Seletividade percentual da reação de desidratação de etanol para produção de etileno, dietil éter (DEE) e outros referente ao pulso 1 de etanol.

A Figura 26 apresenta os percentuais de seletividade dos catalisadores que apresentaram os melhores resultados de seletividade estudados e evidencia que o catalisador *BEA tratada com NaOH e HCl e impregnada com 10% (m/m) de WO_3 , apresentou a melhor seletividade (78%) para etileno após 50 pulsos de etanol em relação a HBEA que apresentou 72% de seletividade. Isso corrobora, que o material impregnado com 10% de (m/m) de WO_3 traz indícios de um potencial catalisador para desidratação de álcool na obtenção de etileno.

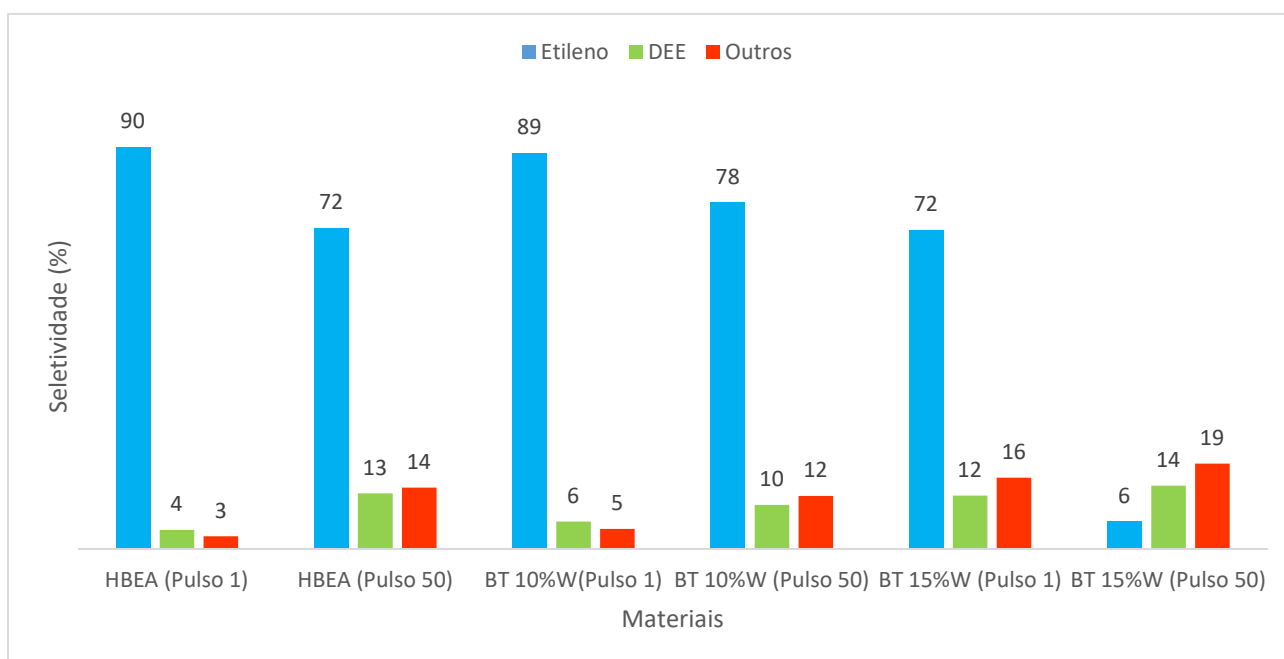


Figura 26 – Seletividade percentual da reação de desidratação de etanol para produção de etileno, dietil éter (DEE) e outros referente entre o pulso 1 e 50 de etanol para os catalisadores que apresentaram melhores rendimentos.

6. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

O método utilizado para a hierarquização da zeólita *BEA mostrou-se promissor, tendo em vista que as análises de DRX e FT-IR indicaram que a estrutura cristalina da zeólita *BEA foi preservada após o tratamento (NaOH e HCl), em praticamente todas as amostras e obteve êxito na impregnação de WO_3 .

As análises texturais indicaram que o tratamento com NaOH e HCl resultou no aumento da área externa da *BEA, da área de mesoporos e do volume total de poros, possivelmente devido a remoção de espécies extra-rede ou talvez a remoção de Si e/ou Al da rede.

Por meio das análises de RMN-MAS de ^{27}Al e RMN-MAS de ^{29}Si das amostras estudadas foi possível identificar os principais ambientes químicos de Al e Si, assim como inferir que o tratamento ácido-base favoreceu a formação de espécies Al-Td distorcidas porque provavelmente houve ruptura das ligações Si-O-Si, tendo em vista que os valores 3Q foram superiores aos de 4Q .

Os sítios de Brønsted e Lewis também foram identificados na estrutura por meio da adsorção gasosa de piridina, seguida por análise de FT-IR, onde constatou-se as interações dos sítios ácidos de Brønsted dos catalisadores em torno de aproximadamente 1541 cm^{-1} , assim como as interações com os sítios de Brønsted e Lewis em torno de 1489 cm^{-1} para as amostras impregnadas com WO_3 .

A zeólita *BEA hierarquizada com soluções aquosas de NaOH e HCl e impregnada com 10% (mm) de WO_3 apresentou conversão similar (89%) em relação a HBEA (90%) após 1 pulso de etanol e melhor seletividade (78%) para etileno após 50 pulsos de etanol (versus 72% para HBEA), com indícios de um catalisador potencial para este tipo de reação.

Desse modo, a combinação do método ácido-base e impregnação apresentou resultados interessantes para a amostra e impregnada com 10% (mm) de WO_3 para o processo de desidratação de álcool.

Em função da indisponibilidade de algumas informações e do tempo para a conclusão para desta dissertação, recomenda-se para trabalhos futuros a incorporação ao que já foi realizado alguns avanços. Cabe ressaltar, que os teste dos catalisadores impregnados com WO_3 na reação de desidratação de álcool para obtenção de etileno, abordados nesta dissertação deu apenas os seus primeiros passos.

Existem outras investigações e contribuições que podem ser incorporadas a este estudo como, por exemplo, novas impregnações nos intervalos entre 9 a 12% de WO_3 com o objetivo de verificar tais resultados na obtenção de etileno, investigação do desgaste do catalisador após o uso dos 50 pulsos de etanol e teste com outras condições reacionais, em especial, com variação temperatura.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1]. SCHMAL, M. Heterogeneous Catalysis. Rio de Janeiro: COPPE-UFRJ, Synergia Editora, 2011.
- [2]. JANSSEN, F.J.J.G.; VAN SANTEN, R.A. Environmental Catalysis. Catalytic Science Series Vol. 1. London: Imperial College Press, 2001.
- [3]. BESSER, B.; HÄUSER, L.; BUTZKE, L.; KROLL, S.; REZWAN, K. ACS Omega, 2, 6337–6348, 2017.
- [4]. IHLI, J.; JACOB, R.R.; HOLLER, M.; GUIZAR-SICAIROS, M.; DIAZ, A.; DA SILVA, J.C.; FERREIRA SANCHEZ, D.; KRUMEICH, F.; GROLIMUND, D.; TADDEI, M.; CHENG, W.-C.; SHU, Y.; MENZEL, A.; VAN BOKHOVEN, J.A. Nature Communications, 8, 1-10, 2017.
- [5]. MULLER, M.; HARVEY, G.; PRINS, R. Microporous Mesoporous Mater., 34, 135-147, 2000.
- [6]. MULLER, J.M.; MESQUITA, G.C.; FRANCO, S.M.; BORGES, L.D.; DE MACEDO, J.L.; DIAS, J.A.; DIAS, S.C.L. Microporous Mesoporous Mater., 204, 50-57, 2015.
- [7]. RAMESH, K.; HUI, L.M.; HAN, Y.; BORGNA, A. Catal. Commun. 10, 567-571, 2009.

- [8]. OECD online. Available at: 74851.pdf, Acesso em: 10 de janeiro 2024.
- [9]. MATACHOWSKI, L.; ZIMOWSKA, M.; MUCHA, D.; MACHEJ, T. Appl. Catal. B: Environ. 123, 448-456, 2012.
- [10]. BENDER, M. Chem. Bio. Eng. Rev., 1, 136-147, 2014.
- [11]. ABEN Online. Available at: www.aben.com.br/noticias/resenha-energetica-brasileira2016. Acesso em: 10 de janeiro 2024.
- [12]. HERACLEOUS, E.; LEMONIDOU, A.A. J. Catal., 237, 162-174, 2006.
- [13]. GUCBILMEZ, Y.; DOGU, T.; BALCI, S. Ind. Eng. Chem. Res., 45, 3496-3502, 2006.
- [14]. HUANG, Z.; QIAO, X.; ZHANG, W.; WU, J.; ZHANG, J. Energy Power Eng. China, 3, 99-108, 2009.
- [15]. AGUADO, J.; SERRANO, D. P.; RODRÍGUES, J.M. Microporous and Mesoporous Materials, 115-3, 504, 2008.
- [16]. SERRANO, D. P.; ESCOLA, J. M.; PIZARRO, P. Chem. Soc. Rev., 42, 4004, 2013.
- [17]. ČEJKA, J.; MORRIS, R. E.; NACHTIGALL, P. Zeolites in Catalysis: Properties and Applications. First. Royal Society of Chemistry, 2017.
- [18]. HARTMANN, Martin; MACHOKE, Albert Gonche; SCHWIEGER, Wilhelm. Catalytic test reactions for the evaluation of hierarchical zeolites. Chemical Society Reviews, v. 45, n. 12, p. 3313–3330, 2016.
- [19]. CHEN, Li-Hua; SUN, Ming-Hui; WANG, Zhao; YANG, Weimin; XIE, Zaiku; SU, Bao-Lian. Hierarchically structured zeolites: from design to application. Chemical reviews, v. 120, n. 20, p. 11194–11294, 2020.
- [20]. KERSTENS, Dorien; SMEYERS, Brent; VAN WAEYENBERG, Jonathan; ZHANG, Qiang; YU, Jihong; SELS, Bert F. State of the art and perspectives of hierarchical zeolites: practical overview of synthesis methods and use in catalysis. Advanced Materials, v. 32, n. 44, p. 2004690, 2020.
- [21]. BERNASCONI, Samantha; VAN BOKHOVEN, Jeroen A; KRUMEICH, Frank; PIRNGRUBER, Gerhard D; PRINS, Roel. Formation of mesopores in zeolite beta by steaming: a secondary pore channel system in the (001) plane. Microporous and mesoporous materials, v. 66, n. 1, p. 21–26, 2003.
- [22]. ROBERGE, Dominique M; HAUSMANN, Heike; HÖLDERICH, Wolfgang F. Dealumination of zeolite beta by acid leaching: a new insight with two-dimensional multiquantum and cross polarization 27Al mas nmr. Physical Chemistry Chemical Physics, v. 4, n. 13, p. 3128–3135, 2002.
- [23]. VERBOEKEND, Danny; VILÉ, Gianvito; PÉREZ-RAMÍREZ, Javier. Mesopore formation in usy and beta zeolites by base leaching: selection criteria and optimization of poredirecting agents. Crystal growth & design, v. 12, n. 6, p. 3123–3132, 2012.

- [24]. SUÁREZ, Natalia; PÉREZ-PARIENTE, Joaquín; MARQUEZ-ALVAREZ, Carlos; CASAS, Marisol Grande; MAYORAL, Alvaro; MORENO, Andrés. Preparation of mesoporous beta zeolite by fluoride treatment in liquid phase. textural, acid and catalytic properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 284, p. 296–303, 2019.
- [25]. HOFF, T. C. et al. Elucidating the effect of desilication on aluminum-rich ZSM-5 zeolite and its consequences on biomass catalytic fast pyrolysis. *Applied Catalysis A: General*, v. 529, p. 68-78, 2017.
- [26]. GARCÍA, J. R. et al. Catalytic cracking of bio-oils improved by the formation of mesopores by means of Y zeolite desilication. *Applied Catalysis A: General*, v. 503, p. 1-8, 2015.
- [27]. BONILLA, A.; BAUDOUIN, D.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Desilication of ferrierite zeolite for porosity generation and improved effectiveness in polyethylene pyrolysis. *Journal of Catalysis*, v. 265, n. 2, p.170-180, 2009.
- [28]. FERNANDEZ, S.; OSTRAT, M.L.; ZHANG, K. *AIChE Journal*, v. 66, p. 16943-16960, 2020.
- [29]. TAO, Y.; KANO, H.; KANDERO, K. Developments and structures of mesopores in alkaline-treated ZSM-5 zeolites. *Adsorption*, v.12, n5-6, p. 309-316, 1 set. 2006.
- [30]. GIANNETTO, G. *Zeólitas características, propiedades y aplicaciones industriales, innovación tecnológica*. Caracas, 1990.
- [31]. SUN, J. et al. The ITQ-37 mesoporous chiral Zeolite. *Nature*, v. 458, n. 7242, p. 1154, 1157, 2009.
- [32]. CORMA, A. State of the art and future challenges of zeolites as catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 216, p. 298, 2003.
- [33]. GRECCO, S.T.F.; RANGEL, M.C.; URQUIETA GONZALEZ, E.A. *Zeólitas hierarquicamente estruturadas*. *Química Nova*, v. 36, p. 131, 2013.
- [34]. HILDEBRANDO, E.A. Synthesis and characterization of zeolite NaP using kaolin waste as a source of silicon and aluminum. *Materials Research*, v. 17, p. 174, 2014.
- [35]. BRECK, D.W. *Zeolitic Molecular Sieves*. New York: Wiley, 1974.
- [36]. CORMA, A. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. *Chemical Reviews*, v. 97, p. 2373, 1997.
- [37]. BARBOSA, C.D.A.S.; GARCIA, C.A.B.; ANDRADE, A.C.S.; PEDROSA, A.M.G.; VASCONCELOS, D.F.; SOUZA, D.N. Caracterização da zeolita NH₄-Y e sua utilização na adsorção de bário de soluções sintéticas multielementares de água Produzida. *Scientia Plena*, 2011.
- [38]. GARCIA, G.; CARDENAS, E.; CABRERA, S.; HEDLUND, J.; MOUZON, J. Synthesis of zeolite Y from diatomite as silica source. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 219, p. 29, 2016.

- [39]. BORTOLATTO, L.B.; SANTA, R.A.A.B.; MOREIRA, J.C.; MACHADO, D.B.; MARTINS, M.A.P.M.; FIORI, M.A.; KUHNEN, N.C.; RIELLA, H.G. Synthesis and characterization of Y zeolites from alternative silicon and aluminium sources. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 248, p. 214, 2017.
- [40]. GARSHASBI, V.; JAHANGIRI, M.; ANBIA, M. Equilibrium CO₂ adsorption on zeolite 13X prepared from natural clays. *Applied Surface Science*, v. 393, p. 225, 2017.
- [41]. DAVIS, M.E.; LOBO, R.F. Zeolite and molecular-sieve synthesis. *Chemistry of Materials*, v. 4, p. 756, 1992.
- [42]. WEITKAMP, J. *Solid State Ionics*, 2000. 131, 175.
- [43]. INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION (IZA). Disponível em: <http://www.iza-online.org>. Acesso em: 11 de janeiro 2024.
- [44]. XU, R.; PANG, W.; YU, J.; HUO, Q.; CHEN, J. *Chemistry of zeolite and related porous materials*. Wiley - Interscience: Weinheim, 2007.
- [45]. LUNA, F.J.; SCHUCHARDT, U. *Química Nova*. 2001, v. 24, n. 6, p. 885.
- [46]. LUZ, A.B. *Zeolitas: propriedades e usos industriais*. Rio de Janeiro, CETEM/CNPq, 1995.
- [47]. HAY, R.L.; SHEPPARD, R.A. Occurrence of zeolites in sedimentary rocks: an overview. In: BISH, D.L.; MING, D.W. (Ed.). *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 45: 217- 234. 2001.
- [48]. BARRER, R.M. *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*. London, Academic Press, 360 p. 1982.
- [49]. ADAMS, D.M. *Inorganic Solids*. John Wiley & Sons, New York, 1974.
- [50]. BRAGA, A.A.C.; MORGON, N.H. *Quím. Nova*, 30, 178, 2007.
- [51]. DREAMSTIME, P. Stock Photo of Mesolite Zeolite Stones and Zeolite Powder on Black Background. Disponível em: <Hppt://pt.dreamstime.com/foto-de-stock-pedras-domesolite-do-zeolite-e-p%C3%B3-crus-do-zeolite-no-backgro-preto-image97971018>. Acessado em Junho de 2023.
- [52]. BAERLOCHER, C.; MEIER, W.M.; OLSON, D.H. *Atlas of Zeolite Framework Types*, 5^a ed., Elsevier, Amsterdam, 2001.
- [53]. MOTA, C.J.A. *Quím. Nova*, 18, 2022, 1995.
- [54]. XU, R.; PANG, W.; YU, J.; HUO, Q.; CHEN, J. *Chemistry of zeolites and related porous materials: Synthesis and structure*. John Wiley & Sons, Hoboken, 2007.
- [55]. ČEJKA, J.; CORMA, A.; ZONES, S. *Zeolites and catalysis: Synthesis, characterization and applications*. Wiley VCH, Weinheim, 2010.
- [56]. MARTINS, L.; CARDOSO, D. *Quím. Nova*, 29, 358, 2006.

- [57]. HEANEY, P.J.; PREWITT, C.T.; GIBBS, G.E. *Silica, Physical Behavior, Geochemistry and Materials Applications*. Book Crafters, Inc., Washington, D.C., 1994.
- [58]. GUISET, M.; GILSON, J. *Zeolites for Cleaner Technologies: Catalytic Science Series V.3*. Imperial College Press, Londres, 2002.
- [59]. BRAGA, A.A.C.; MORGON, N.H. *Quím. Nova*, 30, 178, 2007.
- [60]. CORMA, A. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. *Chemical Reviews*, v. 97, p. 2373, 1997.
- [61]. MILTON, R. M. Drying of natural gas by adsorption, US Patente 3024867, 1962.
- [62]. CHO, S-H; HAN, S-S; KIM, J-N; CHUE, K-T; YANG, J-II; BEUM, H-T. Adsorption separation and purification apparatus and process for high purity isobutane production, US Patente 6022398, 2000.
- [63]. RABO, J. A.; FRANCIS, J. N.; ANGELL, C. L. Selective adsorption of carbon monoxide from gas streams, US Patente 4019879A, 1977.
- [64]. ZANIN, E.; SCAPINELLO, J.; OLIVEIRA, M.; RAMBO, C. L.; FRANSCESCON, F.; FREITAS, L.; MELLO, J. M. M.; FIORI, M. A.; OLIVEIRA, J. V.; MAGRO, J. D. *Process Safety and Environmental Protection*, 105, 1940, 2017.
- [65]. CHU, W.; LI, X.; ZHU, X.; XIE, S.; GUO, C.; LIU, S.; CHEN, F.; XU, L. *Microporous and Mesoporous Materials*, 240, 1890, 2017.
- [66]. HOU, X.; QIU, Y.; ZHANG, X.; LIU, G. *Chemical Engineering Journal*, 307, 372, 2017.
- [67]. FU, T.; CHANG, J.; SHAO, J.; ZHONG, L. *Journal of Energy Chemistry*, In Press, Corrected Proof, 2016.
- [68]. GIOFFRE, A. J.; BEHAN, A. S. Zeolite-containing detergent compositions and process for preparing same, Patente EP 0087035 B1, 1985.
- [69]. LUZ, A, B. *Zeólitas: propriedades e usos industriais. Série Tecnologia Mineral. Rio de Janeiro-RJ: Série Tecnologia Mineral, CETEM, v.68, 1995. 35p.*
- [70]. BRAGA, A, A. C.; MORGON, N. H. *Descrição Estruturais Cristalinas de Zeólitos. Química Nova*, v.30, n.1, p. 178-188, 2007.
- [71]. AGUIAR, M.R.M.P. DE; NOVAES, A.C.; GUARINO, A.W.S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Química Nova*, 25, 6b, 1145-1154, 2002.
- [72]. VALDÉS, M.G.; PÉREZ-CORDOVES, A.I.; DÍAZ-GARCÍA, M.E. Zeolites and zeolite-based materials in analytical chemistry. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 25, 1, 24–30, 2006.
- [73]. GIANINETTO, G. *Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales. Editorial Innovación Tecnológica, Caracas, 1990.*

- [74]. SMART, L.E.; MOORE, E. *A Solid State Chemistry: An Introduction*. 3^a Ed., Taylor & Francis Group, Londres, 2005.
- [75]. CORMA, A. *Chem. Rev.*, 95, 559, 1995.
- [76]. SZOSTAK, R. *Molecular Sieves*. 2^a Ed., Blackie Academic & Professional, Atlanta, 1998.
- [77]. GUISET, M.; RIBEIRO, F.R. *Zeolitos: Um Nanomundo ao Serviço da Catálise*. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2004.
- [78]. BHERING, D.L.; RAMÍREZ-SOLÍS, A.; MOTA, C.J.A. *J. Phys. Chem. B*, 107, 4342, 2003.
- [79]. RIBEIRO, F.R.; ALVAREZ, F.; HENRIQUES, C.; LEMOS, F.; LOPES, J.M.; RIBEIRO, M.F. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 96, 245, 1995.
- [80]. [Hppt://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.2c00668](https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.2c00668), acessado em junho de 2023.
- [81]. WADLINGER, R.L.; KERR, G.T.; ROSINSKI, E.J. US Pat. 3.308.069, 1967.
- [82]. CABRAL, R.P.B. *Síntese e Avaliação de NiMo/Beta e NiMo/SAPO-5 no hidrocrackeamento do cumeno com piridina*. 2008. 247f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Programa e Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB, 2008.
- [83]. SMITH, K.; EL-HITI, G.A. Use of zeolites for greener and more para-selective electrophilic aromatic substitution reactions. *Green chemistry*, 13(7), 1579–1608, 2011.
- [84]. NEWSAM, J.M.; TREACY, M.M.J.; KOETSIER, W.T.; DE GRUYTER, C.B. Structural characterization of zeolite beta. *Proceedings of the Royal society of London. A. mathematical and physical sciences*, 420(1859), 375–405, 1988.
- [85]. TONG, M.; ZHANG, D.; ZHU, L.; XU, J.; DENG, F.; XU, R.; YAN, W. *CriystEngComm*, 18, 1782, 2016.
- [86]. CORMA, A.; NAVARRO, M.T.; REY, F.; RIUS, J.; VALENCIA, S. Pure polymorph c of zeolite beta synthesized by using framework isomorphous substitution as a structure-directing mechanism. *Angewandte Chemie International Edition*, 40(12), 2277–2280, 2001.
- [87]. BÁRCIA, P.S.; SILVA, J.A.C.; RODRIGUES, A.E. Adsorption equilibrium and kinetics of branched hexane isomers in pellets of beta zeolite. *Microporous and Mesoporous materials*, 79(1-3), 145–16, 2005.
- [88]. COSTA, A.A.; BRAGA, P.R.S.; MACEDO, J.L.; DIAS, J.A.; DIAS, S.C.L. *Microporous and Mesoporous Materials*, 147, 142-148, 2012.
- [89]. HUNYADI, D.; SAJO, I.; SZILAGYI, I.M. *J. Therm Anal Calorim*, 116:329–337, 2014.
- [90]. LI, M.; WERNER, YOU, J. Cracking behavior of tungsten armor under ELMlike thermal shock loads: A computational study. *Nuclear Materials and Energy*, v.2, p.1–11, Mar.

2015.

[91]. PARK, Y., et al. Esterification of used vegetable oils using the heterogeneous WO₃/ZrO₂ catalyst for production of biodiesel. *Bioresource Technology*, Essex, v.101, n.17, p.59-61, Sept. 2010.

[92]. XIE, W.; YANG, D. Transesterification of soybean oil over WO₃ supported on AlPO₄ as a solid acid catalyst. *Bioresource Technology*, Essex, v.119, p.60-65, Sept. 2012.

[93]. SOULTANIDIS, N. et al. Relating n-Pentane Isomerization Activity to the Tungsten Surface Density of WO_x/ZrO₂. *Journal of the American Chemical Society*, v. 132, n.38, p.13462–13471, Sep. 2010.

[94]. CIFUENTES, S. C.; MONGE, M. A.; PÉREZ, P. On the oxidation mechanism of pure tungsten in the temperature range 600-800°C. *Corrosion Science*, v.57, p.114-121, Apr. 2012.

[95]. MACHT, J., et al. Support effects on Brønsted acid site densities and alcohol dehydration turnover rates on tungsten oxide domains. *Journal of Catalysis*, New York, v.227, n.2, p.479-491, Oct. 2004.

[96]. CAN, F.; COURTOIS, X.; DUPREZ, D. Tungsten-Based Catalyst for Environmental Applications, Catalyst: MPDI, 2021.

[97]. BUSCA, G. *Chem.Rev.*2007, 107, 5366.

[98]. WACHS, I.E.; KIM, T.; ROSS, E.L. *Catal. Today* 2006, 116, 162.

[99]. LÓPEZ, D.E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D.A.; GOODWIN, J.G. *Catal.*2007, 247, 43.

[100]. RODRIGUES, J.A.R. Do engenho à biorrefinaria. A usina de açúcar como empreendimento industrial para a geração de produtos bioquímicos e biocombustíveis, *Quim. Nova*, 34(7), 1242, 2011.

[101]. CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS. Química verde no Brasil: 2010-2030. Ed. Corporate Financial Center, 2010. Acesso em: 10 de janeiro 2024.

[102]. DCR. Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis, nº 54, 2012.

[103]. FAN, D.; DAI, D.J.; WU, H.S. Ethylene Formation by Catalytic Dehydration of Ethanol with Industrial Considerations. *Materials*, 6, 101, 2013.

[104]. RODRIGUES, J.A.R. Do engenho à biorrefinaria. A usina de açúcar como empreendimento industrial para a geração de produtos bioquímicos e biocombustíveis. *Quim. Nova*, 34(7), 1242, 2011.

[105]. MÜLLER, J.M.; MESQUITA, G.C.; FRANCO, S.M.; BORGES, L.D.; MACEDO, J.L.; DIAS, J.A.; DIAS, S.C.L. Solid-state desalumination of zeolites for use as catalysts in alcohol dehydration. *Microporous and Mesoporous Materials*, 204:50–57, 2015.

[106]. ZHANG, M.; YU, Y. Dehydration of ethanol to ethylene. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(28):9505–9514, 2013.

- [107]. FAN, D.; DAI, D.J.; WU, H.S. Ethylene formation by catalytic dehydration of ethanol with industrial considerations. *Materials*, 6(1):101–115, 2013.
- [108]. CHEN, Y.; WU, Y.; TAO, L.; DAI, B.; YANG, M.; CHEN, Z.; ZHU, X. *J. Ind. Eng. Chem.*, 16, 717-722, 2010.
- [109]. TAKAHARA, I.; SAITO, M.; INABA, M.; MURATA, K. *Catal. Lett.*, 105, 249-252, 2005.
- [110]. MATACHOWSKI, L.; ZIMOWSKA, M.; MUCHA, D.; MACHEJ, T. *Appl. Catal. B: Environ.* 123, 448-456, 2012.
- [111]. CHEN, G.; LI, S.; JIAO, F.; YUAN, Q. *Catal. Today*, 125, 111-119, 2007.
- [112]. LOPES, C.H.; GABRIEL, A.V.M.D.; BORGES, M.T.M.R. *Produção de etanol a partir da cana de açúcar*. UFSCAR, São Carlos, 2011.
- [113]. MEIRELLES, A.J.A.; WEISS, S.; HERFURTH, H. Ethanol Dehydration by Extractive Distillation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 53(2), 181-188, 1992.
- [114]. SERMATEC–ETANOL. Sertãozinho–SP. Disponível em http://media.sermatec.com.br/uploads/produtos_arquivo/1_catalogo_sermateczanini_etanol_6.pdf. Acesso em: 11/01/2024.
- [115]. SILVA, A.P.V.; ALENCAR, S. *Desidratação de álcool por peneira molecular*. Maceió, 2012.
- [116]. YUE, Y.; GUO, X.; LIU, T.; LIU, H.; WANG, T.; YUAN, P.; ZHU, H.; BAI, Z.; BAO, X. Template free synthesis of hierarchical porous zeolite beta with natural kaolin clay as alumina source. *Microporous and Mesoporous Materials*, 293:109772, 2020.
- [117]. XIONG, G.; YANG, H.; LIU, L.; LIU, J. Post-synthesis of Sn-beta zeolite by aerosol method. *RSC Advances*, 13(7):4835–4842, 2023.
- [118]. TREACY, M.M.J.; HIGGINS, J.B. *Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites fifth (5th) revised edition*. Elsevier, 2007.
- [119]. CAMBLOR, M.A.; CORMA, A.; VALENCIA, S. Characterization of nanocrystalline zeolite beta. *Microporous and Mesoporous Materials*, 25(1-3):59–74, 1998.
- [120]. SILVA, Gelson T.s.t. da et al. Acidic surface niobium pentoxide is catalytic active for CO₂ photoreduction. *Applied Catalysis B: Environmental*, [s.l.], v. 242, p.349-357, mar. 2019.
- [121]. VERBOEKEND, D.; CAICEDO-REALPE, R.; BONILLA, A.; SANTIAGO, M.; PEREZ-RAMIREZ, J. Properties and functions of hierarchical ferrierite zeolites obtained by sequential post-synthesis treatment. *Chemistry of Materials*, 22(16): 4679-4689, 2010.
- [122]. ANTONIOU, M.K.; DIAMANTI, E.K.; ENOTIADIS, A.; POLICICCHIO, A.; DIMOS, K.; CIUCHI, F.; MACCALLINI, E.; GOURNIS, D.; AGOSTINO, R.G. Methane storage in zeolite-like carbon materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 188:16–22, 2014

[123]. SHESTAKOVA, P.; MARTINEAU, C.; MAVRODINOVA, V.; POPOVA, M. Solid state NMR characterization of zeolite beta based drug formulations containing Ag and sulfadiazine. RSC Advances, 5(100):81957–81964, 2015.

[124]. ZHAO, Z.; XU, S.; HU, M.Y.; BAO, X.; PEDEN, C.H.F.; HU, J. 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.

[125]. VALADARES, D.S.; CLEMENTE, M.C.H.; DE FREITAS, E.F.; MARTINS, G.A.V.; DIAS, J.A.; DIAS, S.C.L. Niobium on BEA dealuminated zeolite for high selectivity dehydration reactions of ethanol and xylose into diethyl ether and furfural. Nanomaterials, 10(7):1269, 2020

[126]. HARTANTO, D.; YUAN, L.S.; SARI, S.M.; SUGIARSO, D.; MURWARNI, I.K.; ERSAM, T.; PRASETYOKO, D.; NUR, H. The use of the combination of FTIR, pyridine adsorption, ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR to determine the Brønsted and Lewis acidic sites. Jurnal Teknologi, 78(6), 2016.

APÊNDICE A – REAÇÃO DE DESIDRATAÇÃO

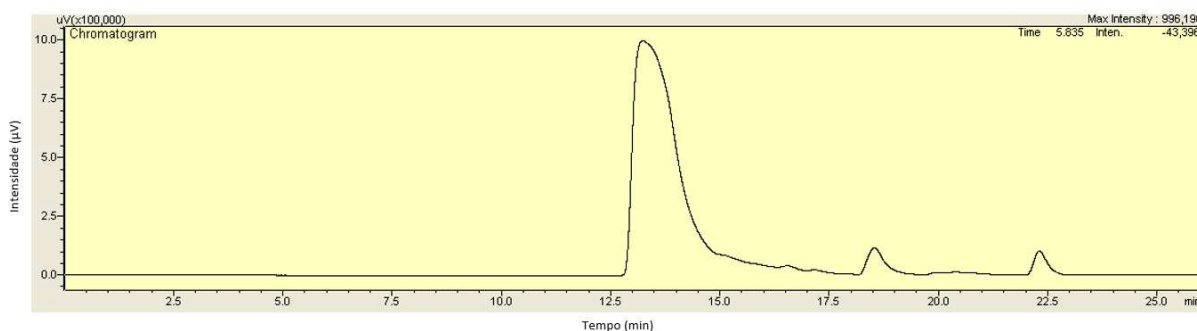


Figura A.1: HBEA, 300 °C, Pulso 1.

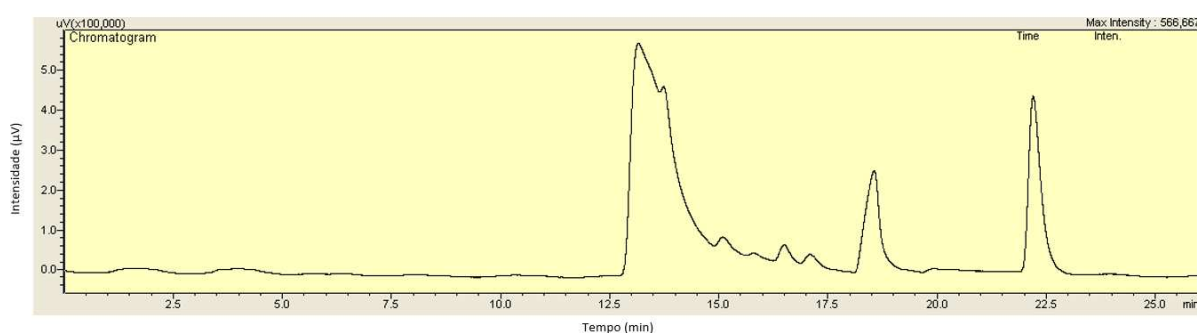


Figura A.2: HBEA, 300 °C, Pulso 50.

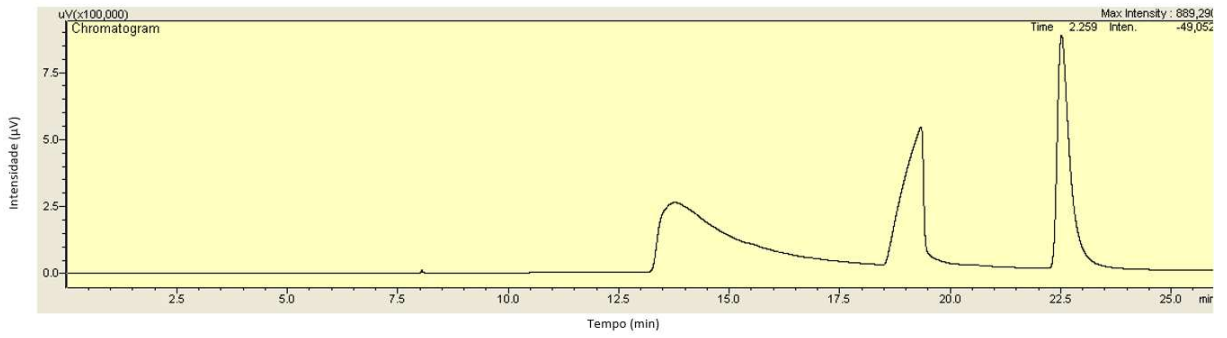


Figura A.3: HBEA TRATADA, 300 °C, Pulso 1.

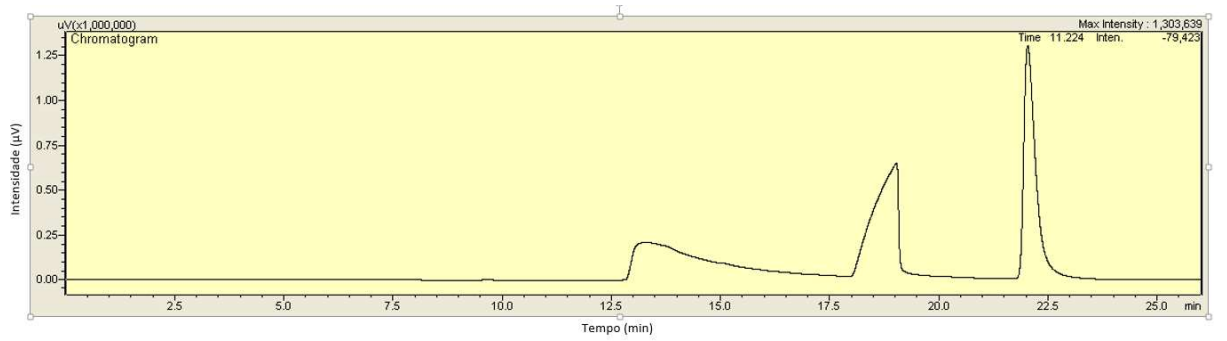


Figura A.4: HBEA TRATADA, 300 °C, Pulso 50.

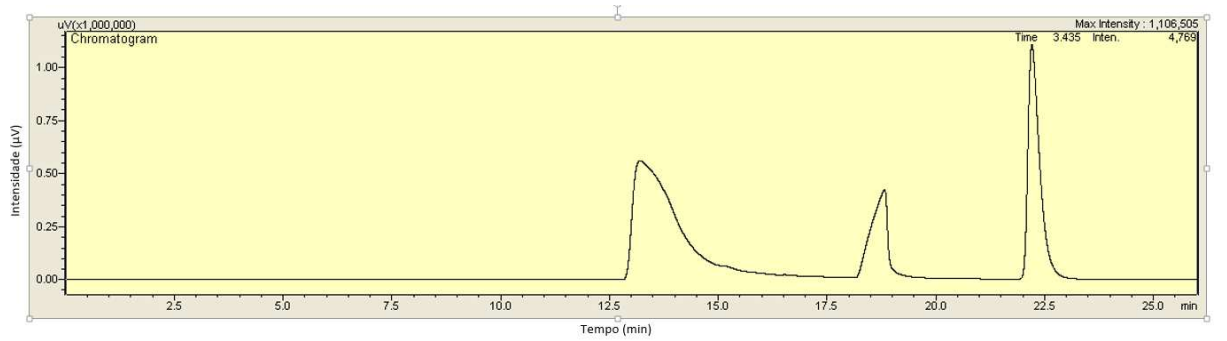


Figura A.5: BT-W5%, 300 °C, Pulso 1.

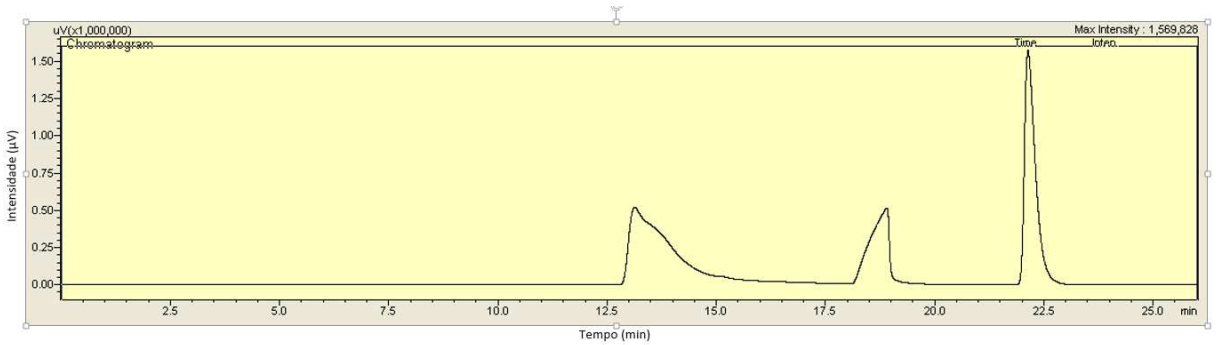


Figura A.6: BT-W5%, 300 °C, Pulso 50.

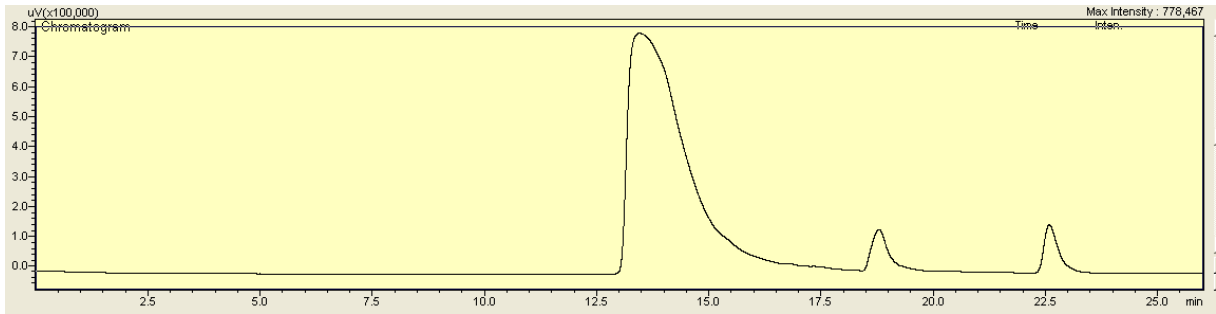


Figura A.7: BT-W10%, 300 °C, Pulso 1.

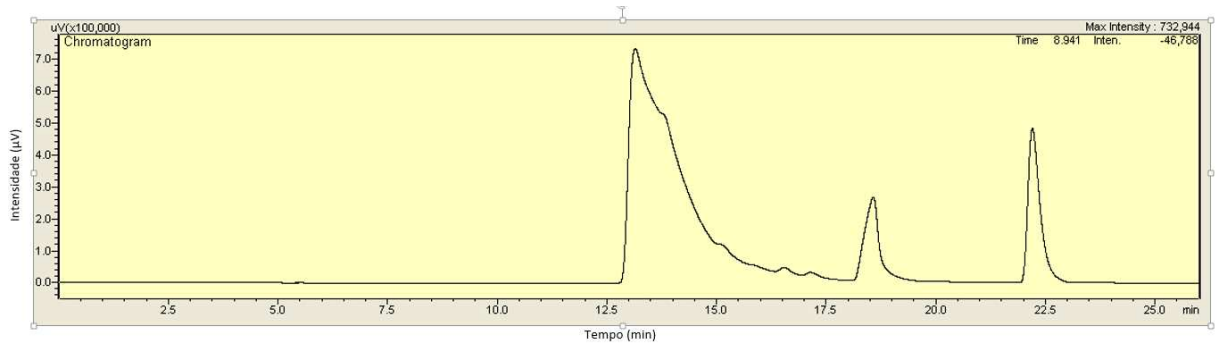


Figura A.8: BT-W10%, 300 °C, Pulso 50.

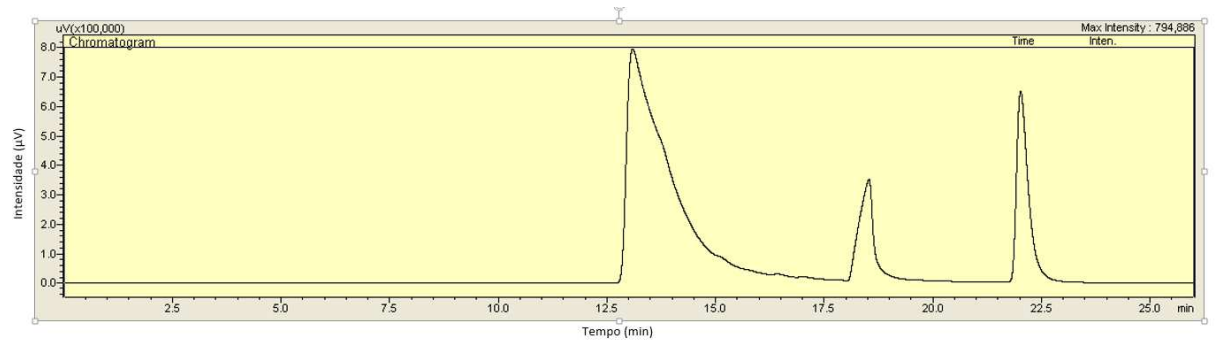


Figura A.9: BT-W15%, 300 °C, Pulso 1.

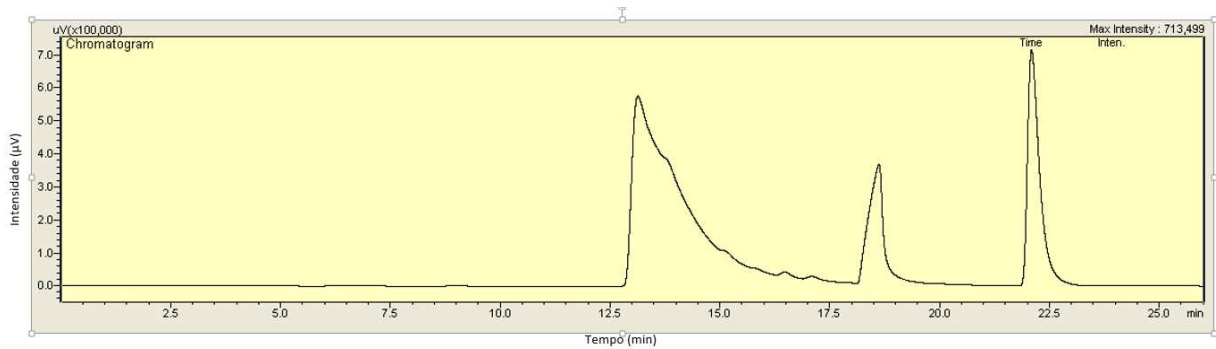


Figura A.10: BT-W15%, 300 °C, Pulso 50.

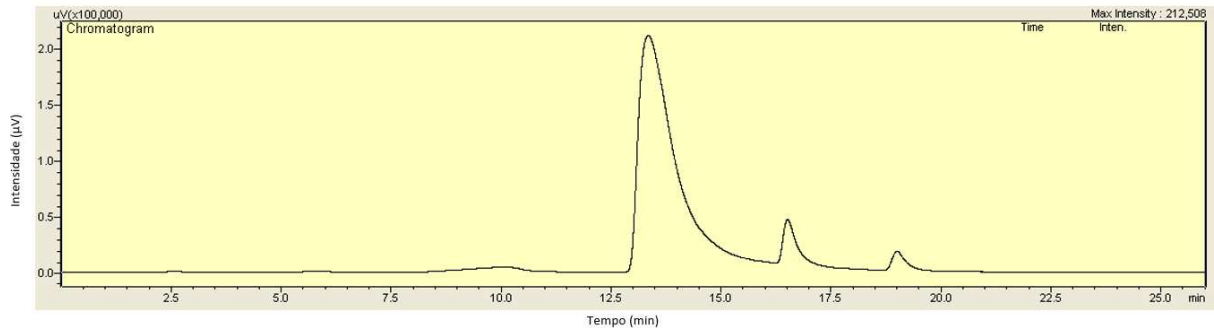


Figura A.11: BT-W20%, 300 °C, Pulso 1.

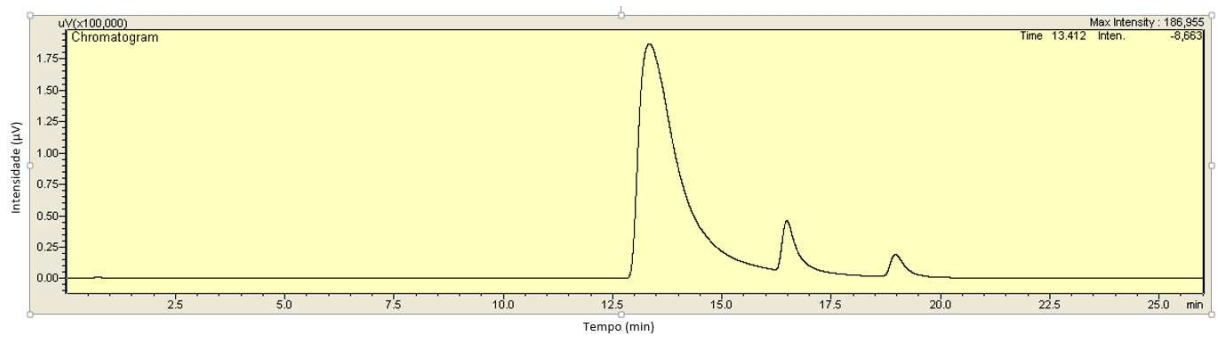


Figura A.12: BT-W20%, 300 °C, Pulso 50.

APÊNDICE B – ISOTERMAS DOS CATALISADORES

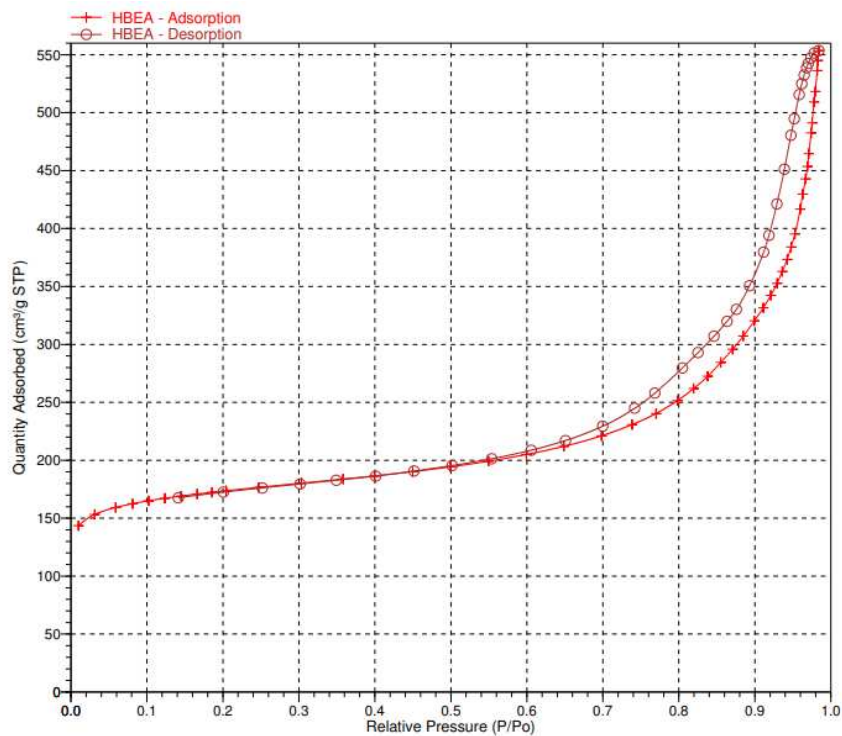


Figura B.1: isotermas de adsorção (l) e dessorção (o) de nitrogênio 77K - HBEA.

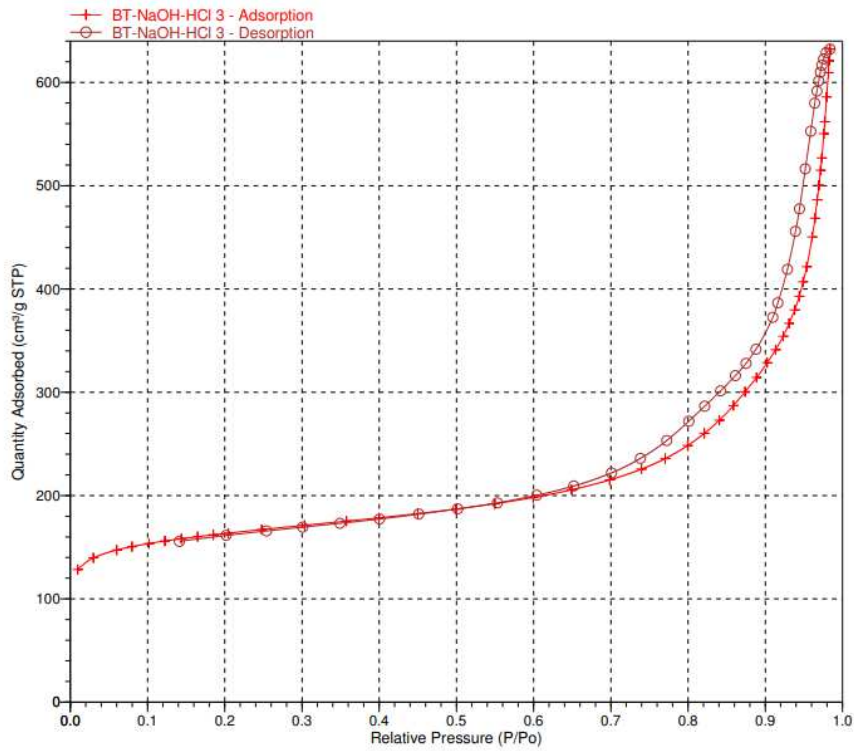


Figura B.2: isotermas de adsorção (l) e dessorção (o) de nitrogênio 77K – HBEA TRATADA.

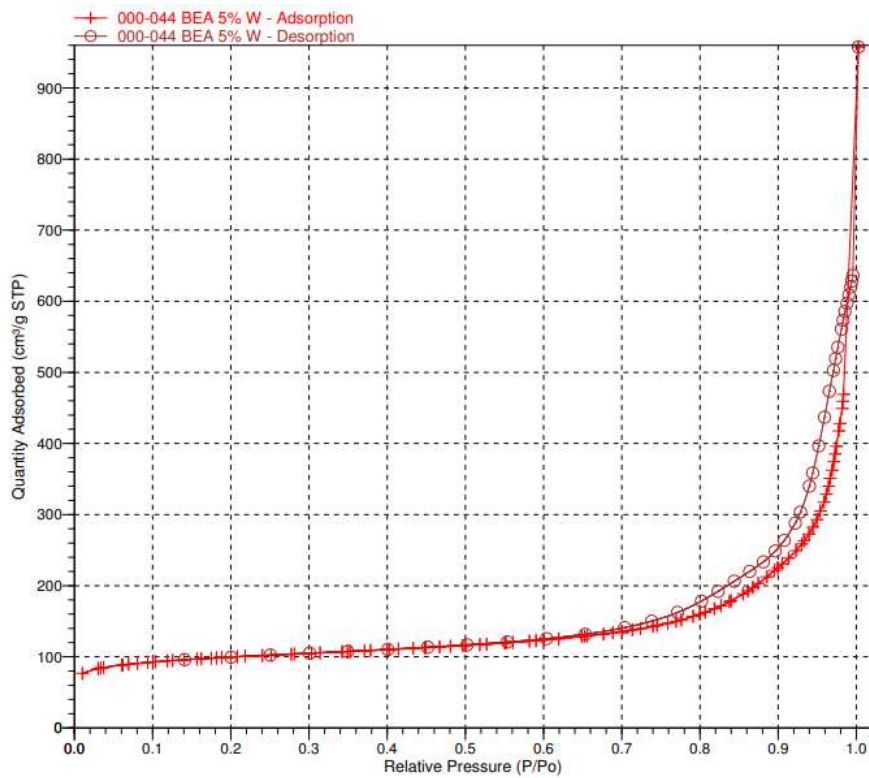


Figura B.3: isotermas de adsorção (l) e dessorção (o) de nitrogênio 77K – BEA 5% W.

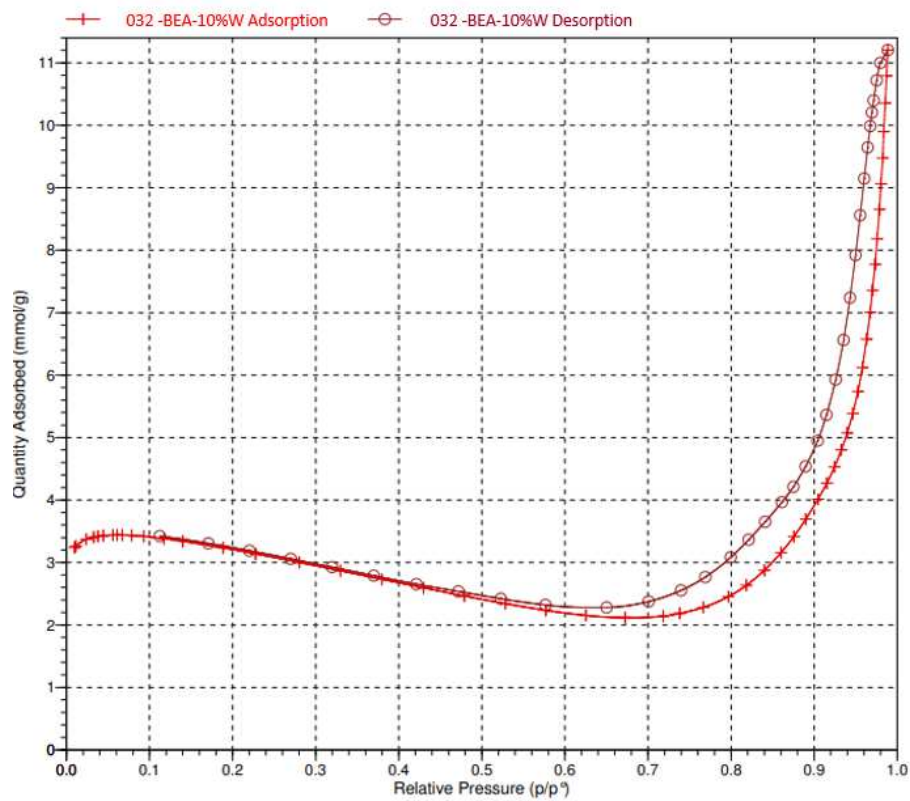


Figura B.4: isotermas de adsorção (l) e dessorção (o) de nitrogênio 77K – BEA 10% W.

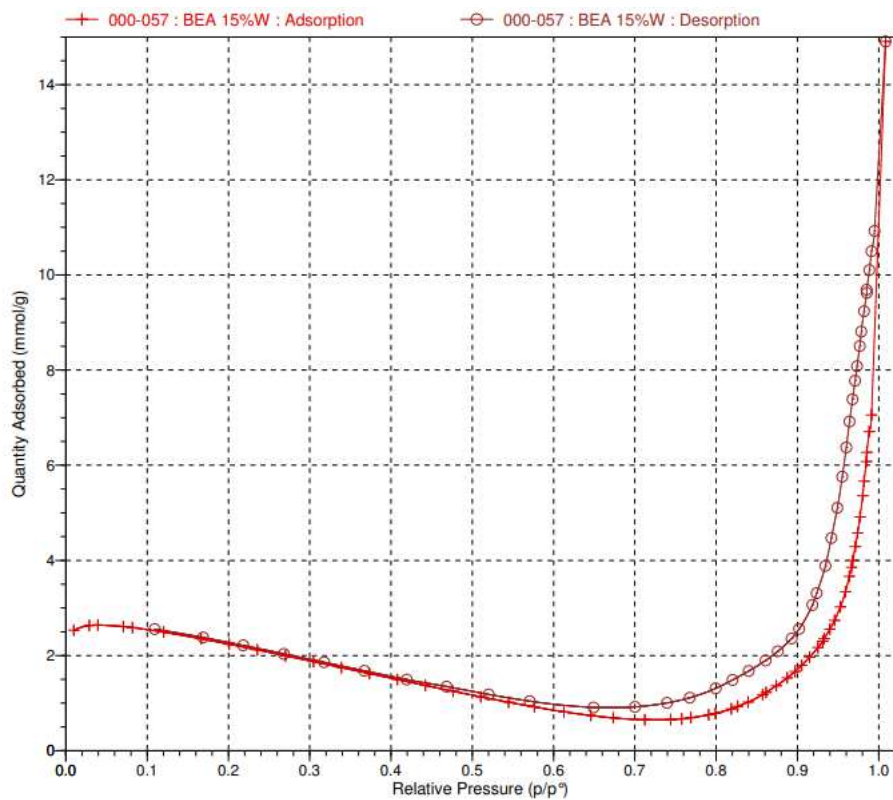


Figura B.5: isotermas de adsorção (l) e dessorção (o) de nitrogênio 77K – BEA 15% W.

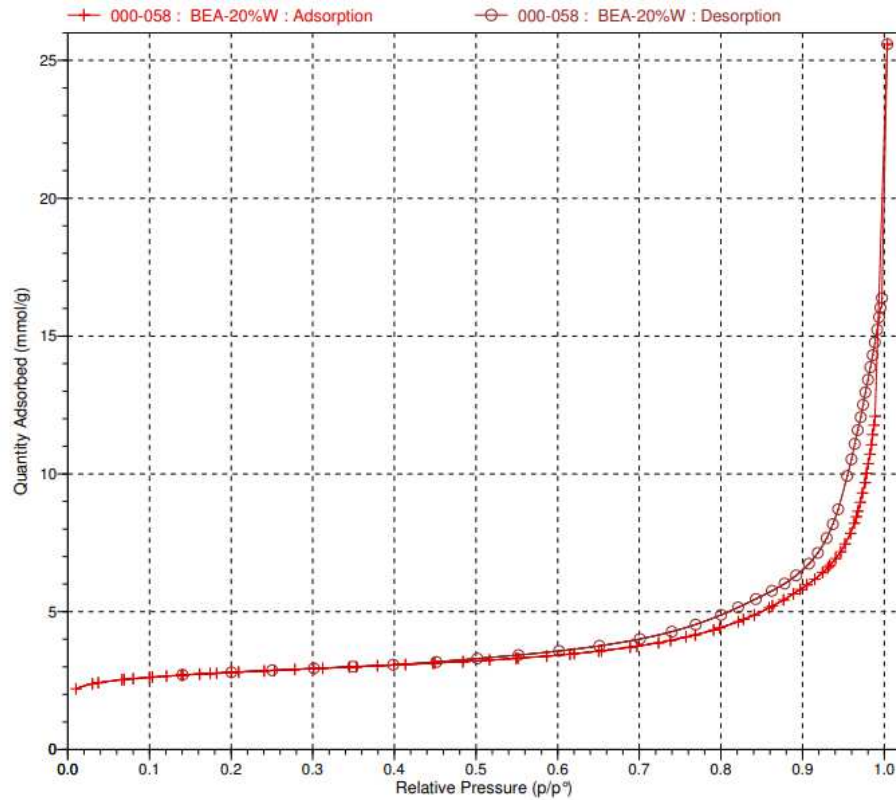


Figura B.6: isotermas de adsorção (l) e dessorção (o) de nitrogênio 77K – BEA 20% W.

APÊNDICE C – ESPECTROS DECONVOLUÍDOS – ^{29}Si RMN-MAS

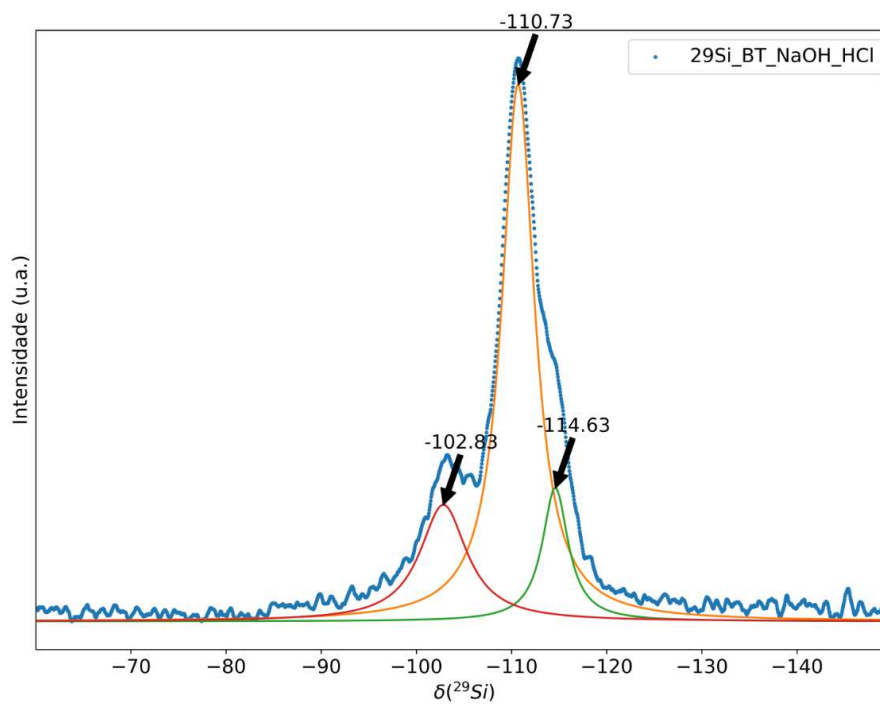


Figura C.1: RMN-MAS deconvoluido – ^{29}Si – HBEA TRATADA.

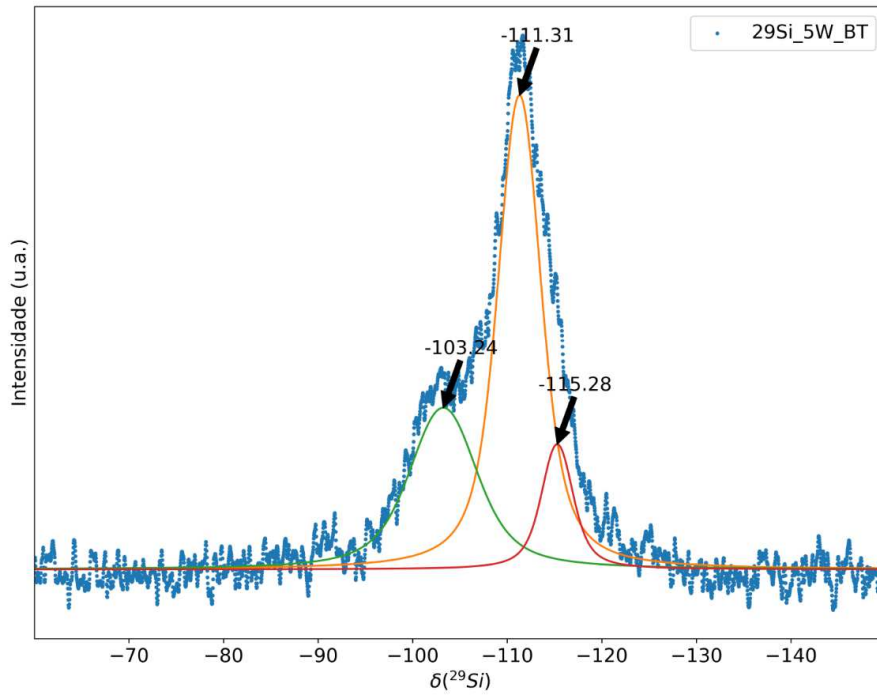


Figura C.2: RMN-MAS deconvoluido – ^{29}Si – BEA 5% W.

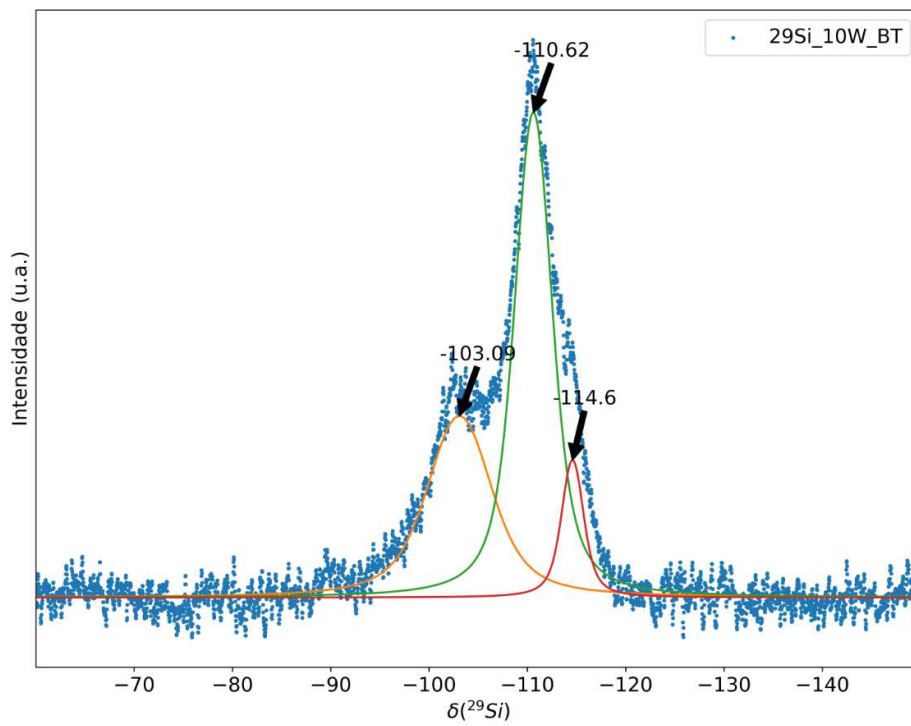


Figura C.3: RMN-MAS deconvoluido – ^{29}Si – BEA 10% W.

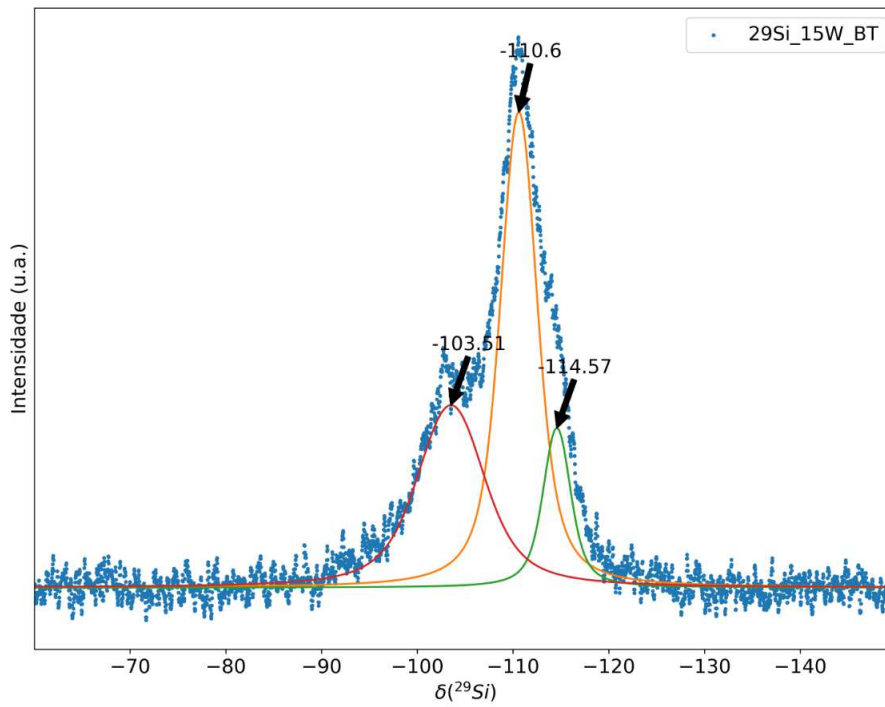


Figura C.4: RMN-MAS deconvoluido – ^{29}Si – BEA 15% W.

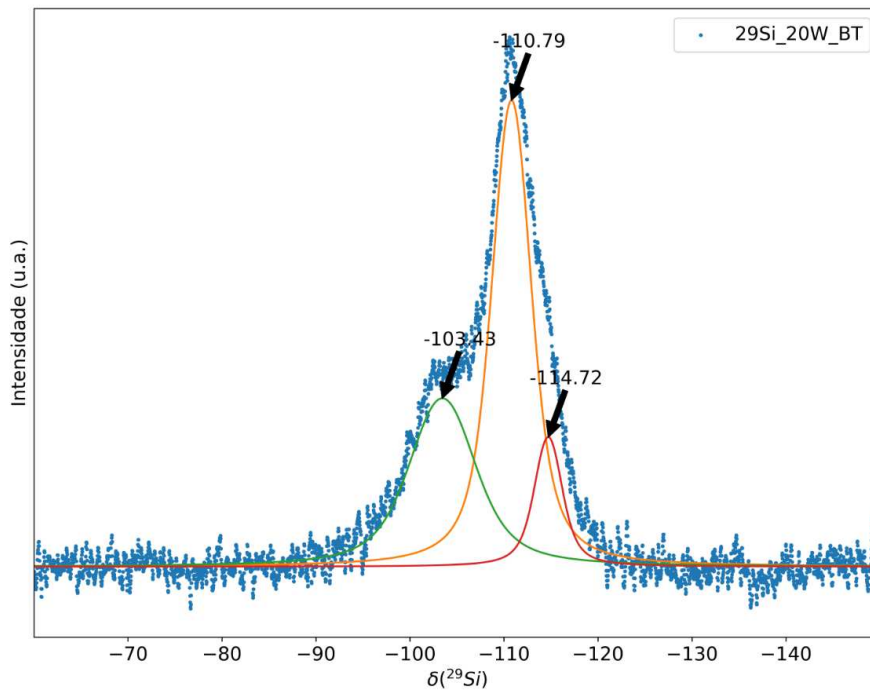


Figura C.5: RMN-MAS deconvoluido – ^{29}Si – BEA 20% W.