

LUCIANA DINIZ BORGES

**PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE
CATALÍTICA DE ZEÓLITAS Y DESALUMINIZADAS:
INVESTIGAÇÃO DAS INTERAÇÕES FLUIDO-SÓLIDO**

Orientador: Prof. Dr. Julio Lemos de Macedo

**BRASÍLIA - DF
2011**



UnB - Universidade de Brasília
Instituto de Química - Laboratório de Catálise



PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE CATALÍTICA DE ZEÓLITAS Y DESALUMINIZADAS: INVESTIGAÇÃO DAS INTERAÇÕES FLUIDO-SÓLIDO

Luciana Diniz Borges

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

Orientador: Prof. Dr. Julio Lemos de Macedo

Brasília - DF

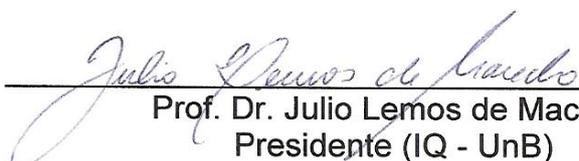
2011



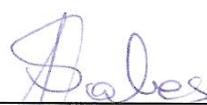
Universidade de Brasília – Instituto de Química

COMUNICADO

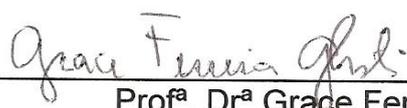
Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado da aluna **Luciana Diniz Borges**, intitulada **Preparação, Caracterização e Atividade Catalítica de Zeólitas Y Desaluminizadas: Investigação das Interações Fluido-Sólido**, apresentada no Instituto de Química da Universidade de Brasília em 07 de fevereiro de 2011.



Prof. Dr. Julio Lemos de Macedo
Presidente (IQ - UnB)



Prof.^a. Dr.^a. Maria José Araújo Sales
Membro Titular (IQ - UnB)



Prof.^a. Dr.^a Grace Ferreira Ghesti
Membro Titular (FGA – UnB)

Brasília, 07 de fevereiro de 2011.

*Ao meu marido, Luiz Affonso Pivato
Neto, pelo amor incondicional, pelos
auxílios, compreensão e por estar
sempre ao meu lado.*

"O princípio da sabedoria não é a resposta, mas a dúvida e a crítica."

Will Durant

Agradecimentos

A Deus, em primeiro lugar, agradeço por poder finalizar mais esta etapa, mais este sonho, e pelas oportunidades de estudo.

Em especial, agradeço ao meu orientador, Julio Lemos de Macedo, pela incansável dedicação, pela infinidade de auxílios prestados tão pacientemente e pelos valiosos ensinamentos fornecidos dia a dia. Sem ele, com certeza esse trabalho não seria o mesmo.

Um obrigado muito especial também para os professores Sílvia Dias e José Dias pela imensa contribuição em minha formação científica. Obrigada por estarem sempre dispostos a ajudar e a ensinar. A todos os colegas do Laboratório de Catálise, muitíssimo obrigada pelas contribuições, pelos momentos de descontração e inúmeros conhecimentos compartilhados.

Agradeço incansavelmente a toda minha família por, mesmo com a distância, sempre me apoiar e me amar. À minha mãe, obrigada pelo exemplo de ternura e de mulher. Ao meu marido Luiz, companheiro e melhor amigo, obrigada, por tudo, sempre. Até mesmo os intermináveis cálculos Cal-Ad ele me ajudou a fazer! Aos amigos, obrigada pelo apoio, pelo carinho e por saber que sempre posso contar com vocês.

Esse trabalho recebeu auxílio financeiro da CAPES (bolsa de mestrado), CNPq, UnB/IQ, Finatec, Finep-CTPetro, Finep-CTInfra e FAPDF/SDCT/CNPq.

Luciana,

dezembro 2010.

Resumo

A zeólita Y (CBV 300, Zeolyst International) foi desaluminizada no estado sólido em diversas razões Si/Al (5, 10, 15 e 20%), utilizando o complexo $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ como agente desaluminizante. Os materiais foram tratados a temperaturas entre 80 e 200 °C, a fim de se investigar a melhor temperatura de reação na qual as amostras preparadas apresentariam maior cristalinidade e maior acidez. Os sólidos obtidos foram caracterizados pelas técnicas de DRX, FT-IR, análise elementar (CHN), TG/DTG, MAS RMN de ^{27}Al e ^{29}Si e FRX/EDX, sendo também submetidos aos experimentos de calorimetria, adsorção gasosa de piridina e adsorção líquida de piridina, 2,6-lutidina e 2,6-di-terc-butilpiridina. Resultados de DRX indicaram que temperaturas baixas (80 e 100 °C) e proporções de desaluminização menores (5 e 10%) mantêm a cristalinidade da zeólita acima de 80%. Cálculos do parâmetro de cela (a_0) e razão Si/Al confirmaram a desaluminização, mas resultados obtidos por FRX indicaram valores de razão Si/Al superiores àqueles calculados pela estequiometria da reação. O estudo da acidez dos materiais mostrou a presença de dois sítios ácidos de Brønsted de diferentes forças, sítios de ligação hidrogênio e, inclusive, sítios de Lewis advindos de espécies EFAI e gerados por lixiviação ácida, o que corroborou com os altos valores de razão Si/Al encontrados por FRX. O experimento de calorimetria possibilitou a quantificação do calor liberado nos sítios da zeólita e as entalpias encontradas apresentaram, em alguns casos, valores mais altos que a zeólita Y de partida. Os dados de Cal-Ad também forneceram um possível mecanismo de desaluminização, onde os alumínio dos sítios mais fracos são preferencialmente removidos da estrutura. A não neutralização do pH na etapa de lavagem com água quente tornou o controle da reação mais complexo e possibilitou a formação de espécies de alumínio e silício fluoradas, verificadas por FT-IR e RMN no estado sólido de ^{29}Si . Espécies EFAI e EFSi, ao contrário do que é reportado na literatura, não afetaram significativamente a cristalinidade dos materiais e não impediram que a atividade dos sólidos desaluminizados aumentasse consideravelmente em relação à zeólita Y pura durante o teste catalítico realizado (reação de esterificação do ácido acético com etanol). Além disso, como a substituição do Al por Si aumenta a hidrofobicidade da zeólita, os catalisadores modificados mantiveram mais os valores de conversão no segundo ciclo reacional. Gráficos de contorno foram gerados correlacionando dados de cristalinidade, grau de desaluminização, temperatura e TOF. A análise mostrou que uma maior eficiência catalítica dos materiais na reação de esterificação ocorreria ao se retirar até 20% de alumínio da zeólita Y, com desaluminização feita entre 80 e 85 °C de forma que o sólido apresentasse um grau de cristalinidade de até 70%. Isso mostra que altas cristalinidades não favoreceram essa reação e é provável que a modificação das dimensões dos poros e canais zeolíticos, com a desaluminização, tenha facilitado o acesso dos reagentes aos sítios ácidos dos catalisadores.

Abstract

Zeolite Y (CBV 300, Zeolyst International) was dealuminated in the solid state in several Si/Al ratios (5, 10, 15 and 20%), using the $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ complex as dealumination agent. The materials were heated to temperatures between 80 and 200 °C, in order to investigate the best temperature, in which the samples show higher crystallinity and higher acidity. The solids obtained were characterized by XRD, FT-IR, elemental analysis (CHN), TGA/DTG, ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR and XRF. They were also subjected to calorimetric experiments, pyridine gaseous adsorption and pyridine, 2,6-lutidine and 2,6-di-tert-butylpyridine liquid adsorption. XRD results indicated that low temperatures (80 and 100 °C) and smaller Si/Al ratios (5 and 10%) kept the zeolite crystallinity above 80%. The cell parameter (a_0) calculations and the Si/Al ratio confirmed the dealumination, but XRF results showed values of Si/Al ratio higher than those calculated by the reaction stoichiometry. The study of the materials acidity showed the presence of two Brønsted acid sites with different strength, hydrogen bonding sites and Lewis sites originated from EFAI species and by acid leaching, which corroborated with the high Si/Al ratio values found by XRF. The calorimetric experiment allowed the measurement of the heat evolved by the zeolite acid sites and the enthalpies showed, in some cases, higher values than the starting zeolite Y. The Cal-Ad data also provided a possible dealumination mechanism, where the aluminum of the weaker sites was preferentially removed from the structure. The reaction control became more complicated because of the non neutralization of the hot water pH in the wash step, which allowed the formation of fluoride aluminum and silicon species, that were identified by FT-IR and solid state ^{29}Si NMR. EFAI and EFSi species, against what has been reported in the literature, did not affect significantly the materials crystallinity or prevent the considerable increased of the dealuminated solids activity when compare to pure Y zeolite during the catalytic test (esterification of acetic acid with ethanol). Moreover, because the substitution of Al by Si, the zeolite hydrophobicity increased and the modified catalysts kept higher the conversion values in the second reaction cycle. Contour plots were generated correlating crystallinity, degree of dealumination, temperature and TOF data. The results showed that a higher catalytic efficiency of the materials for the esterification may occur by removing up to 20% of aluminum from the zeolite Y framework, with a temperature of dealumination between 80 and 85 °C and with the solid presenting until 70% of crystallinity. It shows that high crystallinities did not favor this reaction, and the modification of the zeolite pore and channel dimensions with dealumination had probably facilitated the reagents accessibility to the catalyst acid sites.

Sumário

CAPA

Folha de rosto	i
Folha de aprovação	ii
Dedicatória	iii
Folha de citação	iv
Agradecimentos	v
Resumo	vi
Abstract	vii
Sumário	viii
Lista de Abreviaturas e Acrônimos	xi
Lista de Tabelas	xiii
Lista de Figuras	xv

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO & OBJETIVOS	1
1. Introdução	2
1.1. Propriedades e Características das Zeólitas.....	2
1.2. Zeólita Y.....	5
1.2.1. Estrutura.....	6
1.3. Modificações de Zeólitas.....	9
1.3.1. Processo de Desaluminização.....	10
1.3.1.1. Desaluminização no estado sólido com $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$...	17
1.4. Sítios Ácidos em Aluminossilicatos.....	19
1.4.1. Determinação da Acidez por Adsorção de Moléculas-Prova..	24
Objetivos do Trabalho	27

CAPÍTULO 2

EXPERIMENTAL	30
2. METODOLOGIA	31
2.1. Materiais Utilizados.....	31
2.2. Preparação dos Catalisadores: desaluminização da zeólita Y	

por substituição isomórfica.....	32
2.3. Identificação das Amostras.....	34
2.4. Técnicas de Caracterização Estrutural.....	35
2.4.1. Difração de Raios X (DRX).....	35
2.4.2. Infravermelho (FT-IR).....	37
2.4.3. Fluorescência de Raios X (FRX).....	38
2.4.4. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) no estado sólido com Rotação no Ângulo Mágico (MAS) de ²⁹ Si e ²⁷ Al.....	40
2.5. Técnicas de Caracterização Ácida.....	42
2.5.1. Adsorção Gasosa de Piridina com Posterior Caracterização por Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN).....	42
2.5.2. Adsorção e Calorimetria em Fase Líquida de Piridina, 2,6- Lutidina e 2,6-di-terc-butilpiridina.....	44
2.5.2.1. Adsorção em Fase Líquida.....	45
2.5.2.1.1. Análise Térmica (TG/DTG) para caracterização ácida dos sítios após adsorção líquida.....	47
2.5.2.2. Calorimetria em Fase Líquida.....	49
2.5.2.3. Método Cal-Ad.....	50
2.6. Atividade Catalítica dos Materiais.....	53
2.6.1. Reator de Vidro para Experimentos sob Pressão em Pequena Escala.....	53
2.6.2. Análise por Cromatografia Gasosa (CG).....	55
2.6.2.1. Curva analítica para determinação do Acetato de Etila.....	56
2.6.3. Reutilização dos Catalisadores.....	56
CAPÍTULO 3	
RESULTADOS & DISCUSSÕES.....	57
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	58
3.1. Caracterização Estrutural.....	58

3.2. Caracterização Ácida.....	90
3.3. Reação-Modelo.....	122
CAPÍTULO 4	
CONCLUSÕES.....	128
4. CONCLUSÕES.....	129
REFERÊNCIAS.....	131
ANEXOS.....	135

Lista de Abreviaturas e Acrônimos

(ordem alfabética)

AHFS – *Ammonium Hexafluorosilicate* (hexa(fluoro)silicato(IV) de amônio)

BEA – Zeólita Beta

*BEA – Zeólita Beta com estrutura intercrescida

Cal-Ad – Calorimetria e Adsorção

CG – Cromatografia Gasosa

CHN – análise elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio

-CLO – Cloverita, com estrutura interrompida

DAY – *Dealuminated Y Zeolites* (zeólitas Y desaluminizadas)

DTBPy – 2,6-di-terc-butilpiridina

DTG – Termogravimetria Derivada

DRX – Difração de Raios X

EFAI – *Extraframework aluminium* (alumínio fora da rede zeolítica)

EFSi – *Extraframework silicon* (silício fora da rede zeolítica)

EtOH – Etanol

FAU – Faujasita

FCC – Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado

FID – *Free Induction Decay* (Decaimento de Indução Livre)

FRX/EDX – Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva

FT-IR – espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

HAc – Ácido Acético

H-Y – Zeólita Y protônica

H-USY – Zeólita Y Ultraestável protônica

IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*

IZA – *International Zeolite Association*

Lut – 2,6-Lutidina

MAS – *Magic Angle Spinig* (rotação segundo o ângulo mágico)

MOR – Mordenita

Na-Y – Zeólita Y sódica

NH₄-Y – Zeólita Y amoniacal

PP – Polipropileno

Py – Piridina

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

SBU – *Secondary Building Units* (Unidades Secundárias de Construção)

TG – Termogravimetria

TGA – Análise Termogravimétrica

TOF – *Turnover Frequency* (frequência de rotação do catalisador)

TPD – Dessorção por Temperatura Programada

USY – *Ultrastable Y* (zeólita Y ultraestável)

UV-VIS – Espectroscopia de Ultravioleta-Visível

XPS – *X ray Photoelectron Spectroscopy* (espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X)

Y(80)5 → Zeólita Y desaluminizada a 80 °C, em 5%

Y(80)10 → Zeólita Y desaluminizada a 80 °C, em 10%

Y(80)15 → Zeólita Y desaluminizada a 80 °C, em 15%

Y(80)20 → Zeólita Y desaluminizada a 80 °C, em 20%

Y(100)5 → Zeólita Y desaluminizada a 100 °C, em 5%

Y(100)10 → Zeólita Y desaluminizada a 100 °C, em 10%

Y(100)15 → Zeólita Y desaluminizada a 100 °C, em 15%

Y(100)20 → Zeólita Y desaluminizada a 100 °C, em 20%...

e assim por diante, para as temperaturas 120, 140, 160, 180 e 200 °C.

Lista de Tabelas

Tabela 1: Classificação das zeólitas com base em seu tamanho de poro.....	3
Tabela 2: Moléculas-prova frequentemente utilizadas para adsorção em zeólitas.....	27
Tabela 3: Massas pesadas de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ para desaluminizar 3 g de zeólita Y de forma a se modificar as razões Si/Al em 5, 10, 15 e 20%.....	33
Tabela 4: Porcentagem de cristalinidade das amostras desaluminizadas nas temperaturas de 80 a 200 °C nos graus de desaluminização 5, 10, 15 e 20%, utilizando silício elementar como padrão interno.....	62
Tabela 5: Parâmetros de cela (a_0) das zeólitas pura e desaluminizadas nas temperaturas de 80 a 200 °C nos graus de desaluminização 5, 10, 15 e 20%.....	64
Tabela 6: Faixas observadas para as vibrações estruturais da zeólita Y.....	66
Tabela 7: Número de onda de absorção (cm^{-1}) no Infravermelho das principais bandas da zeólita pura e das amostras desaluminizadas..	67
Tabela 8: Valores normalizados de intensidade dos ambientes de alumínio encontrados nos espectros de MAS RMN ^{27}Al	81
Tabela 9: Valores obtidos para a razão Si/Al, por meio das técnicas de DRX, FT-IR, RMN de ^{27}Al e ^{29}Si e FRX, da zeólita Y pura e dos materiais desaluminizados.....	86
Tabela 10: Valores de % de desaluminização calculados a partir dos dados de FRX.....	88
Tabela 11: Vibrações do espectro de FT-IR na região da piridina adsorvida encontradas para as amostras desaluminizadas.....	96
Tabela 12: Número total de sítios ácidos nas zeólitas pura e desaluminizadas calculado a partir das curvas de TG/DTG.....	105
Tabela 13: Parâmetros termodinâmicos obtidos via método Cal-Ad por meio da titulação de piridina nas zeólitas pura e desaluminizadas em ciclohexano.....	118
Tabela 14: Parâmetros termodinâmicos obtidos via método Cal-Ad por meio da titulação de 2,6-lutidina nas zeólitas pura e desaluminizadas em ciclohexano.....	118

Tabela 15:	Parâmetros termodinâmicos obtidos via método Cal-Ad por meio da titulação de 2,6-di-terc-butilpiridina nas zeólitas pura e desaluminizadas em ciclohexano.....	119
Tabela 16	Porcentagem de Acetato de Etila formado para a reação de esterificação feita em três diferentes proporções de reagentes utilizando a zeólita Y pura como catalisador.....	123
Tabela 17	Dados de conversão e eficiência catalítica para o primeiro e para o segundo ciclo da reação de esterificação, feita a 80 °C, utilizando a zeólita Y de partida e as amostras desaluminizadas a 80, 100 e 120 °C como catalisadores.....	124
Tabela 18	Dados de conversão e eficiência catalítica para o primeiro e para o segundo ciclo da reação de esterificação, feita a 100 °C, utilizando a zeólita Y de partida e a amostra desaluminizada Y(100)20C como catalisadores.....	125

Lista de Figuras

Figura 1:	Unidades secundárias de construção e seus símbolos. Os números entre parênteses representam a frequência de ocorrência da SBU.....	5
Figura 2:	Unidade estrutural básica, estrutura microporosa e dimensões de poros das zeólitas X e Y.....	6
Figura 3:	Formação da Zeólita Y a partir de tetraedros do tipo AlO_4^- e SiO_4^- e corte da estrutura mostrando as diferentes cavidades, ligados por anéis de 6 e 12 oxigênios.....	7
Figura 4:	Posição dos sítios catiônicos e dos átomos de oxigênio O(1), O(2) e O(3) na estrutura da zeólita Y.....	8
Figura 5:	Estrutura porosa da zeólita Y obtida por meio de modelagem molecular, utilizando-se os programas ArgusLab e HyperChem®.....	9
Figura 6:	Ftalocianina de Fe (b), análogo sintético da enzima citocromo P450 (a); introduzida na zeólita Y, forma um composto do tipo barco-na-garrafa (c).....	10
Figura 7:	Espécie polimérica de alumínio, insolúvel em água, formada a partir do processo de ultraestabilização da zeólita amoniaca Y. O cátion $Al(H_2O)_6^{+3}$ pode desprotonar e se oligomerizar por meio de ligações OH.....	13
Figura 8:	Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de cristalitos da zeólita de partida NH_4NaY (a) e de cristalitos zeolíticos aglomerados após desaluminização hidrotérmica (b).....	14
Figura 9:	Primeiro modelo de estrutura química para os sítios hidroxilas nas zeólitas, que considera que o grupo Si-OH está apenas sendo influenciado pelo alumínio (a); e modelo aperfeiçoado, que passa a considerar a existência de uma real ligação química entre oxigênio e alumínio (b).....	20
Figura 10:	Representação simplificada da estrutura das zeólitas nas suas formas (a) protônica, com destaque para o sítio ácido de Brønsted, e (b) sódica e (c) após troca iônica com o cálcio.....	21
Figura 11:	Representação do efeito sinérgico existente entre o oxigênio mais próximo ao sítio ácido de Brønsted e as espécies EFAI nas zeólitas.....	24
Figura 12:	Representação esquemática da interação do CH_3Cl com os grupos hidroxilas das zeólitas.....	26
Figura 13:	Tratamento das amostras em pó para análise por FRX em condição de vácuo.....	39
Figura 14:	Representação esquemática para o sistema de adsorção gasosa simultânea desenvolvido no laboratório.....	42
Figura 15:	Imagem do reator de vidro construído no laboratório.....	44
Figura 16:	Bureta automática da Metrohm.....	46

Figura 17:	Cela de adsorção líquida.....	47
Figura 18:	Esquema simplificado do calorímetro Isoperibol.....	50
Figura 19:	Representação simplificada do sistema reacional desenvolvido no laboratório utilizado na reação de esterificação do ácido acético com etanol.....	54
Figura 20:	Difratogramas das zeólitas pura (azul) e daquelas desaluminizadas a 80 °C, a 5% (vermelho), 10% (verde), 15% (preto) e 20% (roxo).....	58
Figura 21:	Difratogramas das zeólitas pura (azul) e daquelas desaluminizadas a 100 °C, a 5% (vermelho), 10% (verde), 15% (preto) e 20% (roxo).....	59
Figura 22:	Difratogramas das zeólitas pura (azul) e daquelas desaluminizadas a 120 °C, a 5% (vermelho), 10% (verde), 15% (preto) e 20% (roxo).....	59
Figura 23:	Difratogramas das zeólitas pura (azul) e daquelas desaluminizadas a 140 °C, a 5% (vermelho), 10% (verde), 15% (preto) e 20% (roxo).....	60
Figura 24:	Difratogramas das zeólitas pura (azul) e daquelas desaluminizadas a 160 °C, a 5% (vermelho), 10% (verde), 15% (preto) e 20% (roxo).....	60
Figura 25:	Difratogramas das zeólitas pura (azul) e daquelas desaluminizadas a 180 °C, a 5% (vermelho), 10% (verde), 15% (preto) e 20% (roxo).....	61
Figura 26:	Difratogramas das zeólitas pura (azul) e daquelas desaluminizadas a 200 °C, a 5% (vermelho), 10% (verde), 15% (preto) e 20% (roxo).....	61
Figura 27:	DRX da zeólita Y desaluminizada na razão Si/Al 5%, a 80 °C. Picos utilizados para o cálculo da cristalinidade.....	63
Figura 28:	Gráfico da dependência da porcentagem de cristalinidade dos materiais desaluminizados <i>versus</i> o grau de desaluminização, adotando a zeólita Y de partida como sendo 100% cristalina.....	64
Figura 29:	Gráfico dos valores calculados para a_0 com relação ao grau de desaluminização dos materiais nas diferentes temperaturas investigadas.....	65
Figura 30:	Espectro no infravermelho da zeólita Y pura. Os asteriscos (*) destacam as bandas que foram utilizadas para a análise estrutural dos materiais.....	68
Figura 31:	Espectros no IV das zeólitas pura (azul) e daquelas desaluminizadas a 80 °C, a 5% (vermelho), 10% (verde), 15% (preto) e 20% (roxo).....	69
Figura 32:	Espectros no IV das zeólitas pura (azul) e daquelas desaluminizadas a 100 °C, a 5% (vermelho), 10% (verde), 15% (preto) e 20% (roxo).....	70
Figura 33:	Espectros no IV das zeólitas pura (azul) e daquelas desaluminizadas a 120 °C, a 5% (vermelho), 10% (verde), 15% (preto) e 20% (roxo).....	70
Figura 34:	Espectros no IV das zeólitas pura (azul) e daquelas desaluminizadas a 140 °C, a 5% (vermelho), 10% (verde), 15% (preto) e 20% (roxo).....	71
Figura 35:	Espectros no IV das zeólitas pura (azul) e daquelas desaluminizadas a 160 °C, a 5% (vermelho), 10% (verde), 15% (preto) e 20% (roxo).....	71

Figura 36:	Espectros no IV das zeólitas pura (azul) e daquelas desaluminizadas a 180 °C, a 5% (vermelho), 10% (verde), 15% (preto) e 20% (roxo).....	72
Figura 37:	Espectros no IV das zeólitas pura (azul) e daquelas desaluminizadas a 200 °C, a 5% (vermelho), 10% (verde), 15% (preto) e 20% (roxo).....	72
Figura 38:	Possível mecanismo para a interação da espécie NH ₄ F, que pode ser gerada no processo de desaluminização, principalmente no momento da lavagem, com a superfície do sólido. Nesse caso, o mecanismo foi estudado para a sílica, mas o mesmo pode ser estendido para as zeólitas.....	73
Figura 39:	Possível mecanismo para a decomposição das espécies de sílica fluoradas de acordo a temperatura a que são submetidas.....	73
Figura 40:	Espectro deconvoluído de MAS RMN ²⁹ Si da zeólita Y pura.....	75
Figura 41:	Ambientes do tipo Si(nAl) encontrados nos espectros de RMN ²⁹ Si para a zeólita Y pura e para as amostras desaluminizadas.....	75
Figura 42:	Deconvolução dos espectros de MAS RMN ²⁹ Si das amostras desaluminizadas a 5 (A), 10 (B), 15 (C) e 20% (D) na temperatura de 80 °C.....	76
Figura 43:	Deconvolução dos espectros de MAS RMN ²⁹ Si das amostras desaluminizadas a 5 (A), 10 (B), 15 (C) e 20% (D) na temperatura de 100 °C.....	77
Figura 44:	Deconvolução dos espectros de MAS RMN ²⁹ Si das amostras desaluminizadas a 5 (A), 10 (B), 15 (C) e 20% (D) na temperatura de 120 °C.....	78
Figura 45:	Espectro de MAS RMN ²⁷ Al da zeólita Y pura.....	79
Figura 46:	Espectro de MAS RMN ²⁷ Al da zeólita desaluminizada a 5, 10, 15 e 20% na temperatura de 80 °C.....	80
Figura 47:	Espectro de MAS RMN ²⁷ Al da zeólita desaluminizada a 5, 10, 15 e 20% na temperatura de 100 °C.....	80
Figura 48:	Espectro de MAS RMN ²⁷ Al da zeólita desaluminizada a 5, 10, 15 e 20% na temperatura de 120 °C.....	81
Figura 49:	Curva de calibração obtida por FRX para o silício na zeólita Y pura e nos materiais desaluminizados.....	84
Figura 50:	Curva de calibração obtida por FRX para o alumínio na zeólita Y pura e nos materiais desaluminizados.....	84
Figura 51:	Linhas de energia do Si e do Al detectadas por meio da técnica de fluorescência de raios X para a zeólita Y de partida.....	85
Figura 52:	Faixa do espectro de FT-IR correspondente à região da piridina adsorvida na zeólita Y pura calcinada a 550 °C.....	92
Figura 53:	Faixa do espectro de FT-IR correspondente à região da piridina adsorvida nas amostras desaluminizadas a 80 °C, a 5, 10, 15 e 20%, e calcinadas a 550 °C.....	92
Figura 54:	Faixa do espectro de FT-IR correspondente à região da piridina adsorvida nas amostras desaluminizadas a 100 °C, a 5, 10, 15 e 20%, e calcinadas a 550 °C.....	93

Figura 55:	Faixa do espectro de FT-IR correspondente à região da piridina adsorvida nas amostras desaluminizadas a 120 °C, a 5, 10, 15 e 20%, e calcinadas a 550 °C.....	93
Figura 56:	Faixa do espectro de FT-IR correspondente à região da piridina adsorvida nas amostras desaluminizadas a 140 °C, a 5, 10, 15 e 20%, e calcinadas a 550 °C.....	94
Figura 57:	Faixa do espectro de FT-IR correspondente à região da piridina adsorvida nas amostras desaluminizadas a 160 °C, a 5, 10, 15 e 20%, e calcinadas a 550 °C.....	94
Figura 58:	Faixa do espectro de FT-IR correspondente à região da piridina adsorvida nas amostras desaluminizadas a 180 °C, a 5, 10, 15 e 20%, e calcinadas a 550 °C.....	95
Figura 59:	Faixa do espectro de FT-IR correspondente à região da piridina adsorvida nas amostras desaluminizadas a 200 °C, a 5, 10, 15 e 20%, e calcinadas a 550 °C.....	95
Figura 60:	Faixa do espectro de FT-IR correspondente à região da piridina adsorvida nas amostras desaluminizadas a 80 °C, a 5, 10, 15 e 20%, e não calcinadas.....	97
Figura 61:	Faixa do espectro de FT-IR correspondente à região da piridina adsorvida nas amostras desaluminizadas a 100 °C, a 5, 10, 15 e 20%, e não calcinadas.....	97
Figura 62:	Valores obtidos por análise elementar (CHN) de piridina total e número de sítios ácidos totais (piridina mais amônia) nas amostras Y5, Y10, Y15 e Y20 nas temperaturas de 80 °C (Fig. A) e 100 °C (Fig. B) após adsorção de piridina gasosa.....	98
Figura 63:	Curvas de calibração para a Py (A), a 2,6-Lut (B) e a 2,6-DTBPY (C) obtidas pela técnica de UV.....	99
Figura 64:	Curvas de TG/DTG da zeólita Y de partida.....	101
Figura 65:	Curvas de TG/DTG da zeólita Y de partida submetida à adsorção de piridina em fase líquida.....	101
Figura 66:	Curvas de TG/DTG da zeólita Y de partida submetida à adsorção de 2,6-lutidina em fase líquida.....	102
Figura 67:	Curvas de TG/DTG da zeólita Y de partida submetida à adsorção de 2,6-di-terc-butilpiridina em fase líquida.....	102
Figura 68:	Curvas de TG/DTG da zeólita Y(100)15C.....	103
Figura 69:	Curvas de TG/DTG da zeólita Y(100)15C submetida à adsorção de piridina em fase líquida.....	103
Figura 70:	Curvas de TG/DTG da zeólita Y(100)15C submetida à adsorção de 2,6-lutidina em fase líquida.....	104
Figura 71:	Curvas de TG/DTG da zeólita Y(100)15C submetida à adsorção de 2,6-di-terc-butilpiridina em fase líquida.....	104
Figura 72:	Isotermas de adsorção de piridina (o) e de 2,6-lutidina (Δ) versus a concentração dessas bases em solução para a zeólita Y de partida....	106
Figura 73:	Isotermas de adsorção de piridina (o) e de 2,6-lutidina (Δ) versus a	106

	concentração dessas bases em solução para a zeólita Y(80)5C.....	
Figura 74:	Isotermas de adsorção de piridina (o) e de 2,6-lutidina (Δ) <i>versus</i> a concentração dessas bases em solução para a zeólita Y(80)10C.....	107
Figura 75:	Isotermas de adsorção de piridina (o) e de 2,6-lutidina (Δ) <i>versus</i> a concentração dessas bases em solução para a zeólita Y(80)15C.....	107
Figura 76:	Isotermas de adsorção de piridina (o) e de 2,6-lutidina (Δ) <i>versus</i> a concentração dessas bases em solução para a zeólita Y(80)20C.....	107
Figura 77:	Isotermas de adsorção de piridina (o) e de 2,6-lutidina (Δ) <i>versus</i> a concentração dessas bases em solução para a zeólita Y(100)5C.....	108
Figura 78:	Isotermas de adsorção de piridina (o) e de 2,6-lutidina (Δ) <i>versus</i> a concentração dessas bases em solução para a zeólita Y(100)10C.....	108
Figura 79:	Isotermas de adsorção de piridina (o) e de 2,6-lutidina (Δ) <i>versus</i> a concentração dessas bases em solução para a zeólita Y(100)15C.....	108
Figura 80:	Isotermas de adsorção de piridina (o) e de 2,6-lutidina (Δ) <i>versus</i> a concentração dessas bases em solução para a zeólita Y(100)20C.....	109
Figura 81:	Isotermas de adsorção de piridina (o) e de 2,6-lutidina (Δ) <i>versus</i> a concentração dessas bases em solução para a zeólita Y(120)5C.....	109
Figura 82:	Isotermas de adsorção de piridina (o) e de 2,6-lutidina (Δ) <i>versus</i> a concentração dessas bases em solução para a zeólita Y(120)10C.....	109
Figura 83:	Isotermas de adsorção de piridina (o) e de 2,6-lutidina (Δ) <i>versus</i> a concentração dessas bases em solução para a zeólita Y(120)15C.....	110
Figura 84:	Isotermas de adsorção de piridina (o) e de 2,6-lutidina (Δ) <i>versus</i> a concentração dessas bases em solução para a zeólita Y(120)20C.....	110
Figura 85:	Gráfico da Temperatura <i>versus</i> Tempo gerado pelo programa <i>ISCAalyze</i> para a titulação de 2,6-lutidina na zeólita Y(120)5C.....	112
Figura 86:	Gráfico da Temperatura <i>versus</i> Tempo gerado pelo programa <i>ISCAalyze</i> que ilustra o perfil endotérmico desse ponto da titulação de DTBPy na zeólita Y de partida.....	112
Figura 87:	Calor de Adsorção de piridina (o) e 2,6-lutidina (Δ) <i>versus</i> a concentração dessas bases em solução para a zeólita Y de partida....	113
Figura 88:	Calor de Adsorção de piridina (o) e 2,6-lutidina (Δ) <i>versus</i> a concentração dessas bases em solução para a zeólita Y(80)5C.....	113
Figura 89:	Calor de Adsorção de piridina (o) e 2,6-lutidina (Δ) <i>versus</i> a concentração dessas bases em solução para a zeólita Y(80)10C.....	113
Figura 90:	Calor de Adsorção de piridina (o) e 2,6-lutidina (Δ) <i>versus</i> a concentração dessas bases em solução para a zeólita Y(80)15C.....	114
Figura 91:	Calor de Adsorção de piridina (o) e 2,6-lutidina (Δ) <i>versus</i> a concentração dessas bases em solução para a zeólita Y(80)20C.....	114
Figura 92:	Calor de Adsorção de piridina (o) e 2,6-lutidina (Δ) <i>versus</i> a concentração dessas bases em solução para a zeólita Y(100)5C.....	114
Figura 93:	Calor de Adsorção de piridina (o) e 2,6-lutidina (Δ) <i>versus</i> a concentração dessas bases em solução para a zeólita Y(100)10C.....	115
Figura 94:	Calor de Adsorção de piridina (o) e 2,6-lutidina (Δ) <i>versus</i> a concentração dessas bases em solução para a zeólita Y(100)15C.....	115

Figura 95:	Calor de Adsorção de piridina (o) e 2,6-lutidina (Δ) <i>versus</i> a concentração dessas bases em solução para a zeólita Y(100)20C.....	115
Figura 96:	Calor de Adsorção de piridina (o) e 2,6-lutidina (Δ) <i>versus</i> a concentração dessas bases em solução para a zeólita Y(120)5C.....	116
Figura 97:	Calor de Adsorção de piridina (o) e 2,6-lutidina (Δ) <i>versus</i> a concentração dessas bases em solução para a zeólita Y(120)10C.....	116
Figura 98:	Calor de Adsorção de piridina (o) e 2,6-lutidina (Δ) <i>versus</i> a concentração dessas bases em solução para a zeólita Y(120)15C.....	116
Figura 99:	Calor de Adsorção de piridina (o) e 2,6-lutidina (Δ) <i>versus</i> a concentração dessas bases em solução para a zeólita Y(120)20C.....	117
Figura 100:	Curva de calibração para o acetato de etila obtida por CG. O gráfico foi construído a partir do quociente das áreas obtidas para o acetato de etila e para o padrão interno (acetato de butila) <i>versus</i> o quociente da massa de acetato de etila e da massa do padrão interno (0,1 g).....	122
Figura 101:	Mecanismo proposto para a reação de esterificação do ácido acético com etanol via catálise ácida. Como a reação é reversível, o excesso de um dos reagentes ou a retirada de um dos produtos desloca o equilíbrio para a formação de mais produtos.....	123
Figura 102:	Gráfico de contorno que mostra o efeito da temperatura e do grau de cristalinidade na eficiência catalítica dos materiais desaluminizados.....	126
Figura 103:	Gráfico de contorno que mostra o efeito da temperatura e do grau de desaluminização na eficiência catalítica dos materiais desaluminizados.....	127

Capítulo 1

INTRODUÇÃO & OBJETIVOS

1. INTRODUÇÃO

O termo “zeólita”, inicialmente utilizado para designar uma família de minerais naturais com propriedades particulares, deriva do grego *zein* (ferver) e *lithos* (pedra).¹⁻⁴ Foi o mineralogista sueco Axel Fredrick Cronstedt (1722-1765), em 1756, quem reportou a descoberta desses materiais, verificando que eles perdiam água quando aquecidos com a chama de um maçarico.²⁻⁵ Todavia, foi apenas em 1836 que Berzélius estabeleceu os conceitos e princípios da catálise e duzentos anos de trabalhos científicos foram necessários, desde a descoberta das zeólitas, para que McBain criasse o conceito de “peneira molecular”, no qual as zeólitas se incluem, e para que esses sólidos porosos fossem aplicados como catalisadores em reações químicas.^{1,3,6} O termo “peneira molecular” refere-se à propriedade particular dos materiais em reter seletivamente moléculas por meio da exclusão por tamanho. No caso das zeólitas, a exclusão irá depender do sistema de poros que a zeólita possui.

1.1. Propriedades e Características das Zeólitas

Basicamente, zeólitas são materiais porosos, naturais ou sintéticos, com uma estrutura cristalina.^{2,3} Esses sólidos possuem um esqueleto tridimensional de tetraedros unidos entre si por meio de átomos de oxigênio comuns (TO_4 , em que T = Si, Al, B, Ga, Ge, Fe, P, Co, entre outros).¹⁻⁴ Dessa forma, a estrutura apresenta canais e cavidades de dimensões moleculares, onde podem ser encontrados cátions de compensação, moléculas de água, sais, etc. São essas cavidades que possibilitam a passagem de materiais entre o meio externo e o espaço intracristalino da zeólita, mas essa transferência está obviamente limitada pelo diâmetro dos poros existentes na estrutura zeolítica.²

As interações tridimensionais complexas levam às mais diferentes geometrias, formando desde grandes cavidades internas até uma série de canais que atravessam todo o material. Assim, cada tipo de zeólita possuirá uma estrutura cristalina bem definida com tamanhos de poros específicos.⁷ A Tabela 1, abaixo, fornece uma classificação das zeólitas com base no seu tamanho de poros. Outra classificação divide os materiais porosos em microporos, mesoporos e macroporos. De acordo com a União Internacional de

Química Pura e Aplicada (sigla em inglês - IUPAC),⁸ classificam-se como microporosos os sólidos com diâmetro de poro menores que 2 nm; mesoporosos, aqueles com diâmetro de poro entre 2 e 50 nm; e, macroporosos, os com diâmetro de poro maior que 50 nm.^{8,9} Assim, peneiras moleculares com poros maiores que 2 nm, com paredes amorfas (como a MCM-41), são classificadas como mesoporosas.³

Tabela 1: Classificação das zeólitas com base em seu tamanho de poro.²

Zeólita	Átomos de oxigênio que formam a abertura* do poro	Diâmetro de poro (nm)	Exemplos
Poro extragrande	18	0,9 < d	MCM-9, VPI-5
Poro grande	12	0,6 < d < 0,9	Y, β, Ω
Poro mediano	10	0,5 < d < 0,6	ZSM-5, ZSM-11
Poro pequeno	8	0,3 < d < 0,5	Erionita, A

*Com base no valor de 0,275 nm para o diâmetro do oxigênio da rede.¹⁰

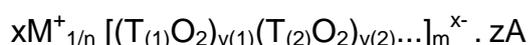
A eficiência das zeólitas na catálise se deve, então, a características intrínsecas a esses materiais. Por exemplo, a complexa rede de canais existentes na estrutura zeolítica faz com que diferentes tipos de seletividade geométrica (ou de forma) possam ocorrer durante a reação química: seletividade de reagente, em que apenas certas moléculas dos reagentes conseguem alcançar os sítios ativos da zeólita; seletividade de produto, que está relacionada com a dificuldade ou impossibilidade de certas moléculas do produto da reação se difundirem para fora dos poros da zeólita; e seletividade de estado de transição, que está ligada à dificuldade ou impossibilidade de se formar certos estados de transição volumosos devido a impedimentos estéricos ocasionados pelo espaço limitado existente nas cavidades da zeólita.²⁻⁴ Além disso, os poros existentes na estrutura zeolítica são compatíveis com a maioria das moléculas das matérias-primas utilizadas na indústria.^{3,4}

Outras propriedades importantes das zeólitas para a catálise que podem ser citadas são: (i) alta área superficial e grande capacidade de adsorção; (ii) propriedades de adsorção que variam num amplo espectro (desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas); e (iii) estrutura que permite a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos (Brønsted, Lewis), cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada.^{3,4} A força e distribuição de sítios ácidos, bem como os gradientes de campo dentro

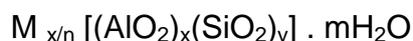
das cavidades das zeólitas, dizem respeito à seletividade de natureza energética (ou eletrostática) desses materiais e tem origem na força de interação entre a estrutura zeolítica e as moléculas que penetram o espaço intracristalino.

Assim, enquanto a seletividade geométrica depende basicamente da estrutura e da geometria dos poros, a seletividade energética é determinada fundamentalmente pela composição química do sólido (razão Si/Al, natureza do cátion de compensação, etc.).²

No que diz respeito à cela unitária, as zeólitas podem ser representadas pela fórmula geral:



em que **M** é um cátion de valência **n** ($x > 0$); **T** ($T_{(1)}, T_{(2)}\dots$) é o elemento do esqueleto cristalino e **A** representa moléculas diversas, como a água ($z > 0$).² Em zeólitas mais comuns, como a Zeólita Y, T representa os elementos silício (Si) e alumínio (Al) e a fórmula geral para esses materiais especificamente é:



em que **M** é um cátion de valência **n**, **m** é o número de moléculas de água e a soma de **x** e **y** indica o número de tetraedros por cela unitária.^{2,4,5,7}

Meier, em 1968, baseando-se em estudos cristalográficos, propôs uma classificação estrutural para as zeólitas baseada na existência de oito unidades secundárias de construção (*Secondary Building Units* - SBU).^{2,11} Em 1992, o número de SBUs observadas era 16 e, em 2001, subiu para 20.¹¹ Algumas dessas unidades secundárias podem ser vistas na Figura 1.

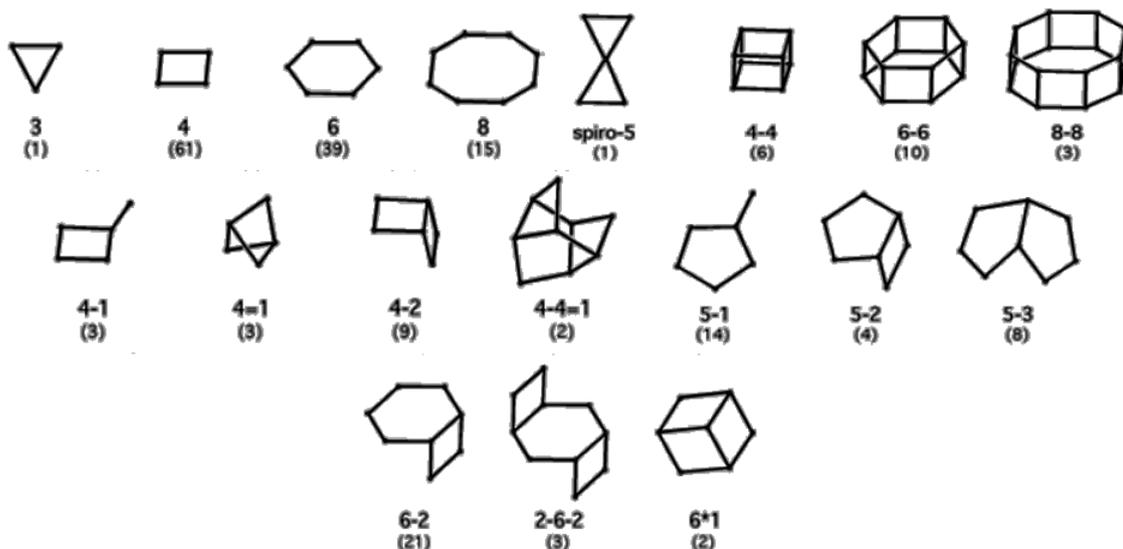


Figura 1: Unidades secundárias de construção e seus símbolos. Os números entre parênteses representam a frequência de ocorrência da SBU.¹¹

Além disso, a IUPAC recomenda que a classificação das zeólitas seja dada utilizando um código de três letras, baseado somente na estrutura e independente da composição química do material, por exemplo, FAU para as zeólitas com estrutura do tipo Faujasita.^{3,12,13} Para estruturas interrompidas, o código de três letras é precedido por um hífen, por exemplo, -CLO (cloverita), e, para materiais intercrescidos, o asterisco denota a estrutura de um hipotético membro final, por exemplo, *BEA (beta).^{4,13} Assim, pode-se encontrar hoje no banco de dados da *International Zeolite Association* (IZA) mais de 190 tipos de códigos cadastrados, 15 deles aprovados em Março de 2009.¹⁴

1.2. Zeólita Y

Foi em 1948 que R. M. Barrer reportou a síntese da primeira zeólita sem análogo natural e as primeiras zeólitas sintéticas usadas industrialmente foram as do tipo A e X, ricas em alumínio, sintetizadas por R. M. Milton e D. W. Breck. Essas zeólitas exibiram maiores capacidades de troca iônica e hidratação/desidratação do que qualquer outro material.⁴ Além disso, zeólitas naturais possuem características não interessantes para a indústria, como o fato de a maioria possuir impurezas indesejáveis e ter uma composição química bastante variável de um depósito para outro, o que direciona a indústria a investir na produção de catalisadores zeolíticos sintéticos.^{4,7}

Durante os anos 1950 e 1960 foram sintetizadas e comercializadas várias zeólitas contendo maiores teores de silício, como a zeólita Y.⁴ Em 1962, faujasitas (zeólitas X e Y) sintéticas foram introduzidas em escala industrial no craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC, sigla em inglês para *Fluid Catalytic Cracking*) de destilados de petróleo bruto, um dos mais importantes processos químicos do mundo.^{4,7} Os novos catalisadores zeolíticos não eram apenas ordens de magnitude mais ativos que o catalisador usado anteriormente (sílica-alumina amorfa), mas, também, ocasionaram um aumento significativo no rendimento da gasolina, o produto mais valioso das fábricas de FCC.⁷ Assim, dentre as milhares de zeólitas conhecidas e catalogadas, aquelas com estrutura do tipo faujasita (FAU), como a Zeólita Y, são de grande interesse devido à sua relevância para os processos industriais.

1.2.1. Estrutura

A zeólita sintética do tipo Y tem em sua estrutura a unidade fundamental sodalita (caixa sodalita ou caixa beta), que é um octaedro truncado constituído de unidades tetraédricas de AlO_4^- e SiO_4 (Figura 2) ligadas entre si pelos quatro vértices de oxigênio, formando, assim, uma estrutura microporosa. São formados, então, 24 tetraedros para dar origem à caixa sodalita, que está interligada por meio de prismas hexagonais (C6-C6), mostrados na Figura 1. Estes, por sua vez, estão conectados por íons oxigênio, dando origem a vários tipos de cavidades.^{1,2,10,15}

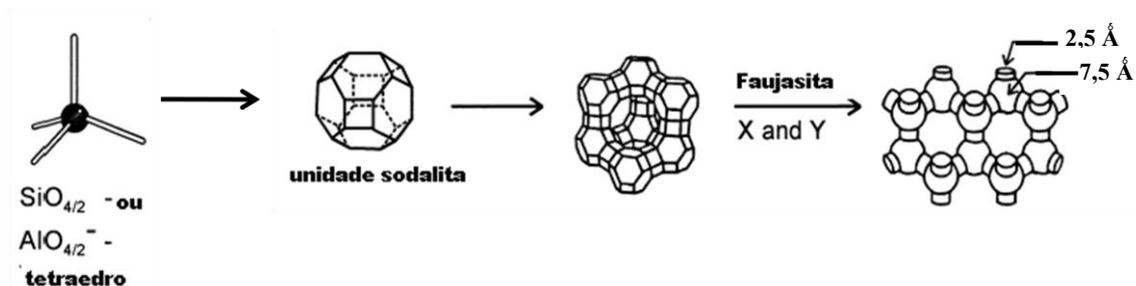


Figura 2: Unidade estrutural básica, estrutura microporosa e dimensões de poros das zeólitas X e Y.^{1,16}

A união das unidades C6-C6 com quatro das faces hexagonais das caixas sodalitas formam uma grande cavidade, a supercavidade alfa, com um

diâmetro interno de 12,5 Å. A combinação das supercavidades alfa entre si e com as caixas sodalitas origina a estrutura final da zeólita, que apresenta dois sistemas de canais tridimensionais interconectados entre si: um sistema formado pela união das supercavidades alfa, ao qual se tem acesso por meio de poros delimitados por anéis de 12 átomos de oxigênio (poros largos) de abertura livre igual a 7,5 Å e um sistema de canais formados pela conexão alternada de caixas sodalitas e supercavidades alfa, ao qual se tem acesso por aberturas formadas por seis átomos de oxigênio de diâmetro igual a 2,5 Å (Figuras 2 e 3).^{1,2,16}

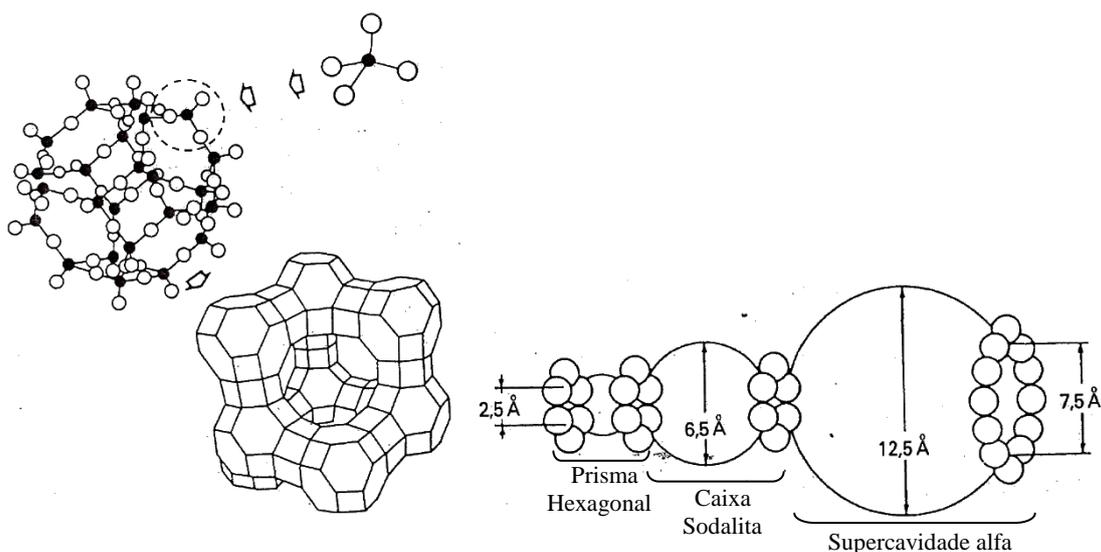


Figura 3: Formação da Zeólita Y a partir de tetraedros do tipo AlO_4^- e SiO_4 e corte da estrutura mostrando as diferentes cavidades ligadas por anéis de 6 e 12 oxigênios.^{1-3,7}

O segundo sistema de canais, devido ao seu pequeno sistema de poro, é inacessível para moléculas orgânicas e inorgânicas, enquanto o primeiro é suficientemente grande para permitir o acesso da maioria das moléculas orgânicas normalmente utilizadas como reagentes.^{1,2,16} Dessa forma, origina-se a morfologia faujasita (FAU), com uma razão Si/Al intra-reticular acima de 1,5 e com 192 tetraedros por cela unitária. Essas zeólitas pertencem ao sistema cúbico, com grupo espacial $Fd3m$, ou seja, possuem face centrada, sendo que a relação entre os eixos é dada por $a = b = c = 24,345 \text{ Å}$.^{1,2,7,14,16}

As cargas negativas dos tetraedros AlO_4^- são compensadas por cátions alcalinos, que podem ainda serem substituídos por outros por meio de troca iônica.^{1,17} Basicamente, para ocorrer troca iônica, usa-se uma solução aquosa contendo um sal do cátion de interesse, facilitando o processo com aumento da

temperatura e com agitação.⁷ Dados obtidos por DRX possibilitaram a determinação exata das posições desses cátions de compensação.¹⁰ A Figura 4, abaixo, mostra uma das formas mais utilizadas para se designar essa localização, que distingue quatro posições diferentes: (i) sítios do Tipo I, localizados no centro dos prismas hexagonais (16 sítios Tipo I por cela); (ii) sítios do Tipo I', situados dentro das caixas sodalitas e próximos à base dos prismas hexagonais (32 sítios Tipo I' por cela, 4 por caixa sodalita); (iii) sítios do Tipo II, localizados na supercavidade alfa, próximos às faces hexagonais, e situados no mesmo eixo dos sítios Tipo I e I' (32 sítios Tipo II por cela); e (iv) sítios do Tipo II', mais distantes das faces hexagonais das caixas sodalitas (32 sítios Tipo II' por cela).^{2,10}

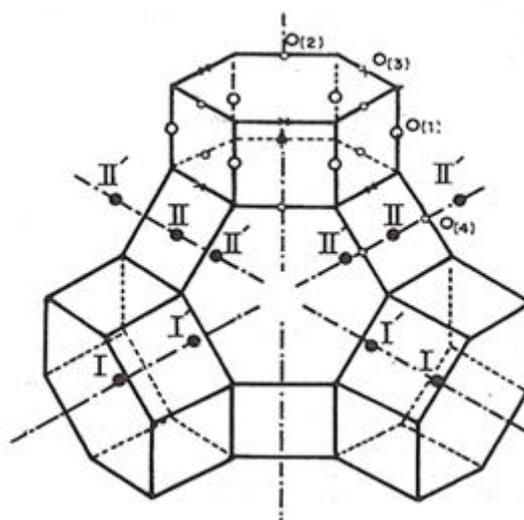


Figura 4: Posição dos sítios catiônicos e dos átomos de oxigênio O(1), O(2) e O(3) na estrutura da zeólita Y.^{2,10,17}

Cátions como o H^+ são de grande importância na atividade catalítica da zeólita, já que são os responsáveis pela acidez de Brønsted, e, por isso, sua localização se torna relevante. Contraíons nos sítios Tipo II e II' estão bastante relacionados com a catálise do material, pois eles são acessíveis às moléculas dos reagentes. Já os cátions presentes nos sítios I e I', por serem menos acessíveis que os do tipo II e II', desempenham um papel menos importante para o catalisador.¹⁰

De posse dessas informações cristalográficas e tendo o conhecimento das posições dos átomos de alumínio, silício e oxigênio para a morfologia FAU,

adquiridas pela técnica de refinamento por Difração de Raios X (DRX),^{14,17-19} pode-se modelar computacionalmente a estrutura da cela unitária da Zeólita Y, como foi feito para a Figura 5. Nesse caso, a otimização da geometria foi feita utilizando-se Mecânica Molecular (MM).

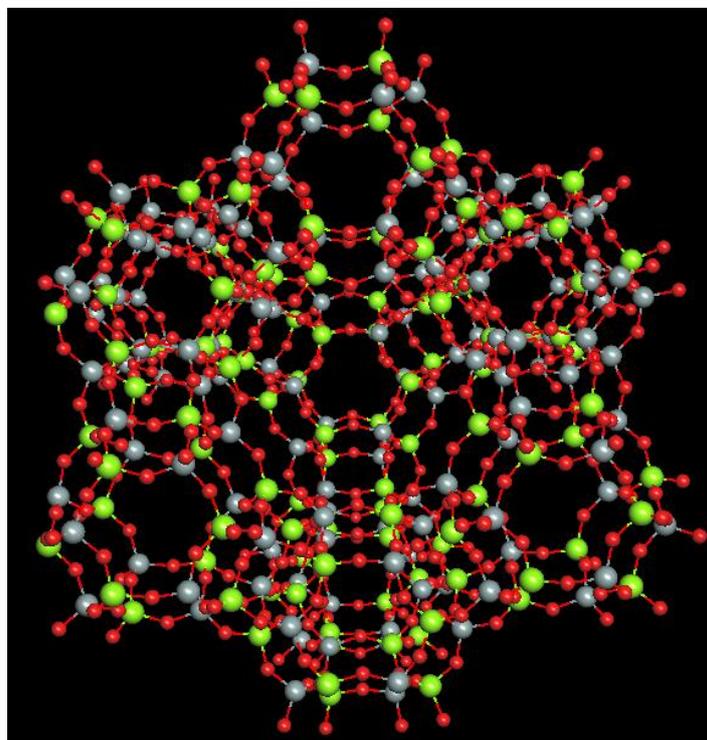


Figura 5: Estrutura porosa da zeólita Y obtida por meio de modelagem molecular, utilizando-se os programas ArgusLab e HyperChem®. A cor verde representa os átomos de silício; a cinza, átomos de alumínio; e, a vermelha, átomos de oxigênio.

1.3. Modificação de Zeólitas

Zeólitas podem ser submetidas a diversos tipos de tratamento e segundo estratégias variadas.^{2,3} A transformação de uma zeólita sintetizada ao estado que constitui um catalisador requer, geralmente, diversas operações e as modificações feitas após sua síntese servem ao ajuste das propriedades físicas e químicas necessárias e desejadas ao material (acidez, porosidade, estabilidade, etc.).^{2,20} Dessa maneira, pode-se citar modificações por troca iônica, como já comentado anteriormente, por desaluminização, por realuminização, por tratamentos hidrotérmicos, etc.²

Uma das características mais importantes das zeólitas é sua capacidade de trocar total ou parcialmente seus cátions de compensação e esse

tratamento pode conduzir a modificações muito importantes na acidez, na capacidade de adsorção e na estabilidade térmica.^{2,3} Por exemplo, enquanto as zeólitas sódicas e potássicas são inativas em reações de catálise ácida, devido à ausência de sítios ácidos, as protônicas e as zeólitas submetidas à troca com metais alcalinos terrosos e metais terras-raras apresentam grande atividade catalítica.² Isso porque essa modificação leva a uma maior concentração de sítios ácidos de Brønsted, como será detalhado mais adiante. Também, outra modificação descrita na literatura é aquela que se baseia na encapsulação de metais de transição, ou compostos organometálicos destes, nas cavidades das zeólitas, produzindo materiais chamados de “barco-na-garrafa” (do inglês, *ship in a bottle*). Para encapsular um composto dentro de uma zeólita, a molécula deve se formar no interior da supercavidade a partir de precursores menos volumosos, que são introduzidos sequencialmente através dos canais. Encapsulamentos desse tipo tem sido feitos de forma preferencial em zeólitas Y, devido à supercavidade alfa, de quase 13 Å, acessível a moléculas maiores, como mostra a Figura 6.³

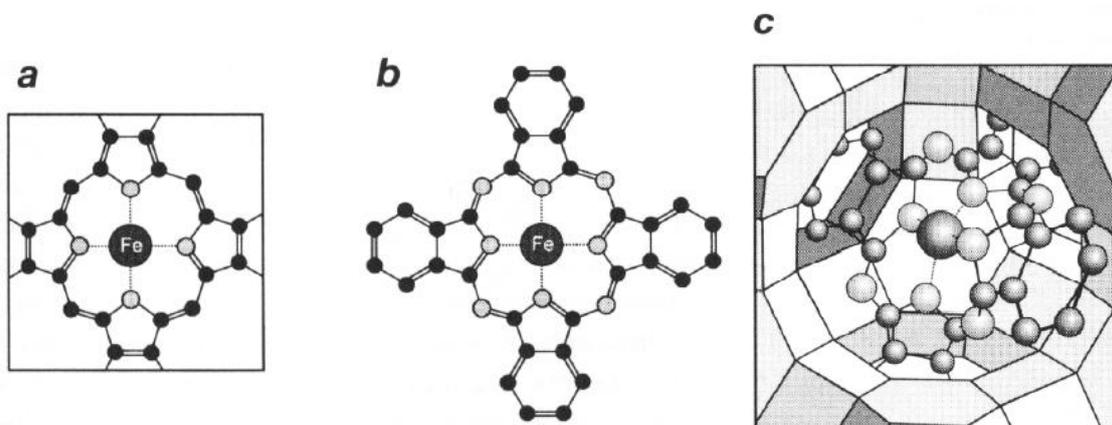


Figura 6: Ftalocianina de Fe (b), análogo sintético da enzima citocromo P450 (a); introduzida na zeólita Y, forma um composto do tipo barco-na-garrafa (c).³

1.3.1. Processo de Desaluminização

Outra forma de modificação e ajuste de propriedades das zeólitas muito importante é a desaluminização.^{21,22} Isso porque a variação da razão Si/Al na rede zeolítica leva a mudanças significativas de acidez, de estabilidade e, inclusive, da característica hidrofílica/hidrofóbica, que, conseqüentemente,

determinará suas propriedades catalíticas e de adsorção.²¹ A modificação de zeólitas utilizando a técnica de desaluminização foi primeiramente descrita por Barrer e Makki na década de 1960, os quais observaram um aumento da razão Si/Al da zeólita natural clinoptilolita ao submetê-la a tratamento ácido. Mais tarde, em 1968, Kerr mostrou que, para a zeólita Y, a eficiência da extração ácida aumenta consideravelmente na presença de agentes complexantes, como o ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA, sigla em inglês para ethylenediamine tetraacetic acid).²²

A resistência da estrutura zeolítica a tratamentos térmicos e hidrotérmicos a temperaturas elevadas aumenta com a diminuição da quantidade de alumínio intrarreticular, isto é, com o aumento da relação Si/Al estrutural.^{2,23} É por isso que o processo de desaluminização é uma das técnicas de modificação de zeólitas mais utilizadas e uma das mais estudadas, existindo uma grande quantidade de publicações e patentes relacionadas a procedimentos de desaluminização e a propriedades catalíticas e de adsorção de zeólitas desaluminizadas.^{2,21}

De forma sucinta, desaluminizar consiste em remover total ou parcialmente os átomos de alumínio do esqueleto cristalino sem afetar, preferencialmente, o grau de cristalinidade do sólido.^{2,24} Existem diferentes métodos de desaluminização, que podem ser resumidos em duas categorias:

- i) Desaluminização por Troca: processo no qual o alumínio extraído é substituído em sua posição dentro da estrutura cristalina por um átomo de silício proveniente de um agente externo, como o SiCl_4 e o $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. Essa técnica conduz, em princípio, à obtenção de zeólitas sem modificações de porosidade nem de cristalinidade.²
- ii) Desaluminização por Remoção: processo em que o alumínio extraído não é substituído na estrutura por átomos de silício extra-zeolíticos. Assim, as vacâncias criadas por essa remoção são preenchidas por átomos de silício cuja origem não é tão clara, mas estes podem vir ou de um processo de recristalização simultâneo à desaluminização, ou da sílica ocluída ou da sílica superficial.²

Entretanto, seja qual for o método utilizado para se desaluminizar a zeólita, por troca ou por remoção, ao final do processo, geralmente haverá formação de uma quantidade considerável de alumínio fora da rede, denominado espécies EFAI (do inglês, *extraframework aluminium*).²⁴ A natureza dessas espécies alumínicas é um tema bastante complexo e depende do agente utilizado para promover a desaluminização.² Além disso, diferentes tipos de estruturas zeolíticas, como a Beta (BEA), Mordenita (MOR), Y, ZSM-5, têm sido reportadas por exibir distintos comportamentos, a depender dos métodos de desaluminização utilizados.^{22,24,25}

Tratando-se da zeólita Y amoniacal e dependendo ainda das condições nas quais é realizada sua desaluminização, pode-se obter uma zeólita protônica convencional, que tem sua estrutura colapsada a temperaturas de, aproximadamente, 600 °C, ou pode-se, também, obter uma zeólita protônica conhecida como ultraestável, que pode resistir a temperaturas superiores a 900 °C. A primeira, convencional, é obtida em condições de calcinação, em que existe pouca interação entre a água e o gás amoníaco desprendidos e a zeólita Y. A segunda, de grande estabilidade (USY, sigla em inglês para *ultrastable Y*), pode ser obtida quando a retirada da amônia é feita na presença de vapor d'água ou em condições de calcinação que permitam uma grande interação entre a água e o gás amoníaco desprendidos e a zeólita. Nesse último caso, a retirada de NH₃ é acompanhada da desaluminização, a qual conduz a um aumento da relação Si/Al intrarreticular e, conseqüentemente, a um aumento da resistência térmica da zeólita.^{2,26} Experimentalmente, esse método é realizado via Desaluminização por Remoção, com a utilização de uma fonte externa de vapor d'água (processo hidrotérmico, ou, como chamado no inglês, processo *steaming*), ou pode ser feito ainda utilizando-se a água de hidratação da zeólita (ultraestabilização por *self steaming*), de forma que ela mesma possa produzir sua hidrólise.²

Zeólitas Y desaluminizadas (DAY, sigla em inglês para *Dealuminated Y*) via processos hidrotérmicos vêm sendo aplicadas como catalisadores por mais de três décadas, sendo que o trabalho pioneiro na desaluminização de zeólitas do tipo NH₄Y por vapor d'água foi reportado por McDaniel e Maher em 1968.²⁷ A atividade da zeólita Y de partida para o craqueamento catalítico de alcanos, por exemplo, é muito pequena, mas a USY preparada via vapor d'água

apresenta alta atividade para essas reações.²⁶ Sabe-se, também, que essa forma de desaluminização leva à formação de espécies de alumínio insolúveis (Figura 7), as quais podem ser facilmente eliminadas por tratamento com uma solução ácida diluída, sem perigo de perda de cristalinidade.²

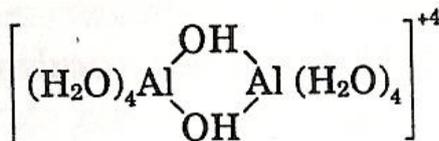


Figura 7: Espécie polimérica de alumínio, insolúvel em água, formada a partir do processo de ultraestabilização da zeólita amoniacal Y. O cátion $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$ pode desprotonar e se oligomerizar por meio de pontes Al-O(H)-Al .²

A desaluminização feita mediante processo hidrotérmico (*steaming*) pode ser ainda conduzida não apenas para promover maior estabilização, mas, também, para modificar a acidez das zeólitas. Nesse caso, a retirada de átomos de alumínio via vapor d'água pode ocorrer na presença de ácidos, como o ácido clorídrico,²⁸ ácido oxálico,²⁹ ou ácido cítrico.³⁰ Na presença de ácido cítrico, Zaiku e colaboradores relatam a possibilidade de haver remoção do alumínio da rede zeolítica por meio de um mecanismo em duas etapas: hidrólise seguida de quelação.³⁰ Sendo assim, o ácido cítrico estaria agindo não só como um ácido, mas, também, como um agente quelante. Segundo esse estudo, a hidrólise da zeólita gera espécies do tipo $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, as quais iniciam um processo de quelação com esse ácido, formando um complexo de alumínio na solução.³⁰

Triantafillidis e colaboradores caracterizaram a zeólita NH_4NaY por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV).³¹ As imagens obtidas por essa técnica da zeólita Y de partida e da mesma zeólita após desaluminização hidrotérmica podem ser vistas na Figura 8. Segundo os autores, antes da desaluminização, o material possuía partículas com tamanho na faixa de 0,5 a 2 μm . Depois de desaluminizada, a zeólita se apresenta com uma significativa quantidade de aglomerados, como aqueles mostrados na Figura 8b, de dimensões da ordem de 10 a 15 μm . A formação dos aglomerados pode ocorrer por meio da ligação entre grupos hidroxila de superfície (Si-OH) de cristalitos vizinhos e as altas temperaturas no tratamento hidrotérmico facilitam essa ligação.³¹

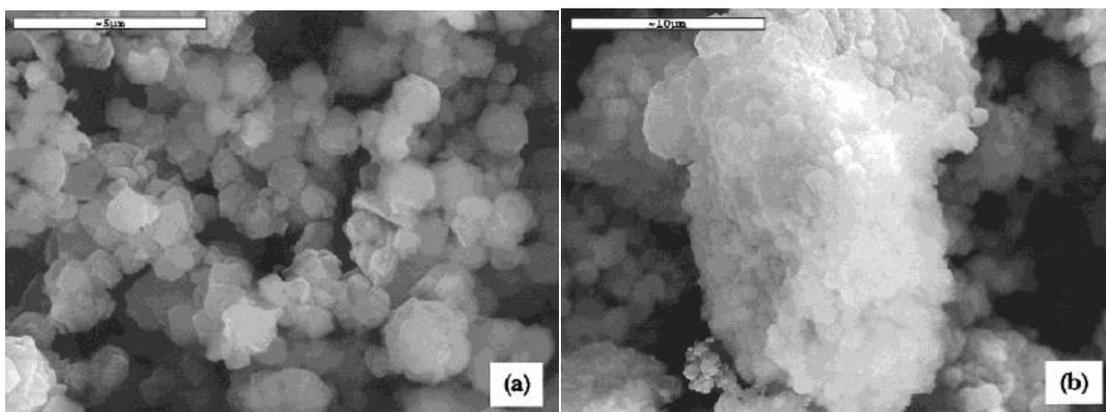


Figura 8: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de cristálitos da zeólita de partida NH_4NaY (a) e de cristálitos zeolíticos aglomerados após desaluminização hidrotérmica (b).³¹

Com respeito às técnicas de Desaluminização por Troca, tem-se que o primeiro método reportado foi aquele proposto por Beyer e Belenykaja, em 1980.^{2,22} A técnica utilizava a desaluminização em fase gasosa por SiCl_4 e consistia em reagir esse agente com a zeólita previamente desidratada a altas temperaturas ($T > 300\text{ }^\circ\text{C}$). A desvantagem do método está no fato de que o mesmo só pode ser aplicado satisfatoriamente em zeólitas de poros grandes, como a zeólita Y, já que é preciso que o SiCl_4 penetre nas cavidades zeolíticas para substituir os átomos de alumínio. Também, é preciso que se faça a desidratação prévia da zeólita, pois a reação entre o tetracloreto de silício e a água é fortemente exotérmica e isso ocasionaria uma destruição instantânea da cristalinidade do material.²

Müllher e colaboradores observaram, por meio da técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), depois de submeter diferentes zeólitas (ZSM-5, beta, entre outras) a tratamento térmico, complexação com ácido oxálico e substituição direta dos átomos de alumínio por silício com o gás SiCl_4 , que o grau de desaluminização das amostras aumentou com o número de sítios ácidos de Brønsted existentes na estrutura dos materiais e que, ao mesmo tempo, o número de sítios defeituosos também aumentou.³² Outros fatores, como tipo de estrutura da zeólita, razão Si/Al da rede e tamanho do cristal, influenciaram bastante na desaluminização utilizando o agente SiCl_4 e, além disso, os autores apontaram a formação de ácido clorídrico como outra

desvantagem, visto que este, gerado durante o tratamento, também pode desaluminizar as zeólitas.

Além do tetracloreto de silício, outro agente desaluminante muito utilizado nas desaluminizações por troca é o hexa(fluoro)silicato(IV) de amônio. Skeels e Breck foram os primeiros a publicar esse método de desaluminização de zeólitas, utilizando como reagente o $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (AHFS, sigla em inglês para *ammonium hexafluoro silicate*) em suspensão aquosa, na presença do acetato de amônio (NH_4OAc) para haver um controle de pH, e subsequente lavagem com água quente.^{2,33-36} O ponto de destaque dessa pesquisa foi a extração do alumínio da rede em condições brandas, gerando compostos de alumínio solúveis e, ao mesmo tempo, fornecendo uma fonte de silício extra para promover uma substituição isomórfica do sítio vacante deixado pelo alumínio retirado.³²⁻³⁴ Dessa forma, era possível desaluminizar zeólitas Y sem praticamente gerar qualquer tipo de espécies EFAI.^{31,33} Nessa técnica de desaluminização, tem-se um processo em duas etapas:²

- reação entre os íons fluoreto (agentes complexantes) e os alumínio intrarreticulares, formando fluoretos de alumínio (AlF_3 e/ou AlF_5^{2-}) e sítios vacantes;

- inserção das espécies monoméricas de silício nas vacâncias ou nos defeitos gerados pela extração do alumínio.

Além disso, esse método é apenas aplicável em zeólitas cujos cátions de compensação formam sais solúveis fluoroaluminados e hexafluorosilicatos, pois, caso houvesse formação de complexos salinos não solúveis, estes poderiam ser depositados nos poros da zeólita, inibindo a reação de desaluminização ou mesmo não podendo ser removidos pela lavagem com água.³⁵ Dessa forma, o processo deve ser realizado em zeólitas com baixa quantidade de sódio e potássio, já que os mesmos conduzem à formação de fluoretos insolúveis que se depositam no interior dos poros da rede zeolítica.² Outra preocupação que deve ser ressaltada é com a quantidade do agente $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ a ser utilizada.^{2,34,35} A hidrólise do ânion fluorossilicato faz com que prótons e íons fluoretos sejam formados, os quais diminuem o pH da solução rapidamente, conduzindo, em alguns casos, a uma rápida desaluminização

(mordenita) e, em outros, a uma destruição quase total da estrutura cristalina (especialmente nos casos de zeólitas A, X e Y). Todavia, enquanto um pH baixo é uma condição desfavorável para determinados tipos de zeólitas, um pH maior que 7 tende a diminuir o grau de substituição do alumínio por silício, devido a reações de polimerização das espécies monoméricas.²

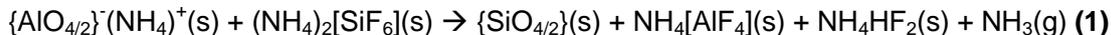
Estudos ainda mostram que apenas uma quantidade limitada de átomos de alumínio pode ser substituída por átomos de silício para que não haja grandes perdas de cristalinidade (desaluminizações em até 50%).^{31,34,36} Isso porque o efeito da desaluminização a altas razões Si/Al com AHFS na acidez e nas propriedades do catalisador do tipo H-Y é bastante influenciado pela presença de uma fase amorfa gerada durante o processo, rica em espécies de alumínio e sílica, em diferentes graus de coordenação e hidratação. Essas espécies de Si fora da rede (sílica depositada ou espécies fluoradas de silício), ainda que existentes em pequenas quantidades para baixas razões Si/Al, aumentam de forma súbita para altos graus de desaluminização.^{31,36} Garralón e colaboradores³³ verificaram que a estrutura final e as características composicionais da zeólita Na-Y, submetida previamente à troca iônica com NH_4^+ , desaluminizada pelo complexo $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, a um pH = 6, dependem fortemente do tempo de reação, da temperatura, dos tratamentos intermediários (lavagem e calcinação) e da proporção molar utilizada de AHFS na reação. Segundo esse trabalho, para substituições de até 30 Al, correspondente a 50% de desaluminização, a estrutura final da zeólita provou ser estável e essencialmente livre de espécies EFAI. Todavia, quando foram feitas reações com alto grau de desaluminização, a estrutura do cristal colapsou progressivamente. Além disso, nenhuma substituição a mais de Al por Si com AHFS foi constatada após a lavagem com água quente. Por outro lado, a calcinação do produto a 500 °C entre 2 ou mais tratamentos subsequentes resultou em uma desaluminização extra acompanhada de uma substancial perda de cristalinidade.^{33,36}

O método de desaluminização via tratamento com AHFS possui a vantagem de produzir menos espécies EFAI que aquele via vapor d'água (*steaming*) e de gerar menores danos à estrutura zeolítica que aquele via tratamento com SiCl_4 , mas, apesar dessa técnica ter se mostrado bastante eficiente, gerando zeólitas com uma maior estabilidade térmica, hidrotérmica e

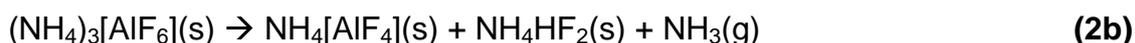
acidez otimizada,³¹ alguns problemas como difícil controle da reação e restrição quanto ao limite possível de Al substituído por Si (aproximadamente 28 Al por cela unitária³⁵) foram identificados. Já foi reportado, por exemplo, que a introdução substitutiva de Si na rede zeolítica é geralmente acompanhada por reações laterais não-substitutivas altamente sensíveis às condições de reação.³⁵

1.3.1.1. Desaluminização no estado sólido com $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$

Tendo em vista as diferentes dificuldades encontradas nos métodos de desaluminização supracitados, em 1994, outra técnica utilizando o $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ como agente desaluminizante foi desenvolvida.³⁴⁻³⁶ Nesse caso, a reação foi conduzida no estado sólido, por meio de um tratamento térmico da mistura da zeólita e do AHFS cristalino, em temperaturas pouco abaixo daquela de decomposição do complexo salino (100 °C), seguida da lavagem dos produtos com água quente.^{34,35} A reação foi descrita como abaixo:



onde $\{\text{AlO}_{4/2}\}^-$ e $\{\text{SiO}_{4/2}\}$ dizem respeito aos tetraedros unitários que constituem a rede. Os átomos de Al e Si unem esses tetraedros por meio da ligação com átomos de oxigênio compartilhados.^{34,35,37} Os subprodutos NH_4HF_2 e $\text{NH}_4[\text{AlF}_4]$ são solúveis em água e, portanto, podem ser extraídos por meio da lavagem ao final da reação. Essa reação no estado sólido ainda foi descrita por meio de duas etapas:^{34,35}

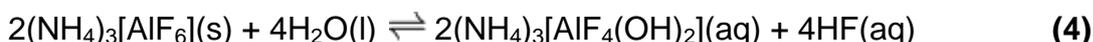


Dessa forma, reações secundárias que resultam na formação de sítios vacantes dependem do estabelecimento do equilíbrio da reação principal. E um rápido progresso da sequência de reação (2a,2b), devido à remoção forçada de amônia do sistema, gera uma desaluminização não substitutiva (formação de sílica amorfa) ou uma remoção de alumínio e/ou silício da rede zeolítica por

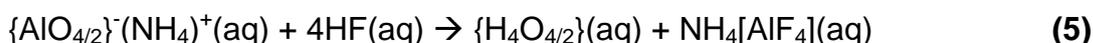
reações consecutivas de $(\text{NH}_4)_3[\text{AlF}_6]$ e NH_4HF_2 . Isso porque tem sido sugerido³⁴ que o composto NH_4HF_2 , na presença de água, causa sérios danos à estrutura cristalina da zeólita e sua formação é favorecida termodinamicamente devido, justamente, à formação da amônia. Assim, um ataque aos átomos de alumínio tetracoordenados por reações consecutivas com NH_4HF_2 pode acontecer de acordo com a Equação 3:



Onde $\{\text{H}_4\text{O}_{4/2}\}$ se refere a sítios de hidroxila, os quais são formados por grupos do tipo $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ (grupos silanóis) conectados via oxigênio a três outros átomos de silício da rede.³⁵ Uma solução encontrada foi a de, então, retardar o escape da amônia por meio de um sistema de reação fechado, mas não hermeticamente fechado, de forma a favorecer o processo global.³⁴ Também, na presença de água na rede zeolítica, a remoção do alumínio não acontece exclusivamente de acordo com a equação (2a). Pál-Borbély e Beyer^{34,35} sugeriram que parte do complexo hexafluoroaluminado formado sofre hidrólise de acordo com a Equação 4:



e reações consecutivas de ataque ao alumínio da rede por HF passam então a ocorrer de acordo com a Equação 5:



Estudos também mostraram que, diferente do método original de Skeels e Breck, a desaluminização pode ser feita pelo menos duas vezes, sem qualquer tratamento intermediário, sem perda de cristalinidade.^{34,35} Outro objeto de estudo frequente na literatura é o estudo dos tipos e da natureza dos complexos de alumínio fluorados, formados durante o processo de desaluminização. Mediante estudo por RMN de estado sólido de ^{27}Al , ^{29}Si e ^{19}F , Kao e Chen,^{24,38} visando elucidar o provável mecanismo de desaluminização, propuseram que o processo envolvendo AHFS pode gerar

diferentes produtos dependendo do pH do meio. Assim, no caso das reações no estado sólido, os materiais obtidos podem ser desaluminizados segundo distintos métodos de acordo com o pH gerado na etapa da lavagem com água quente. Cherif e colaboradores³⁹ ainda estudaram a estabilidade térmica da zeólita Y, desaluminizada com AHFS após troca iônica com cálcio, mediante tratamento ácido-base. Observaram, então, uma otimização dessa propriedade devido à formação de complexos estáveis entre o cálcio e moléculas de oxigênio dos canais. Concluíram, também, que, mesmo com o cálcio aumentando a estabilidade da zeólita, o tratamento ácido, em pH = 2, colapsa a rede zeolítica, mas a estrutura do material em pH = 13 não é afetada.³⁹

Os mecanismos de reação e os produtos formados com ou sem controle de pH serão discutidos com maior profundidade no Capítulo 3 desse trabalho.

1.4. Sítios Ácidos em Aluminossilicatos

As zeólitas possuem importância peculiar como catalisadores ácidos nas indústrias químicas e petroquímicas e sua atividade catalítica está intimamente relacionada com o número e com o tipo de sítios ácidos (Brønsted e/ou Lewis) existentes na estrutura desses sólidos.^{23,40} No caso específico dos materiais zeolíticos, a acidez advém, principalmente, dos sítios ativos ácidos de Brønsted, ilustrados na Figura 9.²³

A presença de apenas SiO₂ tetraédrico nos materiais os tornam eletricamente neutros e, portanto, nenhuma acidez é encontrada em sua superfície. Todavia, sítios ácidos de Brønsted aparecem nas zeólitas porque espécies Si⁴⁺ são isomorficamente substituídas por um cátion metálico trivalente, como o Al³⁺, e uma carga negativa é então criada na rede zeolítica, a qual é balanceada por um próton (H⁺) ou por outros contraíons, como NH₄⁺, K⁺, Na⁺, etc. O sítio de Brønsted nas zeólitas, particularmente, caracteriza-se pela ligação entre o próton e o átomo de oxigênio, o qual ainda está conectado aos átomos vizinhos de silício e alumínio, resultando em sítios hidroxilas (Figura 9b).^{4,12} A primeira descrição da estrutura química desses sítios hidroxilas nas zeólitas foi proposta de forma que o grupo Si-OH estivesse apenas sendo fortemente influenciado pelo alumínio vizinho (Al³⁺) (Figura 9a) e não que ele estivesse, de fato, conectado ao alumínio. Na realidade, essa teoria era uma

extensão do modelo feito para explicar a formação de sítios ácidos fortes na superfície de aluminosilicatos amorfos. Posteriormente, ela foi aperfeiçoada, passando a considerar que o oxigênio está quimicamente ligado tanto ao Al^{3+} quanto ao Si^{4+} .^{4,12} Assim, em zeólitas, as ligações Al-O e Si-O tornam-se praticamente equivalentes devido a um reajuste global das ligações em todo cristal.⁴



Figura 9: Primeiro modelo de estrutura química para os sítios hidroxilas nas zeólitas, que considera que o grupo Si-OH está apenas sendo influenciado pelo alumínio (a); e modelo aperfeiçoado que passa a considerar a existência de uma real ligação química entre oxigênio e alumínio (b).¹²

A introdução do Al na estrutura zeolítica, conforme o modelo representado na Figura 9b, corroborou com o fato de existir uma maior acidez nas zeólitas do que em aluminossilicatos amorfos. A explicação dada para esse incremento na acidez, segundo Corma,¹² tem como base as regras de Gutmann, que tratam sobre a interação entre átomos doadores e aceptores de pares de elétrons. Segundo essas regras, tem-se que:

- 1- O comprimento da ligação mais próxima ao sítio onde a interação doador-aceptor ocorre aumenta quando se aumenta também a força dessa interação;
- 2- O comprimento da ligação aumenta quando seu caráter iônico aumenta;
- 3- Os comprimentos das ligações geradas num sítio de coordenação aumenta quando o número de coordenação aumenta.

Dessa forma, é possível explicar algumas das propriedades dos sítios de Brønsted das zeólitas: por um lado, a coordenação do oxigênio com o alumínio irá aumentar seu número de coordenação total e, conseqüentemente, segundo a terceira regra, aumentará o comprimento da ligação OH, o que está relacionado a uma maior força ácida do sítio hidroxila; por outro lado, um aumento na eletronegatividade na vizinhança do grupo OH induz uma

transferência de densidade eletrônica do átomo menos eletronegativo (H) para o mais eletronegativo (O). Então, em concordância com a segunda regra, um aumento no comprimento da ligação OH deverá ocorrer, com o correspondente aumento na acidez.^{4,12}

De forma simplificada, pode-se compreender melhor a acidez das zeólitas ao se representar seu interior segundo as Figuras 10a, 10b e 10c abaixo:

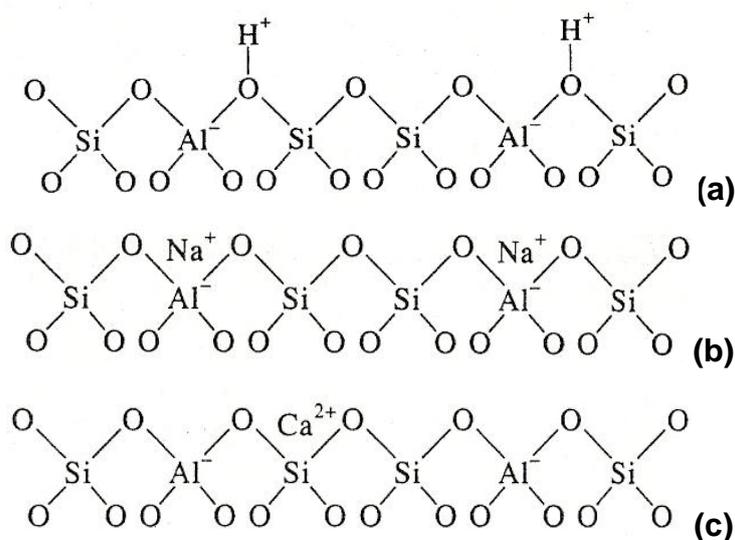


Figura 10: Representação simplificada da estrutura das zeólitas nas suas formas (a) protônica, com destaque para o sítio ácido de Brønsted, e (b) sódica e (c) após troca iônica com o cálcio.¹⁰

Assim como discutido anteriormente, a Figura 10a mostra a ligação química entre o grupo –OH e os átomos vizinhos de Si e Al, formando, então, o sítio ácido de Brønsted. Já é reconhecido que o próton é móvel dentro da estrutura zeolítica e estudos baseados em espectros de infravermelho demonstram evidências dos grupos hidroxilas em diversas frequências, a depender do ambiente em que o grupo OH se encontra, da estrutura da zeólita e sua composição.^{4,10} Além disso, a força ácida de sítios de Brønsted também depende de sua geometria local: das ligações T-O e dos ângulos T-O-T, relacionados com a estrutura da zeólita.^{4,12} Cálculos computacionais demonstraram que a energia de desprotonação da ponte Si(OH)Al diminui com o aumento do ângulo T-O-T, aumentando, conseqüentemente, a acidez do sólido.^{4,12} As cargas negativas geradas pelo alumínio na estrutura podem ainda ser compensadas por cátions alcalinos, como Na⁺ (Figura 10b). Essas zeólitas,

então, não apresentam acidez de Brønsted. Sítios ácidos dessa natureza só poderão ser gerados mediante troca iônica dos cátions alcalinos por prótons ou por NH_4^+ seguida de calcinação, ou por cátions divalentes, como o cálcio (Figura 10c), ou trivalentes via tratamento térmico do material.¹² Como pode ser observado na Figura 10c, um único cátion Ca^{2+} balanceia a carga de dois tetraedros AlO_4^- . Na realidade, a carga negativa não está localizada em um ou dois tetraedros; ela está distribuída por toda a rede formada pelos oxigênios.¹⁰ Zeólitas com cátions divalentes ou trivalentes, quando hidratadas, hidrolisam-se facilmente e a reação com a água possibilita a formação de sítios de Brønsted.

A composição química do catalisador é um dos fatores supracitados do qual depende a acidez de Brønsted na zeólita e merece destaque porque diz respeito à influência da razão Si/Al nos materiais ácidos. Como as desaluminizações interferem diretamente na taxa de silício e alumínio na rede zeolítica, discutir a modificação da acidez devido a esse fator se torna crucial. Segundo o que vem sendo exposto, a acidez de Brønsted depende das cargas geradas nas zeólitas pelos átomos de alumínio. Então, fica claro que o número total de sítios ácidos de Brønsted presentes no catalisador irá depender da razão Si/Al reticular, ou, de forma mais geral, da proporção dos cátions $\text{M}^{4+}/\text{M}^{3+}$.¹² O aumento da proporção Si/Al na zeólita faz com que os sítios ácidos de Brønsted se tornem mais isolados e, dessa forma, ocorre um aumento da força ácida total do material.⁴¹ Isso ocorre porque a “competição” entre sítios ácidos $-\text{OH}$, existente principalmente para zeólitas, como a Y, que possuem baixa razão Si/Al, diminui e, com isso, a força dos sítios remanescentes é ressaltada.^{7,41} Todavia, investigações do efeito da razão Si/Al na acidez de Brønsted de zeólitas têm sido feitas a partir de reações modelo, como o craqueamento do propano. Para essa reação especificamente, Xu e colaboradores⁴² constataram que não houve diferenças na atividade catalítica de zeólitas Y, contendo sítios ácidos de Brønsted fortes, com diferentes razões Si/Al e com diferentes quantidades de espécies EFAl.

Estudos também confirmaram que a frequência de estiramento dos grupos hidroxila $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$ em zeólitas contendo alto grau de alumínio diminui quando retira-se alumínio da estrutura.^{4,12} Isso demonstra um enfraquecimento na ligação OH e, conseqüentemente, um incremento na acidez de Brønsted.⁴

Dessa forma, os dados de infravermelho, juntamente com resultados obtidos por RMN no estado sólido de ^1H , sugerem que sítios ácidos de Brønsted em zeólitas do tipo H-Y aumentam em força quando se diminui a quantidade de Al do material.^{4,12}

Além dos sítios ácidos de Brønsted, as zeólitas podem ainda apresentar sítios ácidos de Lewis, isto é, sítios que aceitam pares de elétrons. Estes estão relacionados com a formação de agregados óxidos ou íons dentro dos poros das zeólitas e são tratados como espécies EFAl, já discutidas anteriormente.^{4,12} A presença de alumínio fora da rede zeolítica pode aumentar a acidez dos sítios de Brønsted devido ao chamado efeito de polarização, que gera uma interação entre sítios ácidos de Lewis e Brønsted,^{4,12,23,43} ou pode ter sua própria atividade catalítica.¹² Também, pode bloquear um sítio ativo por troca iônica com o próton ou mesmo bloquear o acesso aos microporos formando volumosas espécies oligoméricas.^{4,23,44} As espécies EFAl podem assumir diversas formas, como Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, AlO^+ , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{AlO}(\text{OH})$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, etc.,^{2,4} e, por isso, sua influência no comportamento catalítico da zeólita pode variar, podendo aumentar e diminuir a força de sítios ácidos de Brønsted; polarizar moléculas, aumentando sua reatividade química; e catalisar uma transformação química.⁴

Estudos computacionais utilizando o método ONIOM como base de cálculo demonstraram que a força ácida em zeólitas Y é afetada pela localização das espécies EFAl (sítios de Lewis).⁴¹ Por exemplo, um significativo decréscimo na força ácida dessa zeólita foi verificado quando houve uma migração intramolecular do próton do átomo de oxigênio da rede para o átomo de oxigênio dos sítios de Lewis. Esse comportamento foi encontrado para sistemas do tipo AlO^+ /zeólita, bem como para espécies EFAl $\text{Al}(\text{OH})_2^+$. Além disso, os cálculos mostraram que o principal papel das espécies EFAl não é o de apenas aumentar a força ácida do material pelo sinergismo Brønsted/Lewis, mas o de estabilizar a base conjugada (espécies aniônicas) por ligações hidrogênio ou por interações nucleofílicas. A estabilização possui papel central no desenvolvimento de catalisadores mais ativos, já que ela promove uma deslocalização da carga negativa da base conjugada, que equilibra os átomos na vizinhança dos sítios ácidos.⁴¹

Sendo assim, espécies EFAI vêm sendo estudadas porque são capazes de modificar a atividade dos catalisadores, já que elas estabilizam a rede zeolítica, formam fases ativa e possuem, como já falado, capacidade de gerar um efeito sinérgico com sítios ácidos de Brønsted vizinhos (Figura 11).⁴⁵ Apesar de existirem pequenas discrepâncias na literatura, a maioria dos resultados indica que a força ácida das zeólitas é comparável a soluções 90% de ácido sulfúrico. Koltunov e Sobolev,⁴⁶ inclusive, concluíram que a força ácida das zeólitas H-USY estudadas se igualou àquela fornecida pelo ácido sulfúrico para a clivagem do hidroperóxido de cumeno, para formação de fenol e acetona.

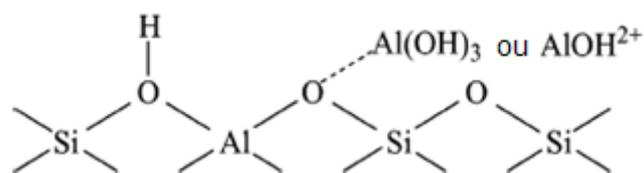


Figura 11: Representação do efeito sinérgico existente entre o oxigênio mais próximo ao sítio ácido de Brønsted e as espécies EFAI nas zeólitas.⁴⁵

Como pôde ser observado, a acidez de zeólitas envolve fenômenos relativamente complicados, devido, principalmente, a sua característica heterogênea intrínseca.²³ A perda de sítios ácidos fracos e/ou médios com o aumento do grau de desaluminização, por exemplo, independe do método utilizado. Todavia, o decréscimo de força dos sítios ácidos fortes depende profundamente da metodologia envolvida e, portanto, é afetado de diferentes formas, a depender do método utilizado na desaluminização.^{23,24} Em geral, a desaluminização via AHFS, tema desse trabalho, mostra-se seletiva para zeólitas Y, já que é possível gerar, nesses materiais, uma alta proporção de sítios ácidos fortes a graus relativamente baixos de desaluminização.³¹

1.4.1. Determinação da Acidez por Adsorção de Moléculas-Prova

A determinação da acidez em sólidos ácidos é matéria de intenso debate na literatura e várias metodologias vêm sendo reportadas.^{41,47} Na realidade, não há um método universal aceito para se determinar a força ácida dos

sólidos e os resultados dependem bastante da técnica empregada. Dentre as diversas técnicas existentes, a adsorção de bases (moléculas-prova) é uma das mais utilizadas para se caracterizar a distribuição dos sítios ácidos nos materiais zeolíticos, juntamente com a espectroscopia de infravermelho, análise por termogravimetria (TG), calorimetria e dessorção por temperatura programada (TPD).^{41,47,48}

Diversos trabalhos utilizando moléculas-prova podem ser encontrados na literatura e, dentre as bases estudadas, pode-se citar a amônia (NH₃),^{23,26,49} a piridina (C₅H₅N),^{23,40,47,48,50} a 2,6-lutidina ou 2,6-dimetilpiridina (C₇H₉N),^{47,50} a 2,4,6-colidina ou 2,4,6-trimetilpiridina (C₈H₁₁N),⁵⁰ a 2,6-di-terc-butilpiridina (C₁₃H₂₁N),^{47,51} as difosfinas (Ph₂P(CH₂)₃PPh₂, por exemplo),⁵² o monóxido de carbono (CO),^{53,54} as nitrilas,⁵⁵ dentre outras. Assim, o estudo de acidez baseado em moléculas-prova tem se mostrado uma importante ferramenta para se determinar a natureza e o número de sítios ácidos em catalisadores sólidos. A descoberta dessas diferentes bases disponibilizou uma vasta quantidade de informações sobre a acidez de zeólitas. Sabe-se, por exemplo, que moléculas-prova como piridina, amônia e aminas formam ligações químicas com os prótons dos grupos hidroxila e, portanto, são capazes de fornecer dados de concentração de sítios ácidos nos materiais. Por outro lado, moléculas aromáticas (por exemplo, o tolueno),⁵⁶ olefinas, CO e H₂S podem ser utilizadas para se obter informações sobre a força dos sítios protônicos e sobre a acessibilidade (localização) desses sítios ácidos de Brønsted para as bases utilizadas.⁵⁷

Diferentes moléculas pequenas de hidrocarbonetos halogenados têm sido estudadas, principalmente moléculas derivadas do etano e eteno.⁵⁸ Jaumain e Su monitoraram também a adsorção de clorometano (CH₃Cl) em zeólitas com diferentes estruturas e razões Si/Al.⁵⁷ Segundo esse trabalho, a alta eletronegatividade do átomo de cloro faz com ele interaja com os grupos hidroxila das zeólitas por meio de uma ligação hidrogênio (Figura 12), tornando possível medir a acidez dos sólidos.⁵⁷ Nos casos em que são utilizadas bases como piridina e alquiltridina (2,6-lutidina, 2,6-di-terc-butilpiridina, etc.), a acidez das zeólitas pode ser investigada pela diferença de tamanho entre essas moléculas-prova e, especificamente no caso das alquiltridinas, a acessibilidade aos sítios ácidos é modificada pela resistência estérica.⁵⁷ Para se investigar a

concentração de sítios ácidos de Brønsted na região de abertura dos poros das zeólitas, a adsorção tanto de di-terc-butilpiridina (DTBPy), de lutidina (Lut), como de piridina (Py) pode ser utilizada, já que as três moléculas interagem com os grupos hidroxila da rede para formar íons piridínios ($\equiv\text{N}^+\text{-H}$). Todavia, como o diâmetro cinético da DTBPy (0,7 nm) é significativamente maior que o da Py (0,54 nm), apenas sítios ácidos de superfície ou das regiões de abertura dos poros das zeólitas serão acessíveis a essa base mais volumosa, enquanto que a piridina consegue atingir grande parte dos sítios.⁵⁹

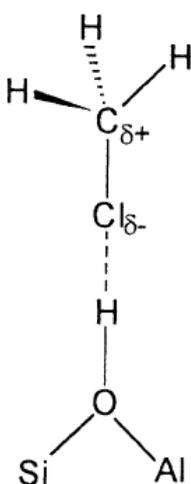


Figura 12: Representação esquemática da interação do CH_3Cl com os grupos hidroxilas das zeólitas.⁵⁷

A Tabela 2 resume as moléculas-prova mais utilizadas para se caracterizar a acidez de zeólitas e ainda mostra as informações que podem ser obtidas com a adsorção das bases indicadas. Como pode ser observado, para zeólitas com poros pequenos, o uso da amônia como molécula-prova é preferido, pois alguns sítios podem não ser acessíveis para bases como a piridina, mas ambas as moléculas são frequentemente utilizadas para se caracterizar a força dos sítios ácidos. Também, enquanto o uso de bases fortes possui a vantagem de determinar e diferenciar especialmente sítios ácidos de Brønsted, moléculas com fraco potencial para doar elétrons possui a vantagem de caracterizar melhor os sítios ácidos de Lewis.⁵⁹

Tabela 2: Moléculas-prova frequentemente utilizadas para adsorção em zeólitas.^{59*}

Molécula-Prova	Dados que podem ser auferidos com a adsorção	Comentários
Amônia	Tipo e concentração de sítios ácidos.	Tamanho pequeno, pode acessar quase todos os sítios microporosos.
Aminas Alifáticas	Tipo e concentração de sítios ácidos.	Possíveis reações intramoleculares.
Piridina	Tipo e concentração de sítios ácidos.	Acesso apenas a poros medianos (abertura com 10 átomos de oxigênio) e canais maiores.
Piridina Substituída	Tipo e concentração de sítios ácidos; acessibilidade/localização dos sítios.	Adsorção nos sítios próximos à abertura dos poros.
Benzeno, Tolueno, Xileno	Força ácida; acessibilidade aos sítios.	Possíveis reações (isomerização) nos sítios ácidos fortes; absorção lenta para isômeros volumosos do xileno em zeólitas de poros medianos.
Alcanos	Força ácida; acessibilidade aos sítios.	Boa escolha para adsorção nos sítios em que se deseja fazer uma conversão de hidrocarbonetos.
Pirrol	Tipo e concentração de sítios básicos.	Possíveis reações intermoleculares.
CO ₂	Tipo e concentração de sítios básicos.	Possibilidade de formação de vários carbonatos.
Nitrilas	Tipo e concentração de sítios ácidos; localização dos sítios.	O uso de diferentes moléculas com grupos nitrila permite obter informações sobre a localização dos diversos sítios protônicos e catiônicos, tanto na superfície externa quanto nos diferentes canais das zeólitas.
CO	Cátions metálicos, tipos e concentração de sítios ácidos.	Baixa temperatura necessária para a adsorção em zeólitas.
NO, NO ₂	Cátions metálicos, tipos e concentração de sítios ácidos.	Formação de nitratos na superfície do catalisador.

*com adaptações

OBJETIVOS

O sistema de canais das zeólitas levam à formação de sólidos com uma alta área superficial e grande volume de poro, capazes de adsorver ótimas quantidades de hidrocarbonetos. Essa característica somada à presença de sítios ativos no interior das cavidades acaba por produzir um catalisador único,

considerado como um microreator catalítico.⁹ Sendo assim, a química de superfície se mostra bastante promissora e possui grande aplicação industrial, tendo, as zeólitas, uma participação significativa nos procedimentos que utilizam catálise ácida.⁷ A zeólita Y, em especial, é o catalisador responsável pela primeira etapa do craqueamento quando se utiliza o processo em leito catalítico fluidizado (FCC), largamente adotado em países, como o Brasil, que têm que craquear petróleos pesados de cadeia longa. Dessa forma, dentre os diferentes tipos de catalisadores sólidos ácidos, as zeólitas provaram ser particularmente úteis para realizar a transformação catalítica dos hidrocarbonetos de interesse comercial nos campos da refinaria de óleo, da petroquímica, e da produção química. Uma das razões para esse sucesso é a possibilidade de se modificar a força ácida do catalisador, a qual pode ser adaptada à acidez necessária para uma reação particular, aumentando assim a conversão para um determinado produto.

Além do interesse particular na catálise do craqueamento do petróleo, as zeólitas ainda estão sendo vastamente utilizadas para o controle de poluentes, como por exemplo, no controle da emissão de compostos orgânicos voláteis (VOCs, sigla em inglês para *Volatile Organic Compounds*),^{60,61} de clorofluorcarbonetos (CFCs),⁶² bem como no tratamento de efluentes.⁶³ Elas vêm substituindo ácidos como HF, HCl e H₂SO₄ nos processos catalíticos e ainda reduzem a produção de resíduos e o gasto de energia com a diminuição do número de passos intermediários do tratamento.⁷ Já foi constatado, por exemplo, que zeólitas Y desaluminizadas, por serem mais hidrofóbicas que o material de partida, são capazes de remover seletivamente compostos orgânicos de efluentes residuais urbanos.⁶³ Além disso, zeólitas Y desaluminizadas via tratamento com (NH₄)₂SiF₆ foram utilizadas eficazmente como catalisadores na destruição oxidativa de VOCs clorinados, como o 1,2-dicloroetano.⁶⁰ Tendo isso em vista, torna-se importante o estudo que visa caracterizar e melhorar a acidez dos catalisadores zeolíticos. A localização e a acessibilidade dos sítios ativos dentro dos poros das zeólitas, por exemplo, podem ser investigadas por meio da adsorção de moléculas-prova do tipo alquilpiridinas de diferentes tamanhos.⁶⁴ Estudos desse tipo estão disponíveis na literatura em número reduzido, principalmente quando se trata de zeólitas desaluminizadas.

Assim, o presente trabalho estuda então a desaluminização da zeólita Y em diferentes razões Si/Al e com temperaturas de ativação variando de 80 a 200 °C. A reação foi conduzida no estado sólido, utilizando-se como reagente desaluminizante o hexa(fluoro)silicato(IV) de amônio. Os materiais preparados foram caracterizados por meio das técnicas de DRX, Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG/DTG), Fluorescência de Raios X (FRX), Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido com Rotação no Ângulo Mágico de ^{29}Si e ^{27}Al (MAS-RMN) e Análise Elementar de Carbono, Nitrogênio e Hidrogênio (CHN). As variações de acidez de cada catalisador preparado foram estudadas com base na adsorção de moléculas-prova. Para isso, foram utilizados os métodos de adsorção gasosa de piridina, bem como adsorção e calorimetria em fase líquida (Método Cal-Ad) das bases piridina, 2,6-lutidina e 2,6-di-terc-butilpiridina. O estudo da acidez dos sólidos por meio dessas três diferentes bases permite que sítios hidroxila sejam distinguidos dos sítios metálicos.⁴⁶ Por fim, desejando investigar as alterações de hidrofiliicidade e hidrofobicidade dos catalisadores preparados, as zeólitas foram submetidas a um ensaio catalítico, na reação de esterificação do ácido acético com etanol. As taxas de conversão foram então analisadas por meio de Cromatografia Gasosa (CG).

Capítulo 2

EXPERIMENTAL

2. METODOLOGIA

2.1. Materiais Utilizados

- Zeólita Y (CBV 300), na forma amoniacal (NH₄-Y), obtida da Zeolyst International com as seguintes características:
 - razão molar SiO₂/Al₂O₃ = 5,10;
 - área superficial = 925 m² g⁻¹;
 - parâmetro de cela unitária = 24,68; e
 - 2,8% em massa de Na₂O.
- Hexa(fluoro)silicato(IV) de amônio, (NH₄)₂SiF₆, pureza = 98%, Aldrich;
- Ácido Bórico, H₃BO₃, pureza ≥ 99,5%, Vetec;
- Piridina, C₅H₅N, pureza ≥ 99,5%, Vetec;
- 2,6-Lutidina, C₇H₉N, pureza ≥ 99%, Aldrich;
- 2,6-di-terc-butilpiridina, C₁₃H₂₁N, pureza ≥ 97%, Aldrich;
- Cicloexano, C₆H₁₂, pureza ≥ 99%, Vetec;
- Etanol (EtOH), CH₃CH₂OH, pureza ≥ 99,8%, Vetec;
- Ácido Acético, CH₃COOH, pureza ≥ 99,7%, Vetec;
- Acetato de Butila, C₆H₁₂O₂, pureza ≥ 99,5%, Vetec;
- Peneira molecular 3A, Aldrich;
- Pentóxido de fósforo, P₂O₅, pureza ≥ 98%, Merck;
- Hidreto de cálcio, CaH₂, pureza ≥ 98%, Merck;
- Silício elementar, Si, Fluka AG;
- Brometo de potássio, KBr, pureza ≥ 99,5%, Merck;
- Hidrogênio, H₂, pureza ≥ 99,999%, White Martins;
- Ar sintético, pureza ≥ 99,999%, White Martins;
- Hélio, He, pureza ≥ 99,999%, White Martins;
- Nitrogênio, N₂, pureza ≥ 99,999%, White Martins.

2.2. Preparação dos Catalisadores: desaluminização da zeólita Y por substituição isomórfica.

O presente trabalho investigou as modificações geradas pela desaluminização no estado sólido da zeólita Y (obtida da Zeolyst), sem calcinação prévia, com o agente desaluminizante hexa(fluoro)silicato(IV) de amônio, $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, em quatro diferentes razões (5, 10, 15 e 20% m/m) e em temperaturas, que variaram de 80 a 200 °C (80, 100, 120, 140, 160, 180 e 200 °C). Dessa forma, cada uma das oito temperaturas estudadas gerou quatro catalisadores desaluminizados nessas diferentes proporções, totalizando, então, 28 amostras.

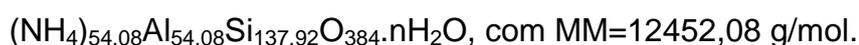
Assim, para a reação no estado sólido, a seguinte metodologia foi utilizada: 3 g da zeólita foram misturados fisicamente com massas calculadas de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ para se obter os graus de desaluminização de 5, 10, 15 e 20%. Sabendo-se que a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ da zeólita Y utilizada é igual a 5,10, tem-se que:

$$5,10x\left(\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}\right)x\left(\frac{\text{Si}}{\text{SiO}_2}\right)x\left(\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{2\text{Al}}\right) \rightarrow \left(\frac{\text{Si}}{\text{Al}}\right)_{\text{total}} = \frac{5,10}{2} = 2,55 \quad \text{ou} \quad \text{Si} = 2,55\text{Al}$$

Como o número de tetraedros da zeólita Y por cela unitária é igual a 192, a quantidade de matéria de alumínio e de silício pode ser encontrada utilizando-se a igualdade acima:

$$\begin{aligned}\text{Si} + \text{Al} &= 192 \\ 2,55\text{Al} + \text{Al} &= 192 \leftrightarrow 3,55\text{Al} = 192 \leftrightarrow \text{Al} = 54,08 \\ \therefore \text{Si} &= 192 - 54,08 = 137,92\end{aligned}$$

Portanto, tem-se que a equação geral para o material de partida é:



Para um grama de zeólita, então, há $4,34 \cdot 10^{-3}$ mol de Al, de forma que, para se desaluminizar o material de partida em 10%, por exemplo, deve-se retirar $4,34 \cdot 10^{-4}$ mol de Al:

$$1 \text{ g} \times \left(\frac{1 \text{ mol}}{12452,08 \text{ g}}\right) \times \left(\frac{54,08 \text{ mol Al}}{1 \text{ mol}}\right) = 4,34 \cdot 10^{-3} \text{ mol Al}$$

$$4,34 \cdot 10^{-3} \text{ mol Al} - 100\%$$

$$4,34 \cdot 10^{-4} \text{ mol Al} - 10\%$$

Como a massa molar do complexo adicionado, $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, é 178,14 g/mol, para um grama da zeólita Y, deve-se misturar mecanicamente, conforme mostra os cálculos abaixo, $7,90 \cdot 10^{-2}$ g do agente desaluminizante de forma a se obter um grau de desaluminização de 10%. Como, na realidade, desejou-se desaluminizar 3 g da zeólita Y, os valores tiveram que ser triplicados.

$$4,34 \cdot 10^{-4} \text{ mol Al} \times \left(\frac{1 \text{ mol Si}}{1 \text{ mol Al}}\right) \times \left(\frac{1 \text{ mol } (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6}{1 \text{ mol Si}}\right) \times \left(\frac{178,14 \text{ g}}{1 \text{ mol}}\right) = 7,74 \cdot 10^{-2} \text{ g } (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$$

$$7,74 \cdot 10^{-2} \text{ g } (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 \rightarrow 98 \% \text{ (pureza do complexo)}$$

$$7,90 \cdot 10^{-2} \text{ g } (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 \rightarrow 100 \%$$

$$\text{Valor a ser pesado do complexo} = 3 \times 7,90 \cdot 10^{-2} = 2,37 \cdot 10^{-1} \text{ g } (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$$

O mesmo procedimento acima foi feito para se encontrar os valores das massas de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ para se desaluminizar a zeólita de partida em 5, 15 e 20%. A Tabela 3 resume as massas que foram pesadas em exatidão do complexo nas quatro razões Si/Al.

Tabela 3: Massas pesadas de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ para desaluminizar 3 g de zeólita Y de forma a se modificar as razões Si/Al em 5, 10, 15 e 20%.

Grau de Desaluminização (%)	Massa pesada do complexo $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ para 3 g de zeólita Y
5	(0,1185 ± 0,0001) g
10	(0,2370 ± 0,0001) g
15	(0,3553 ± 0,0001) g
20	(0,4736 ± 0,0001) g

As massas do complexo desaluminizante e os 3 g da zeólita Y foram macerados nessas diferentes proporções e colocados separadamente em placas de Petri. Em seguida, as amostras foram submetidas ao tratamento térmico nas oito temperaturas supracitadas (de 80 a 200 °C), em forno a vácuo, durante 2 h, para promoção da reação no estado sólido. Depois da reação, o forno foi resfriado ainda sob vácuo até temperatura ambiente e o sólido resultante foi lavado com água quente duas vezes para eliminar os

subprodutos formados, tais como, NH_4HF_2 , $\text{NH}_4[\text{AlF}_4]$, AlO_4^- .³⁴ É importante ressaltar a importância do procedimento de lavagem nas propriedades finais das amostras obtidas. Caso a zeólita não seja lavada eficazmente, as impurezas remanescentes irão afetar as futuras análises dos materiais.^{2,33} Os sólidos após lavagem foram secos em estufa a 100 °C e armazenados em frascos âmbar.

2.3. Identificação das Amostras

Para identificar as zeólitas, optou-se pela utilização de um código que refletisse o grau de desaluminização e a temperatura utilizada na reação. A zeólita Y de partida recebeu a denominação “Y-pura” e os materiais modificados foram nomeados da seguinte maneira:

Y(80)5 → zeólita Y desaluminizada a 80 °C, em 5%;

Y(80)10 → zeólita Y desaluminizada a 80 °C, em 10%;

Y(80)15 → zeólita Y desaluminizada a 80 °C, em 15%;

Y(80)20 → zeólita Y desaluminizada a 80 °C, em 20%;

Y(100)5 → zeólita Y desaluminizada a 100 °C, em 5%;

Y(100)10 → zeólita Y desaluminizada a 100 °C, em 10%;

Y(100)15 → zeólita Y desaluminizada a 100 °C, em 15%;

Y(100)20 → zeólita Y desaluminizada a 100 °C, em 20%...

e assim por diante, para as temperaturas 120, 140, 160, 180 e 200 °C.

As amostras posteriormente calcinadas, para retirada de água e compostos fisicamente adsorvidos, tiveram seu código acrescido da letra “C” ao final. Por exemplo:

Y(120)10 → zeólita Y desaluminizada a 120 °C, em 10%;

Y(120)10C → zeólita Y desaluminizada a 120 °C, em 10% e calcinada.

Para qualquer outra alteração na estrutura zeolítica, o código da amostra foi acrescentado da abreviação do material adicionado. Por exemplo, na caracterização estrutural por DRX, em que as amostras foram misturadas mecanicamente com Si elementar, seus códigos foram acrescidos do símbolo Si (ex., Y(100)10C-Si). Nos experimentos de adsorção de moléculas-prova, os códigos foram alterados de acordo com a abreviação da base e da fase estudada e acrescidos da abreviação “Ad”:

Y(120)5C-Py → zeólita Y desaluminizada a 120 °C, em 5%, calcinada e submetida à adsorção gasosa de piridina;

Y(80)15C-DTBPY-L → zeólita Y desaluminizada a 80 °C, em 15%, calcinada e submetida à adsorção líquida de 2,6-di-terc-butilpiridina.

Por fim, para os experimentos de calorimetria utilizando moléculas-prova, os códigos foram acrescidos da abreviação “Cal” seguida da abreviação da base utilizada:

Y(100)20C-CalLut → zeólita Y desaluminizada a 100 °C, em 20%, calcinada e submetida à calorimetria com 2,6-lutidina.

2.4. Técnicas de Caracterização Estrutural

As técnicas de caracterização estrutural serviram basicamente, nesse trabalho, para determinar as razões Si/Al total e de rede dos materiais, estimar a quantidade de espécies EFAI nas amostras, verificar modificações estruturais e para determinar o grau de cristalinidade e os parâmetros de cela da zeólita de partida e daquelas modificadas.

2.4.1. Difração de Raios X (DRX)

As zeólitas possuem padrões de difração de raios X característicos, já que são sólidos cristalinos. Por isso, torna-se possível utilizar esses difratogramas qualitativamente, para identificar a zeólita e detectar a existência de outras formas cristalinas, e, quantitativamente, para determinar o grau de pureza, a cristalinidade e os parâmetros de cela dos materiais.²

Os difratogramas presentes nessa dissertação foram obtidos por meio de um difratômetro de pó da Bruker, modelo D8 Focus, com radiação $\text{CuK}\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$ a 40 kV e 30 mA. A varredura foi feita a 1°/min e os valores de 2θ foram analisados na região de 2 a 50°. Apesar de ser uma técnica bastante utilizada, a difração de raios X apresenta alguns inconvenientes, na medida em que as determinações se fazem de forma relativa, por comparação das intensidades de certos picos de difração da amostra em questão com um material padrão, o qual se considera perfeitamente puro e cristalino.² Por isso, um cuidado foi tomado na escolha dos picos de difração cujas intensidades

foram comparadas, já que alguns picos, principalmente aqueles em baixos ângulos de difração, variam sensivelmente em intensidade de acordo com o grau de hidratação da zeólita.²

Sendo assim, a determinação da porcentagem de cristalinidade das amostras se deu de forma relativa, calculada por comparação da soma das intensidades dos principais picos de difração das zeólitas modificadas, correspondentes às reflexões [220], [311], [331], [511,333], [440], [533], [642], [822,660], [555,751] e [664], com a somatória das intensidades dos mesmos picos de difração de uma amostra padrão, que, nesse caso, foi a zeólita Y de partida. Os cálculos foram realizados de acordo com a Equação 6 abaixo^{2,4}, utilizando o programa OPUS®, da Bruker.

$$\%C = \left[\frac{\text{intensidades da amostra}}{\text{intensidades do padrão}} \right] \times 100 \quad (6)$$

É importante ressaltar que, para se determinar a posição exata dos picos citados acima, utilizou-se um padrão interno, o silício elementar, 15% em massa, com reflexão [111] em $2\theta = 28,4$. Com isso, foi também possível obter os parâmetros de cela unitária (a_0) antes e após desaluminização. Para essas medições, utilizou-se cada uma das reflexões [440], [533], [642] e [555] na Equação 7. A média dos valores obtidos com as reflexões acima fornece o valor da cela unitária:^{2,4}

$$a_0 = [(d_{hkl})^2 (h^2 + k^2 + l^2)]^{1/2} \quad (7)$$

onde d_{hkl} representa a distância entre os planos de reflexão, determinados pelos índices de Miller hkl, em angstroms (Å), e é definido pela Lei de Bragg como sendo:^{2,4,65}

$$d_{hkl} = (\lambda/2\text{sen}\theta) \quad (8)$$

com λ representando o comprimento de onda da radiação dos raios X, o qual, para a radiação $\text{CuK}\alpha$, é igual a 1,5406.^{2,65}

Dessa forma, a razão Si/Al da rede pôde ser calculada de acordo com a Equação 9:

$$N_{Al} = 107,1(a_o - 24,238) \quad (9)$$

onde N_{Al} é o número de átomos de Al por cela unitária e a_o é o tamanho de cela unitária em Å. Sendo assim, o número de átomos de Si também pôde ser calculado, visto que a soma dos átomos de alumínio e silício na zeólita Y totaliza 192. Portanto:

$$N_{Si} = 192 - N_{Al} \quad (10)$$

É possível ainda calcular a razão Si/Al utilizando os dados de parâmetro de cela obtidos por DRX. A Equação 11, proposta por Lutz e colaboradores,²² expressa a relação existente entre a_o e a proporção Si/Al:

$$x = 5,348a_o \text{ (nm)} - 12,898 \quad (11)$$

onde a_o é o parâmetro de cela obtido por DRX e $x = [1 + (Si/Al)]^{-1}$, para $0,1 < x < 0,5$.

2.4.2. Infravermelho (FT-IR)

Os espectros de FT-IR da região estrutural das amostras calcinadas e não calcinadas e daquelas geradas após os experimentos de adsorção líquida e gasosa foram obtidos por meio de um espectrômetro da Nicolet (Modelo 6700) e foram analisados pelo programa OPUS®, da Bruker. Os gráficos foram plotados no programa Matlab®. Para as análises estruturais, as aquisições foram feitas em temperatura ambiente, com 128 varreduras, numa resolução de 2 cm^{-1} . Já para as análises após adsorção das bases, os espectros foram gerados com resolução de 8 cm^{-1} , também com 128 varreduras e em temperatura ambiente. A modificação de resolução foi feita procurando amenizar os ruídos existentes na banda de interesse, correspondente à

adsorção das moléculas-prova. Todos os materiais preparados foram diluídos em KBr, com 1% em massa do catalisador (1 mg da zeólita para 100 mg de KBr).

As vibrações relacionadas às ligações entre os tetraedros TO_4 são sensíveis à estrutura e, por isso, permitem obter informações sobre modificações estruturais e relação Si/Al intrarreticular.² Lutz e colaboradores²² propuseram a Equação 12 para o cálculo da razão Si/Al, baseando-se no fato de que as vibrações dos anéis duplos da zeólita Y (região de 570 e 600 cm^{-1}) são sensíveis a modificações da estrutura, mas, nas zeólitas desaluminizadas, não são alteradas pela presença de espécies EFAI.⁴ Sendo assim, essas equações foram também utilizadas nesse trabalho para comparação da razão Si/Al dos materiais preparados.

$$x = 3,857 - 0,00621w_{DR} (cm^{-1}) \quad (12)$$

onde w_{DR} é o modo de vibração dos anéis duplos na região entre 570 e 600 cm^{-1} e $x = [1 + (Si/Al)]^{-1}$, para $0,1 < x < 0,3$.

2.4.3. Fluorescência de Raios X (FRX)

A Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (*Energy-dispersive X-ray fluorescence* – FRX/EDX) é outra técnica instrumental que serve também para análise da razão Si/Al das amostras desaluminizadas. Mas, ao contrário da técnica de DRX e das análises obtidas por meio dos espectros no infravermelho, o FRX fornece dados de Si/Al total do material (espécies de rede + espécies EFAI), enquanto que aquelas duas outras técnicas informam apenas a razão Si/Al de rede. Assim, para essas análises, utilizou-se um espectrômetro de FRX/EDX da Shimadzu, modelo EDX-720, que analisa a faixa de elementos que vai do sódio ($_{11}Na$) ao urânio ($_{92}U$), com tubo de raios X com alvo de ródio (Rh). O equipamento detecta linhas de energia K_{α} , K_{β} , L_{α} e L_{β} de cada elemento presente nas amostras (que esteja na faixa Na-U), mas, no caso específico desse trabalho, apenas as linhas de energia correspondentes

ao Si e ao Al foram selecionadas. Todas as análises foram feitas por meio de um programa do próprio equipamento: EDX *software*, DXP-700E versão 1.00.

Para gerar os espectros, os catalisadores foram colocados em recipientes cobertos com filme de polipropileno (PP), mas não totalmente lacrados, para que o vácuo pudesse ser feito em seu interior. A Figura 13 mostra como os materiais foram acondicionados para essa análise. Utilizou-se, também, atmosfera de vácuo, tempo de 100 s e um colimador de 5 mm. Como as análises foram feitas via método quantitativo, foi necessário desenvolver, previamente, uma curva de calibração baseada na zeólita Y de partida. Para isso, 100 mg de ácido bórico (H_3BO_3) foram utilizados para diluir, no estado sólido, diferentes massas da zeólita Y de partida (100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170 e 180 mg), de forma a gerar diferentes concentrações de Al e Si, as quais foram convertidas em porcentagem de Al e de Si para a construção da curva de calibração. A faixa para o mínimo e o máximo de diluição foi escolhida de maneira que as zeólitas menos desaluminizadas (5%) e aquelas mais desaluminizadas (20%) estivessem na curva.

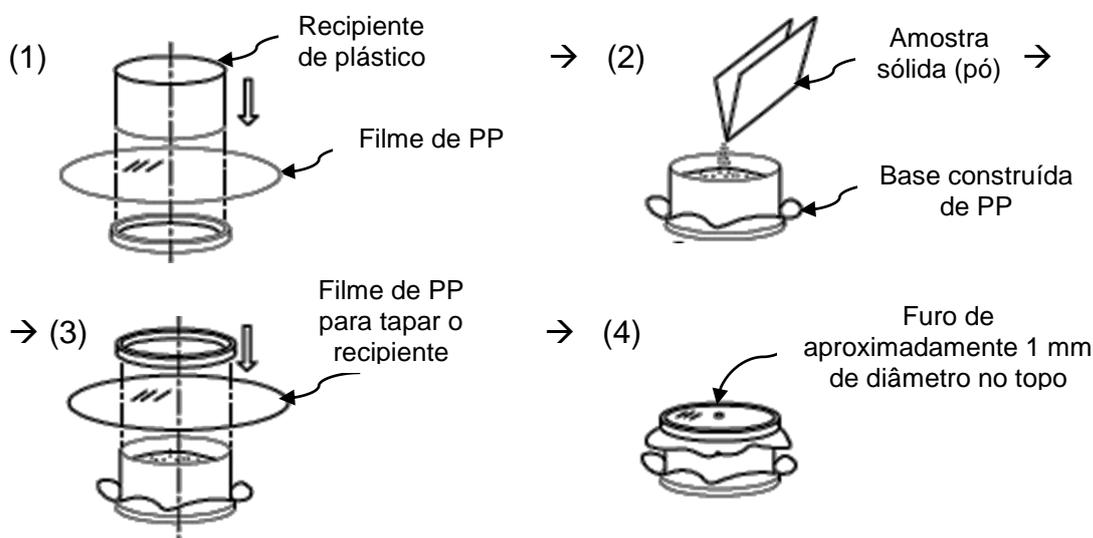


Figura 13: Tratamento das amostras em pó para análise por FRX/EDX em condição de vácuo: (1) deve-se fazer uma base em PP para que (2) o material preencha pelo menos a superfície do filme, sabendo-se que, quanto mais preenchido o recipiente, maior a sensibilidade da análise; (3) cobre-se o recipiente com o mesmo filme de PP, vendando-o com anel de plástico e (4) fazendo um pequeno furo no topo para que haja vácuo no interior do recipiente.

2.4.4. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) no estado sólido com Rotação no Ângulo Mágico (MAS) de ^{29}Si e ^{27}Al

Os experimentos de RMN no estado sólido foram realizados em um espectrômetro Mercury Plus de 7,05 T da Varian equipado com um *probe* CP/MAS de 7 mm. Os espectros de MAS ^{27}Al (78,17 MHz) foram obtidos numa velocidade de 3 a 6 KHz, duração do pulso de 1,0 μs ($\pi/20$) com intervalo entre pulsos de 0,4 s e 6000 varreduras foram adquiridas para cada espectro. O espectro foi referenciado ao $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. Espectros de MAS ^{29}Si (59,60 MHz) foram obtidos numa velocidade de 3 KHz, duração do pulso de 5,5 μs ($\pi/2$) com intervalo entre pulsos de 20 s e 500 varreduras. O espectro foi referenciado ao Caulim. Para obtenção dos espectros de RMN, aplicou-se a transformada de Fourier, utilizando o programa SpecManager 4.0, nos sinais modulados gerados pelo equipamento, conhecidos como FID (*Free Induction Decay*). Os espectros gerados de ^{29}Si MAS foram ainda deconvoluídos utilizando o programa OMNIC, da Thermo Fisher Scientific. As áreas abaixo dos picos deconvoluídos são diretamente proporcionais à população das respectivas unidades estruturais da amostra.⁶⁵ A técnica de RMN somente foi utilizada para análise das amostras desaluminizadas a 80, 100 e 120 °C, já que estas foram as temperaturas que mais mantiveram a integridade estrutural dos materiais.

A espectroscopia de RMN de ^{29}Si provê uma prova direta da substituição de grupos (-O-Al-O-) por grupos (-O-Si-O-), permitindo uma determinação quantitativa da distribuição das diferentes unidades de construção $\text{Si}(\text{OSi})_{(4-n)}(\text{OAl})_n$ e, conseqüentemente, da razão Si/Al intrarreticular. Isso porque o deslocamento químico dos átomos de Si está diretamente relacionado com a distância existente entre eles.² Assim, cinco ambientes principais podem ser encontrados no espectro de RMN de ^{29}Si para a zeólita Y, de acordo com o número de átomos de alumínio que o silício possui em sua segunda esfera de coordenação: Si(4Al), que representa $\text{Si}(\text{OAl})_4$; Si(3Al), que representa $\text{Si}(\text{OSi})(\text{OAl})_3$; Si(2Al), que representa $\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OAl})_2$; Si(1Al), que representa $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OAl})$; e Si(0Al), que representa $\text{Si}(\text{OSi})_4$.^{2,65} Sabendo-se que o espectro é corretamente interpretado em termos das unidades Si(nAl) e que nenhum tipo de ligação AlOAl está presente na zeólita de estudo (de acordo

com a regra de Loewenstein*¹), pode-se calcular a razão Si/Al dos catalisadores desaluminizados de acordo com a Equação 13:

$$\left(\frac{Si}{Al}\right)_{rede} = \frac{\sum_{n=0}^4 I_{Si(nAl)}}{\sum_{n=0}^4 \frac{n}{4} [I_{Si(nAl)}]} \quad (13)$$

Já os espectros de RMN de ²⁷Al são, em geral, muito mais simples que os de ²⁹Si, pois apenas um ambiente de Al tetraédrico existe na estrutura zeolítica. Em alguns casos, entretanto, observa-se um segundo ambiente relacionado com a presença de espécies EFAI, coordenados octaedricamente.^{2,65} Então, por meio da técnica de RMN de ²⁷Al, pode-se distinguir, de forma inequívoca e de maneira quantitativa, os átomos de Al de coordenação tetraédrica daqueles de coordenação octaédrica. A razão Si/Al intraestrutural também pode ser calculada usando-se a razão Si/Al total obtida por FRX/EDX e as intensidades relativas dos picos de Al tetraédrico (Al_{T_d}) e de Al fora da rede (Al_{EFAI}), presentes no espectro de ²⁷Al MAS das amostras (Equação 14):^{2,4,65}

$$\left(\frac{Si}{Al}\right)_{rede} = \left(\frac{Si}{Al}\right)_{total} \left[\frac{(I_{Al_{T_d}} + I_{Al_{EFAI}})}{I_{Al_{T_d}}} \right] \quad (14)$$

Esse método se torna uma complicada ferramenta para obtenção de dados quantitativos quando o material de estudo possui diferentes compostos de alumínio fora da rede, já que a simetria das espécies de Al influencia diretamente o espectro a ser gerado. Mesmo assim, os cálculos com base no espectro de alumínio foram feitos para comparação com os outros métodos anteriormente descritos.

*¹ Em seu artigo "The Distribution of Aluminium in the Tetrahedra of Silicates and Aluminates", Loewenstein estabeleceu a seguinte regra: "sempre que dois tetraedros estiverem ligados por um oxigênio, o centro de apenas um deles poderá ser ocupado por alumínio; o outro tem que ser ocupado por silício ou outro íon pequeno de valência quatro ou maior, ex.: fósforo(...)" Apesar de hoje já existirem exceções a essa regra, ela ainda é bastante utilizada como hipótese.⁶⁵

2.5. Técnicas de Caracterização Ácida

Além da caracterização estrutural, os materiais foram ainda testados em seu grau de acidez e, portanto, foram submetidos a experimentos de adsorção e calorimetria utilizando moléculas-prova.

2.5.1. Adsorção Gasosa de Piridina com Posterior Caracterização por Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN)

As amostras desaluminizadas a partir da zeólita Y amoniacal que apresentaram melhores resultados de cristalinidade, sem posterior calcinação, foram submetidas ao experimento de adsorção gasosa de piridina, visando analisar os sítios ácidos existentes no material, mesmo na presença do contra-íon NH_4^+ . As amostras calcinadas também foram submetidas a esse experimento. Para isso, utilizou-se um sistema desenvolvido no Laboratório de Catálise (Figura 14),⁴ o qual permitiu a adsorção simultânea de piridina gasosa nas amostras que se desejava analisar. Em seguida, os catalisadores com a base adsorvida foram analisados por FT-IR e CHN.

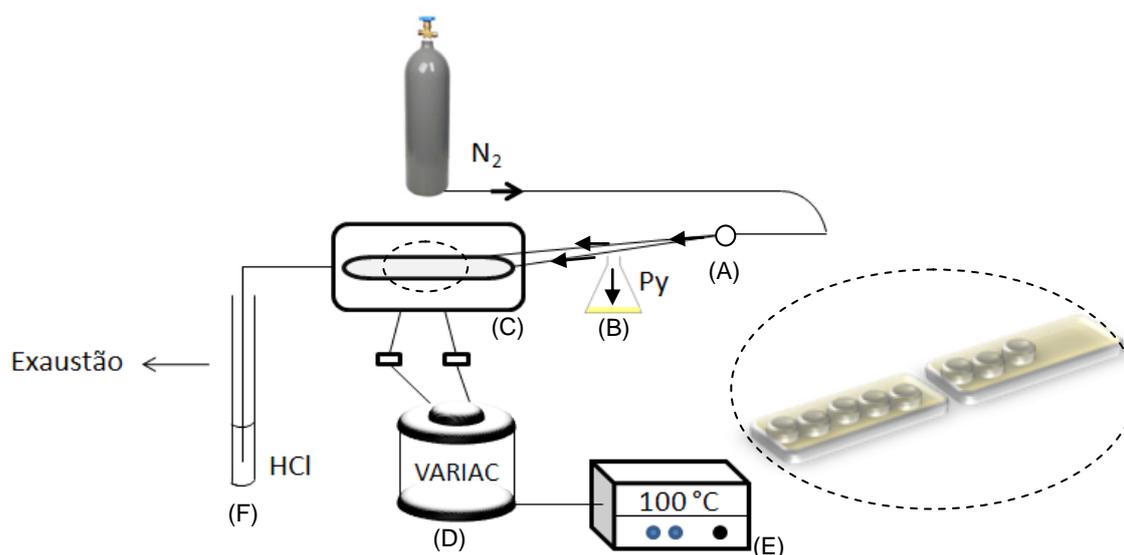


Figura 14: Representação esquemática para o sistema de adsorção gasosa simultânea desenvolvido no laboratório. (A) representa a torneira que direciona a passagem de N_2 ou diretamente pela amostra ou para o reservatório de piridina; (B) representa o reservatório de piridina líquida; (C), o tubo de vidro envolto em manta de aquecimento; (D), o gerador tipo Variac; (E), o controlador de temperatura; e, (F), a armadilha de HCl 0,1 mol/L. O detalhe mostra os cadinhos, onde os materiais estão inseridos, enfileirados em cápsulas de porcelana para facilitar seu manuseio dentro do tubo de vidro.

As amostras foram colocadas separadamente em cadinhos de alumínio (entre 40 e 50 mg de amostra), os quais foram, em seguida, enfileirados numa cápsula de porcelana (detalhe da Figura 14) para facilitar sua manipulação no início do experimento, para colocá-los no tubo de vidro, e, no final do experimento, para retirar o material do sistema. O tubo de vidro contendo as amostras possui manta de aquecimento, a qual está ligada a um gerador do tipo Variac conectado a um controlador de temperatura. Por meio de conexões de vidro, o N₂ anidro possui dois caminhos para passagem no sistema: no início do experimento, ele passa diretamente pelas amostras, sem carregar piridina, permitindo, com isso, fazer uma secagem prévia dos materiais; e, no decorrer do experimento, as conexões são alteradas manualmente por meio de torneiras, permitindo, agora, que o nitrogênio passe pelo reservatório de Py líquida, carregando-a pelo tubo de vidro onde estão as amostras. À saída do tubo conectou-se uma armadilha contendo solução 0,1 mol L⁻¹ de HCl para neutralizar o excesso de base.

Assim, o experimento pode ser resumido nas seguintes etapas:

- as amostras são primeiramente desidratadas a 300 °C sob fluxo de N₂ (100 mL min⁻¹) por 1 h;
- depois, resfria-se o sistema para 100 °C com contínua passagem do N₂ pelas amostras;
- abre-se as torneiras das conexões de vidro para alterar o caminho do N₂, que agora passa pelo reservatório de Py líquida por mais 1 h;
- fecha-se as torneiras que direcionam o N₂ para o reservatório de Py e o fluxo de gás passa outra vez pelas amostras diretamente, na temperatura de 150 °C, durante 2 h, para remoção de piridina fisicamente adsorvida;
- resfria-se o sistema, ainda com fluxo de N₂, até temperatura ambiente;
- fecha-se o cilindro de N₂ e retira-se as amostras do tubo de vidro.

Após o resfriamento do sistema, além dos espectros gerados por FT-IR, análises elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram feitas utilizando um analisador CHNS da Perkin Elmer (série II, modelo 2400). O equipamento foi ajustado para análise simultânea de carbono, hidrogênio e nitrogênio utilizando a acetanilida como padrão. Como as amostras não haviam sido calcinadas, os cálculos da quantidade de nitrogênio e hidrogênio foram ajustados de forma considerar a quantidade de NH₄⁺ pré-existente nos

materiais. Com isso, foi possível também diferenciar sítios mais fortes, onde a amônia estaria ligada, dos sítios mais fracos, que adsorveram a base mais fraca – a piridina.

2.5.2. Adsorção e Calorimetria em Fase Líquida de Piridina, 2,6-Lutidina e 2,6-di-terc-butilpiridina

Antes dos experimentos de adsorção e calorimetria em fase líquida, todas as amostras (já calcinadas) foram secas a 300 °C em um reator de vidro construído no laboratório (Figura 15), sob vácuo, por 4 h. Passadas as 4 h de ativação, o reator foi resfriado ainda sob vácuo até a temperatura ambiente, fechado e manipulado em uma câmara seca (N₂), onde as amostras puderam ser transferidas para frascos adequados e posteriormente vedados, mantidos na câmara até o início do experimento. A ativação das amostras foi feita no dia anterior ao experimento para evitar contaminação por água.

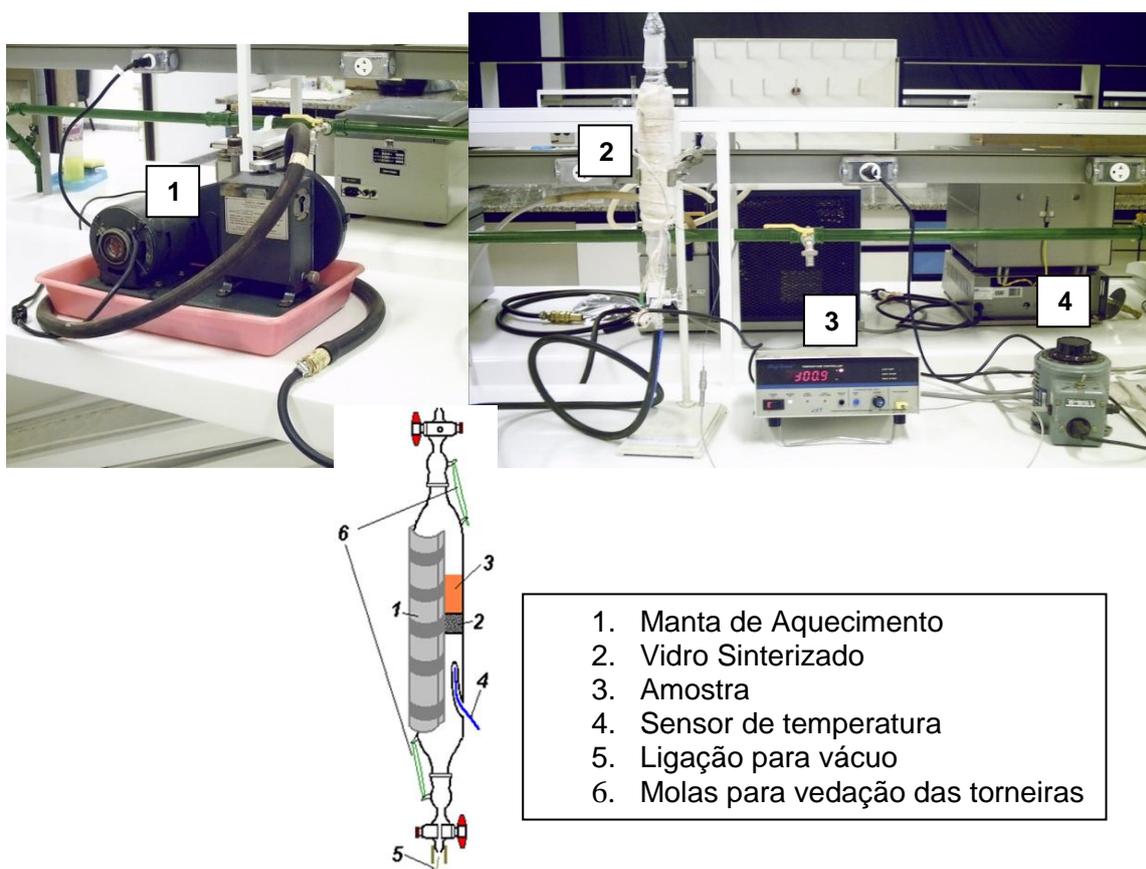


Figura 15: Imagem do reator de vidro construído no laboratório. A imagem 1 mostra a bomba de vácuo; 2, o reator dotado de manta de aquecimento; 3, o controlador de temperatura; e, 4, o gerador do tipo Variac. A figura abaixo é uma representação mais detalhada do reator de vidro.

Piridina foi destilada sobre CaH_2 e ciclohexano foi destilado sobre P_2O_5 para adsorção de água durante a destilação. Em seguida, ambos foram armazenados sobre peneira molecular 3A (ativada a $200\text{ }^\circ\text{C}$ em forno a vácuo, por 4 h) e utilizados ao longo da semana nos experimentos em condições anidras. A base 2,6-lutidina foi adquirida com $\geq 99,0\%$ de pureza e, por isso, não necessitou ser destilada. A base 2,6-di-terc-butilpiridina também não foi destilada por não haver quantidade suficiente do líquido para possibilitar uma destilação eficiente.

2.5.2.1. Adsorção em fase líquida

Curvas analíticas de absorvância *versus* concentração para as três bases foram construídas por meio de um espectrofotômetro UV-VIS da Beckman (modelo DU 650), utilizando uma cubeta de quartzo de caminho óptico igual a 1 cm. A absorvância singular da Py foi medida em 251 nm; a da Lut, em 265 nm; e, da DTBPy, em 258 nm. As soluções das bases em ciclohexano foram feitas a partir de diluições de uma solução 10^{-1} mol/L. Inicialmente, a solução 10^{-1} mol/L foi diluída para 10^{-3} mol/L e, a partir desta última, outras cinco diluições foram feitas para construção da curva analítica, gerando concentrações que variaram de $2,5 \cdot 10^{-5}$ a $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol/L de base. A inclinação da reta de regressão linear fornece, então, o valor para o coeficiente de absorvidade molar (ϵ) da Lei de Beer (Equação 15):

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c \quad (15)$$

onde, A é a absorvância, b é o caminho óptico, em cm, e c é a concentração da base em mol/L.

Feitas as curvas de calibração, a solução 10^{-1} mol/L de cada uma das três bases foi adicionada ao sistema de uma bureta automática da Metrohm (modelo 665 Dosimat), como mostra a imagem da Figura 16. Numa câmara inerte, 0,25 g da zeólita e 25 mL de ciclohexano anidro foram adicionados a um balão fechado de fundo redondo de três bocas. O balão foi então adaptado à

bureta automática e pequenas adições, variando de 0,05 a 0,5 mL, da solução 10^{-1} mol/L foram feitas. A cada adição da solução na zeólita imersa em ciclohexano, o sistema era agitado durante 3 min, seguido de repouso por mais 5 min. Assim, a cada 8 min, uma alíquota de 0,5 mL do sobrenadante era retirada com uma seringa de 1 mL para imediata análise em UV. Para manter o volume do sistema constante, adicionava-se 0,5 mL de ciclohexano anidro à suspensão.

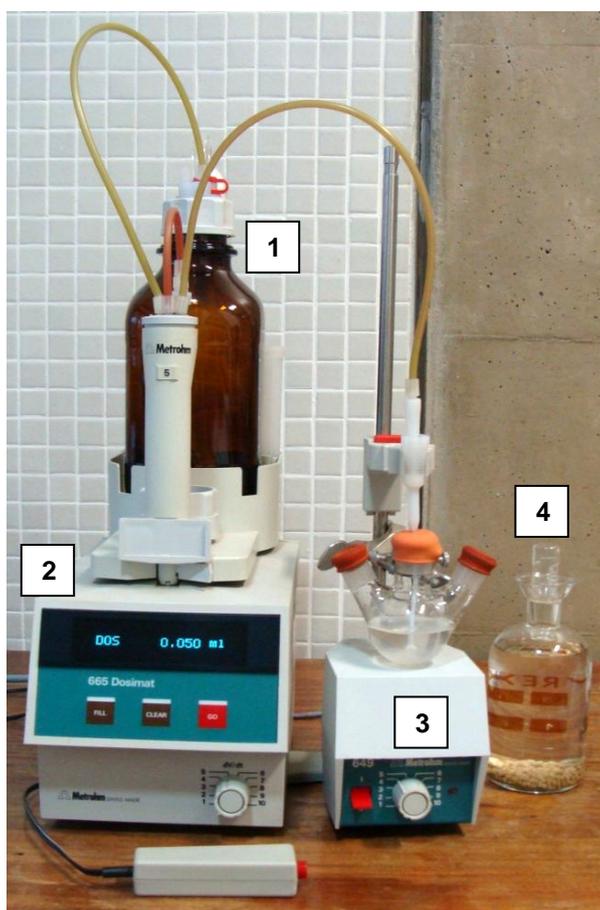


Figura 16: Bureta automática da Metrohm. (1) representa o reservatório que contém a solução 10^{-1} mol/L da base; (2) mostra o sistema de titulação automática; (3) representa o sistema de agitação magnética para a cela de adsorção; e (4) mostra o ciclohexano destilado e armazenado em peneira molecular 3A.

A Figura 17 ilustra a cela de adsorção utilizada. Com posse dos dados de absorvância e da curva analítica, pôde-se calcular a concentração de base em solução no equilíbrio e, conseqüentemente, a quantidade de piridina, de lutidina e de di-terc-butilpiridina adsorvida pela zeólita.

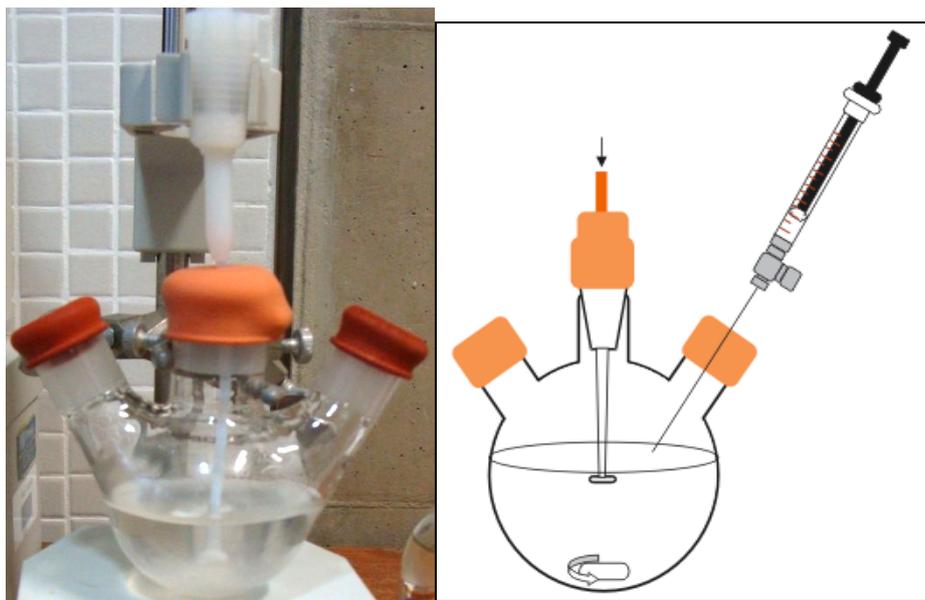


Figura 17: Cella de adsorção líquida.

2.5.2.1.1. *Análise Térmica (TG/DTG) para caracterização ácida dos sítios após adsorção líquida*

Feitas as adsorções líquidas das três bases nas zeólitas, curvas TG/DTG foram geradas em um 2960 Simultaneous DSC-TGA da TA Instruments para as amostras com e sem adsorção de base. Por meio dessa técnica, pode-se determinar a quantidade de base adsorvida e, conseqüentemente, o número total de sítios ácidos no material em estudo. Todos os experimentos foram realizados aquecendo-se as amostras até 1000 °C a 10 °C/min, em atmosfera de N₂ a 100 mL/min. α -Alumina foi utilizada como referência para todas as análises e os dados foram processados por meio do programa Universal Analysis 2000, versão 3.1E, da TA Instruments.

A determinação do número total de sítios ácidos foi realizada de acordo com a Equação 16. Para isso, foi necessário também gerar as curvas de TG para o padrão (Y-pura) e para as amostras desaluminizadas que não passaram pelo experimento de adsorção, de forma a subtrair possíveis interferências advindas da própria zeólita de partida. Então, para as amostras “puras” e para as amostras adsorvidas com Py, Lut e DTBPy, foram feitos os seguintes cálculos:

- (i) A partir da massa total de amostra pesada para análise no equipamento de TG (m_{total}), subtraiu-se a massa correspondente a espécies fisicamente adsorvidas (massa dessorvida até 300 °C), como a água e/ou a própria base fisicamente ligada (m_{300}), resultando, então, em apenas massa de catalisador anidro (m_{anidra}) $\rightarrow m_{total} - m_{300} = m_{anidra}$
- (ii) A quantidade de massa perdida entre 300 e 1000 °C (m_{1000}) corresponde, para os sólidos não adsorvidos, à massa de hidroxilação do material e, para as amostras geradas após adsorção líquida, à base quimicamente adsorvida. Esses valores também são obtidos pelo próprio *software* do equipamento (Universal Analysis 2000) e foram normalizadas para um grama:

$$m_{1000} \text{ ---- } m_{anidra} \rightarrow x = m_{1000(normalizada)} = \frac{m_{1000}}{m_{anidra}}$$

$$x \text{ ----- } 1 \text{ g}$$

Feitos esses cálculos para as amostras antes e depois do experimento de adsorção, segue-se para a determinação do número de sítios ácidos no material da seguinte maneira:

- (iii) O valor normalizado da amostra com a base adsorvida é subtraído do valor normalizado da amostra sem base, obtendo-se, assim, a massa real de base adsorvida no sólido ($m_{realbase}$);
- (iv) Esse valor é convertido para número de sítios ácidos, em mmol:

$$n_{sítios \text{ ácidos}} = \frac{m_{real \text{ base}}}{MM_{base}} \times 1000$$

De forma resumida, tem-se a seguinte equação:

$$n_{base}(mmol) = \frac{\overbrace{\left(\frac{m_{1000}}{m_{total} - m_{300}} \right)}^{Amostra_base} - \overbrace{\left(\frac{m_{1000}}{m_{total} - m_{300}} \right)}^{P\grave{a}dr\grave{a}o(Y_pura)}}{MM_{base}} \times 1000 \quad (16)$$

Os dados obtidos dessa forma foram utilizados para determinação da atividade catalítica dos materiais desaluminizados.

2.5.2.2. *Calorimetria em fase líquida*

As titulações calorimétricas foram realizadas em um Calorímetro Isooperibol da Calorimetry Sciences Corp. (CSC) (Modelo 4300) modificado no Laboratório de Catálise. Detalhes do aparelho estão esquematizados na Figura 18. Todas as titulações foram feitas com o banho do calorímetro estabilizado em uma determinada temperatura. Uma seringa Hamilton contendo 5 mL de solução 10^{-1} mol/L de base (Py, Lut e DTBPy) em ciclohexano (solvente não interativo) foi fixada na montagem da bureta e o tubo de titulação foi previamente purgado com essa solução para retirada de possíveis contaminações e de ar.

Numa câmara inerte, 0,50 g da zeólita e 50 mL de ciclohexano anidro foram adicionados a um *Dewar*, o qual, em seguida, foi fixado ao calorímetro. Para evitar a entrada de água no *Dewar*, colocou-se um *O-ring* (anel de borracha) entre ele e o suporte de onde saem os sensores de temperatura, prendendo o recipiente por meio de uma braçadeira Thomas. O sistema foi imerso no banho de água destilada e, após a estabilização da temperatura, iniciou-se a titulação por meio de um programa de computador fornecido pela CSC (ISCollect 1.0). Primeiramente, uma calibração é feita pelo equipamento, elevando a temperatura dentro do *Dewar* para obter a energia equivalente do sistema. Após estabilização, pequenas adições entre 0,05 e 0,35 mL da base são feitas em intervalos de 3 min e o aumento de temperatura é registrado pelo sensor. Após a titulação, uma segunda calibração do sistema é feita, de forma que o aquecedor de calibração dentro do *Dewar* adiciona uma quantidade de calor conhecida.

Desse modo, medindo-se o aumento de temperatura ao longo das adições de base e utilizando-se o valor obtido para a energia equivalente do sistema em cal/°C, obtém-se o valor, em calorias, de todos os pontos da titulação.

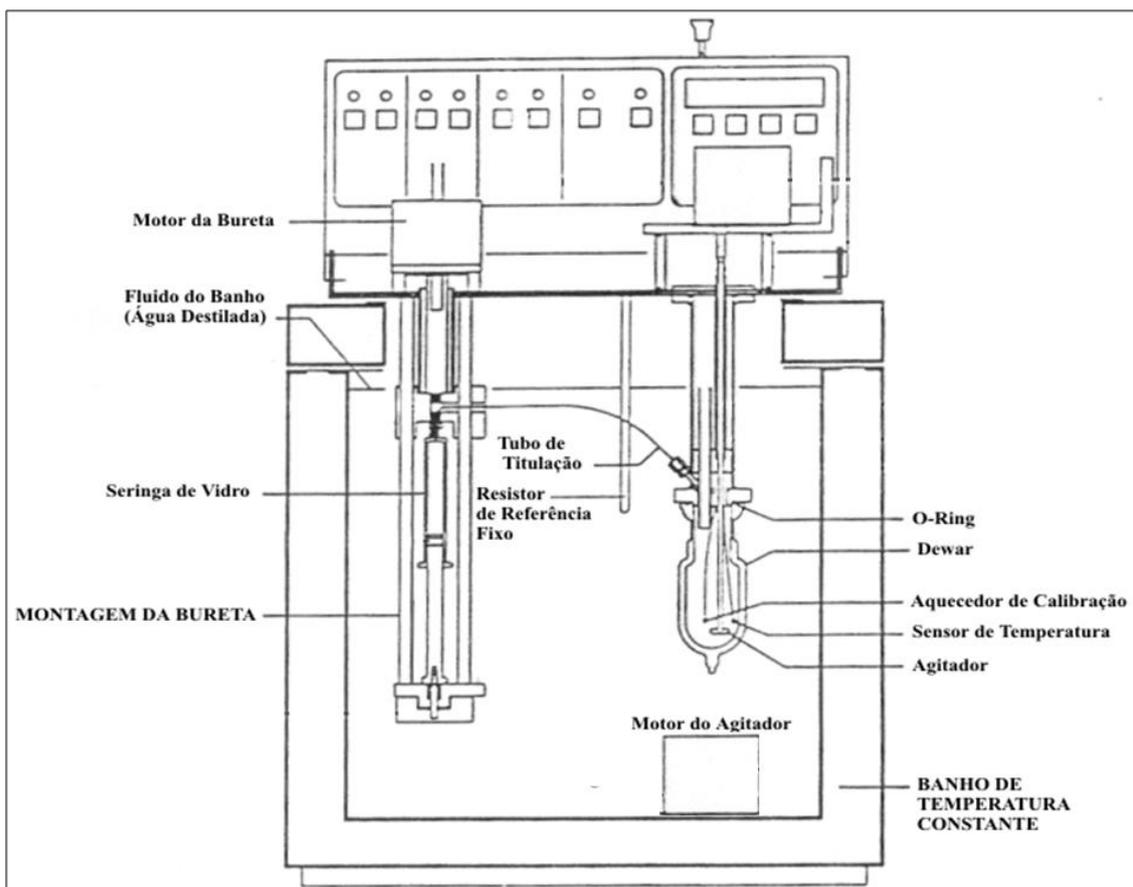


Figura 18: Esquema simplificado do calorímetro Isoperibol.⁴

2.5.2.3. Método Cal-Ad

O método Cal-Ad, desenvolvido por Russell Drago,⁶⁶ é baseado nas entalpias de interação obtidas por calorimetria e nas medidas das isotermas de adsorção. Como visto anteriormente na descrição do experimento de calorimetria, ele se baseia nos dados obtidos da titulação de um sólido ácido, imerso num solvente não-interativo, com uma quantidade conhecida de uma molécula-prova de caráter básico. Por meio desses cálculos, então, torna-se possível discriminar tipos diferentes de sítios ácidos num catalisador e medir o calor total envolvido no sistema quando moléculas doadoras de elétrons são adicionadas a sólidos ácidos.^{5,66}

Como o método Cal-Ad é uma combinação de duas técnicas (Calorimetria e Adsorção), é importante que a concentração de base e a razão V/m sejam iguais em ambos os experimentos, onde V é o volume de solução usado no experimento (L) e m é a massa (g) do sólido.^{4,5,40,47,48,66} As isotermas

de adsorção (concentração de base em solução no equilíbrio (mol/L) vs. quantidade de base adsorvida pelo sólido (mol/g)), obtidas pelos experimentos de adsorção líquida de piridina, 2,6-lutidina e 2,6-di-terc-butilpiridina, foram ajustadas a modelos de um sítio ácido (no caso da base DTBPy) e de dois sítios ácidos (para Py e Lut), baseados numa equação modificada de Langmuir:^{*2}

$$S_T B = \sum \frac{n_i K_i [B]}{1 + K_i [B]} \quad (17)$$

onde $S_T B$ é o número total de quantidade de matéria da base adsorvida por grama do sólido, n_i é a quantidade de cada sítio diferente (mol/g), K_i é a constante de equilíbrio para cada sítio (L/mol) e $[B]$ é a concentração da base em solução no equilíbrio (mol/L).^{4,5,40,47,48,66} Esses ajustes foram feitos com um programa de computador, usando uma rotina de cálculo numérico não-linear consistente com o modelo proposto, o qual possibilitou a obtenção de valores estimados dos n_s e dos K_s para os diferentes sítios ácidos nos sólidos. Por meio dessas estimativas, foi possível gerar valores de concentração de base em solução no equilíbrio para os pontos da curva de adsorção que antes não haviam sido considerados, já que estes haviam apresentado valores de $[B]$ muito pequenos para serem medidos experimentalmente. As estimativas dos n_s e dos K_s também possibilitaram gerar valores de concentrações de equilíbrio para cada adição de base no experimento calorimétrico. Para se utilizar a rotina de cálculo não-linear, partiu-se de valores de Cal-Ad já calculados para a zeólita H-USY com dois sítios ácidos.^{4,48}

Ao invés de interpolar graficamente as isotermas de adsorção para obter essas concentrações, elas foram ajustadas a séries polinomiais. Considerando apenas um sítio ácido, no caso da adsorção de DTBPy, a seguinte série foi usada:⁵

$$\left(\frac{V}{m}\right)[T_B] = x^2[B]^2 + x[B] \quad (18)$$

^{*2} A equação original de Langmuir, dada para um único tipo de sítio ácido, é escrita da seguinte forma:

$$\frac{[B]}{S_1 B} = \frac{1}{n_1 K_1} + \frac{[B]}{n_1}$$

Para dois sítios ácidos, no caso da adsorção de Py e Lut, foi utilizada a série da Equação 19:⁴

$$\left(\frac{V}{m}\right)[T_B] = x^3[B]^3 + x^2[B]^2 + x[B] \quad (19)$$

onde, $x^3 = K_1K_2(V/m)$, $x^2 = n_1K_1K_2 + n_2K_1K_2 - (V/m)K_1K_2[T_B] + (V/m)K_1 + (V/m)K_2$ e $x = n_1K_1 + n_2K_2 - (V/m)K_1[T_B] - (V/m)K_2[T_B] + (V/m)$ e $[T_B]$ é a concentração total de base adicionada a cada vez no experimento de adsorção líquida (mol/L).

A equação 20 foi utilizada para gerar uma primeira estimativa dos dados de concentração de base em equilíbrio no experimento de titulação calorimétrica:^{4,5}

$$\frac{h}{m} = \sum \frac{n_i K_i [B]}{1 + K_i [B]} \Delta H_i \quad (20)$$

onde, h é a soma do calor liberado no experimento calorimétrico ($h = \sum ([T_B] - [B])V\Delta H_i$), ΔH_i é a entalpia da cada sítio (kcal/mol) fornecida pelo experimento de calorimetria, $[T_B]$ é a concentração total de base adicionada (mol/L) a cada ponto do experimento calorimétrico e $[B]$ é a concentração de base em solução no equilíbrio (mol/L).

Os dados combinados de adsorção e calorimetria foram resolvidos para o melhor ajuste de n_s e K_s e, também, de ΔH_s com um programa de computador usando uma rotina de cálculo numérico não-linear, assim como feito para a adsorção. Os novos valores obtidos para n , K e ΔH foram usados nas expressões polinomiais para recalcular as concentrações de base em solução e os dados combinados foram novamente reajustados. Esse procedimento foi repetido até que os n_s , K_s e ΔH_s convergissem.

2.6. Atividade Catalítica dos Materiais

Além das caracterizações ácida e estrutural, as zeólitas Y desaluminizadas nas temperaturas de 80, 100 e 120 °C foram estudadas no que diz respeito a suas atividades catalíticas, utilizando-se, para isso, a reação-modelo de esterificação do ácido acético com etanol. A escolha dessa reação especificamente se deu porque desejava-se analisar, além da conversão no produto acetato de etila, questões de hidrofobicidade e hidrofiliidade do material. Como já é sabido, a zeólita Y possui grande capacidade de reter água fisicamente, o que, nos termos da catálise, pode significar um bloqueio ou competição dos sítios ácidos com os reagentes de determinada reação. Contudo, espera-se que, com a desaluminização do sólido, esses materiais possam aumentar seu caráter hidrofóbico e, conseqüentemente, serem capazes de manter melhor suas propriedades catalíticas.

2.6.1. Reator de Vidro para Experimentos sob Pressão em Pequena Escala

Para realizar a reação-modelo proposta e desejando simular as condições de um reator de batelada convencional, um sistema construído no Laboratório de Catálise foi utilizado (Figura 19),⁴ o qual permitiu que diversas reações sob pressão fossem realizadas em pequena escala. O sistema consiste de frascos de 5 ou 10 mL dotados de tampa de borracha e com uma mini barra de agitação.

Para preparação dos catalisadores, o seguinte procedimento foi adotado, de forma a evitar que água fosse adsorvida nos materiais em questão:

- (i) Pesou-se o frasco vazio e, logo em seguida, o catalisador que já havia sido calcinado anteriormente;
- (ii) o frasco contendo o material foi colocado em uma mufla a 300 °C para ativação do catalisador, por 1 hora;
- (iii) após ativação, a temperatura da mufla foi reduzida para 200 °C e o frasco foi pesado ainda quente;
- (iv) por subtração da massa do frasco vazio, a massa de catalisador anidro foi determinada;

- (v) os frascos com catalisador anidro foram levados ainda quentes para uma câmara inerte (N_2) dotada de balança e lá foram resfriados;
- (vi) a quantidade necessária de etanol para a reação foi calculada a partir da massa de catalisador anidro resultante, a qual foi então pesada na câmara inerte e adicionada ao frasco resfriado, cobrindo o catalisador;
- (vii) os frascos foram vedados com tampa de borracha para evitar evaporação do etanol e, após anotar os valores de massa pesados para o álcool, eles foram levados à capela para que o ácido acético fosse também pesado e adicionado à mistura;
- (viii) anotadas as massas de ácido acético, em cada frasco foi colocada uma mini barra magnética e uma tampa de borracha;
- (ix) no reator foram colocados até seis frascos contendo o catalisador, o ácido acético e o etanol e o sistema de reação, mantido com pressão autógena, foi ligado na temperatura desejada, durante 1 h e a uma rotação de 600 rpm;
- (x) Passado o tempo de 1 h, o sistema foi resfriado.

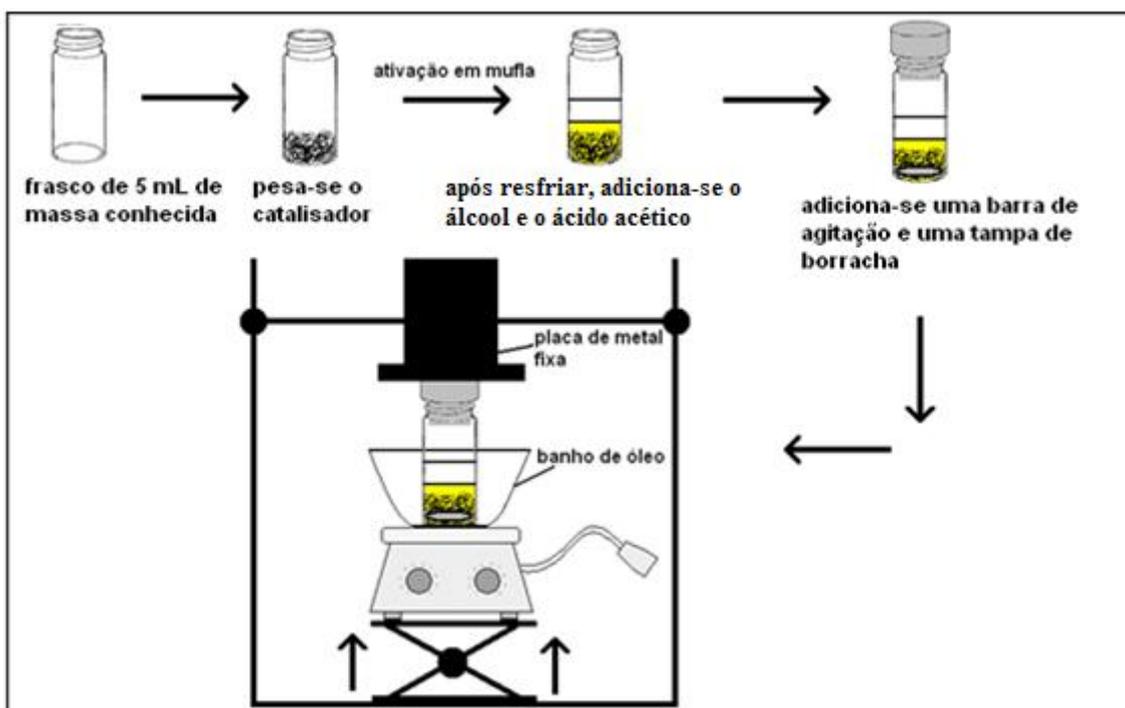


Figura 19: Representação simplificada do sistema reacional desenvolvido no laboratório utilizado na reação de esterificação do ácido acético com etanol.⁴

É bom observar que o sistema descrito na Figura 19 é um esquema simplificado para apenas um reator. O sistema construído no Laboratório de Catálise permite que até seis reações sejam realizadas simultaneamente, sem vazamento ou rompimento dos frascos.

Nas reações de esterificação, 10% em massa de catalisador foram utilizados em relação ao ácido acético. Inicialmente, desejou-se saber qual a melhor proporção dos reagentes (Ácido Acético : Etanol) para formação do produto (Acetato de Etila). Para isso, investigou-se as razões molares de ácido acético para etanol de 1:1, 1:2 e 2:1, todas realizadas a 80 °C e para a zeólita Y de partida. As reações para as zeólitas desaluminizadas procederam, então, apenas naquela razão em que a melhor taxa de conversão foi encontrada. Feitos os cálculos de conversão para as reações realizadas a 80 °C com os materiais desaluminizados, novas reações foram feitas a 100 °C, mas apenas para os catalisadores que apresentaram os melhores rendimentos no sistema a 80 °C.

2.6.2. Análise por Cromatografia Gasosa (CG)

Resfriado o sistema reacional, as amostras foram centrifugadas para possibilitar uma melhor separação do líquido e do catalisador. Em seguida, uma alíquota de 1 mL do sobrenadante foi retirada com uma pipeta automática e colocada num frasco juntamente com 0,1 g de acetato de butila, o padrão interno utilizado nas análises. As amostras líquidas do produto reacional foram então analisadas por CG-FID (GC-17A, Shimadzu) usando uma coluna de poli-dimetil siloxano CBPI PONA-M50-042 da Shimadzu (30,0 m x 0,25 mm x 0,25 µm). Para cada análise, 0,1 mL de amostra foram injetados na coluna a uma pressão de 145 kPa e a programação de temperatura do forno apresentou as seguintes condições: tempo de equilíbrio de 3 min e início da corrida a 35 °C, durante 2,5 min, seguido de rampa até 140 °C a 50,0 °C/min. Assim, o tempo total de corrida para cada amostra foi de 7,6 min. A temperatura do injetor e do detector, utilizada nesse método, foi de 250 °C.

Feita as análises, integrou-se as áreas referentes ao acetato de etila (A_{AET}) e ao padrão interno (A_{PI}) e calculou-se a porcentagem de acetato de etila

formada para cada um dos 12 catalisadores investigados a partir de uma curva de calibração construída.

2.6.2.1. Curva analítica para determinação do Acetato de Etila

Para construção da curva analítica de acetato de etila, preparou-se 10 soluções padrão de acetato de etila em etanol, usando acetato de butila como padrão interno. As soluções foram colocadas em frascos de 1 mL com septos de silicone. Após as análises, integrou-se as áreas referentes ao acetato de etila (A_{AET}) e ao padrão interno (A_{PI}) e plotou-se o quociente desse valor (A_{AET}/A_{PI}) *versus* o quociente da massa do acetato de etila (m_{AET}) e aquela pesada para o padrão interno (m_{PI}), de aproximadamente 0,1 g (m_{AET}/m_{PI}).

2.6.3. Reutilização dos catalisadores

Feito o primeiro ciclo de reações, os sólidos remanescentes foram recuperados da mistura reacional e foram deixados ao ar, na capela, para secar e evaporar os compostos voláteis durante a noite. Já aparentemente mais secos, os materiais foram reativados na mufla, a 300 °C, durante 1 h. Em seguida, o mesmo procedimento utilizado nas reações do primeiro ciclo foi repetido, procurando-se, agora, analisar o reuso dos catalisadores. As novas conversões dos reagentes em acetato de etila foram também analisadas por CG e foram comparadas com aquelas feitas no primeiro ciclo.

Todos os rendimentos obtidos foram transformados em atividade catalítica, usando, para isso, a medida de rotação do catalisador (*turnover frequency* – TOF), dada pela quantidade de matéria (mol) formada do produto por hora, por mol de catalisador ($\text{mol}_{AET} / \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{catalisador}}$). Dessa forma, para se descobrir a quantidade de matéria de catalisador empregada nas reações, precisou-se utilizar os dados de número de sítios ácidos (mmol/g), obtidos por TG para cada um dos catalisadores desaluminizados e adsorvidos com Py, já que essa base possui maior acesso aos sítios da zeólita, e a massa pesada do material (g) para cada ciclo reacional.

Capítulo 3

RESULTADOS & DISCUSSÕES

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Caracterização Estrutural

Estudos vêm indicando que o processo de desaluminização obtido mediante tratamento sólido com $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ leva a uma substituição eficaz de átomos de Al por Si, sem grandes perdas de cristalinidade.^{33,34} Essa preservação da estrutura zeolítica, após o processo de desaluminização, foi evidenciada por DRX (Tabela 4 e Figuras 20 à 26), com destaque para as temperaturas de 80 e 100 °C, que mantiveram a cristalinidade acima de 80% para todas as razões Si/Al. Os picos referentes ao padrão interno Si elementar aparecem em 28,4 ° e 47,3 °. Os gráficos foram plotados no programa Matlab®.

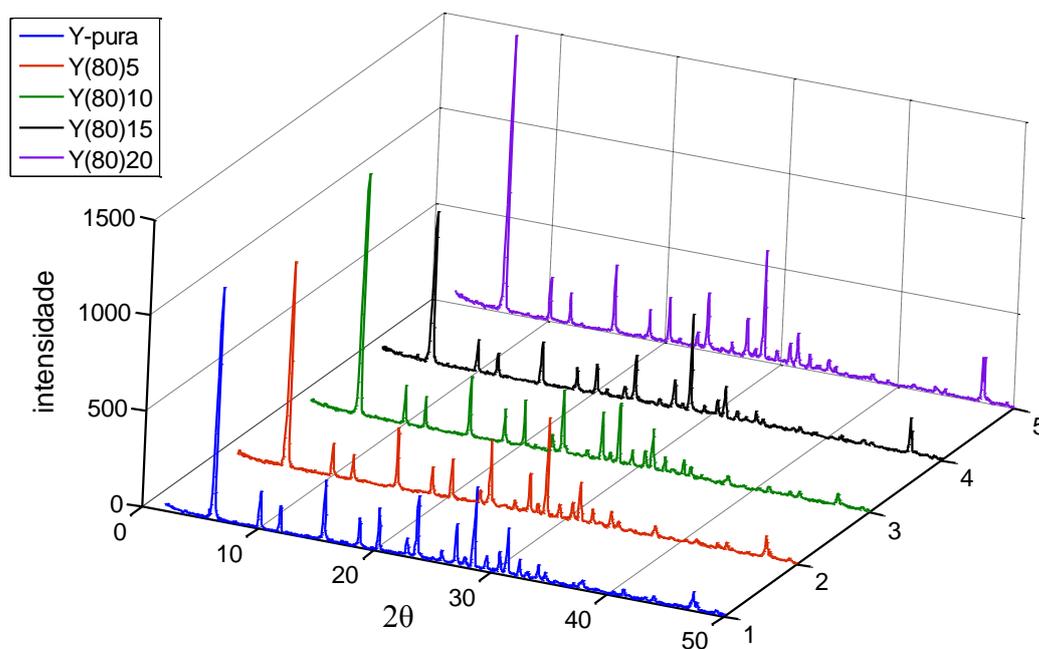


Figura 20: Difratomogramas das zeólitas pura (azul) e daquelas desaluminizadas a 80 °C, a 5% (vermelho), 10% (verde), 15% (preto) e 20% (roxo).

Com exceção da amostra desaluminizada a 15%, todos os materiais mantiveram sua cristalinidade acima de 90% para desaluminizações feitas a 80 °C. Para temperaturas superiores a 120 °C, apenas a razão Si/Al 5% não colapsou de forma significativa a estrutura dos materiais. No entanto, a cristalinidade da zeólita desaluminizada a 200 °C reduziu drasticamente, diminuindo cada vez mais com o aumento do grau de desaluminização (Figura

26). Os difratogramas da zeólita Y de partida com relação aos materiais desaluminizados a diferentes razões Si/Al e diferentes temperaturas são mostrados nas Figuras 20 a 26. A Figura 27 detalha os picos utilizados para o cálculo da cristalinidade das zeólitas e o pico referente ao silício elementar, usado como padrão interno.

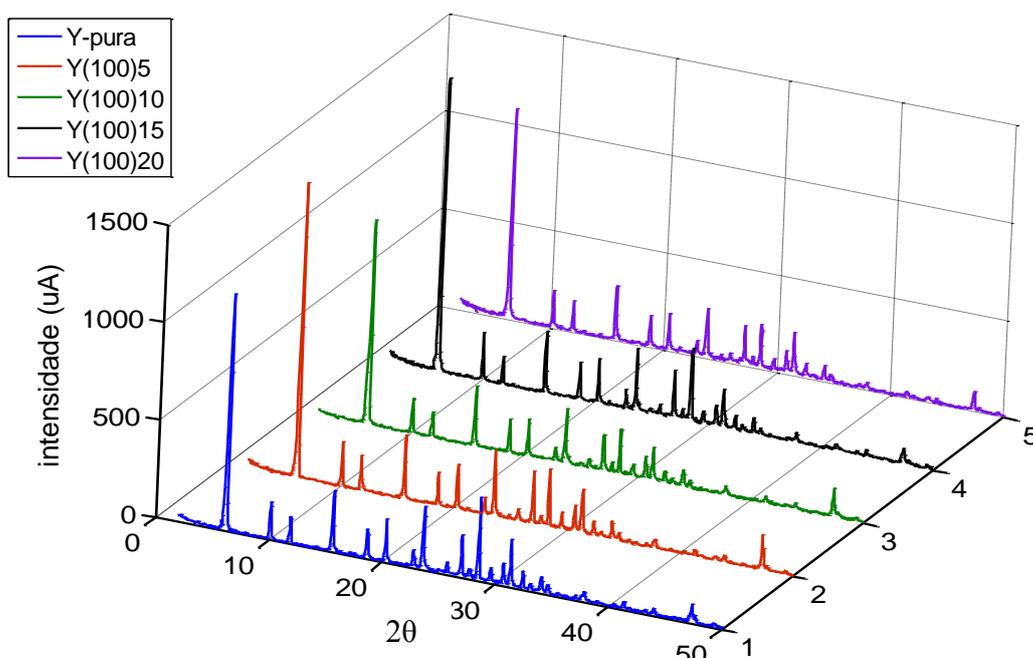


Figura 21: Difratogramas das zeólitas pura (azul) e daquelas desaluminizadas a 100 °C, a 5% (vermelho), 10% (verde), 15% (preto) e 20% (roxo).

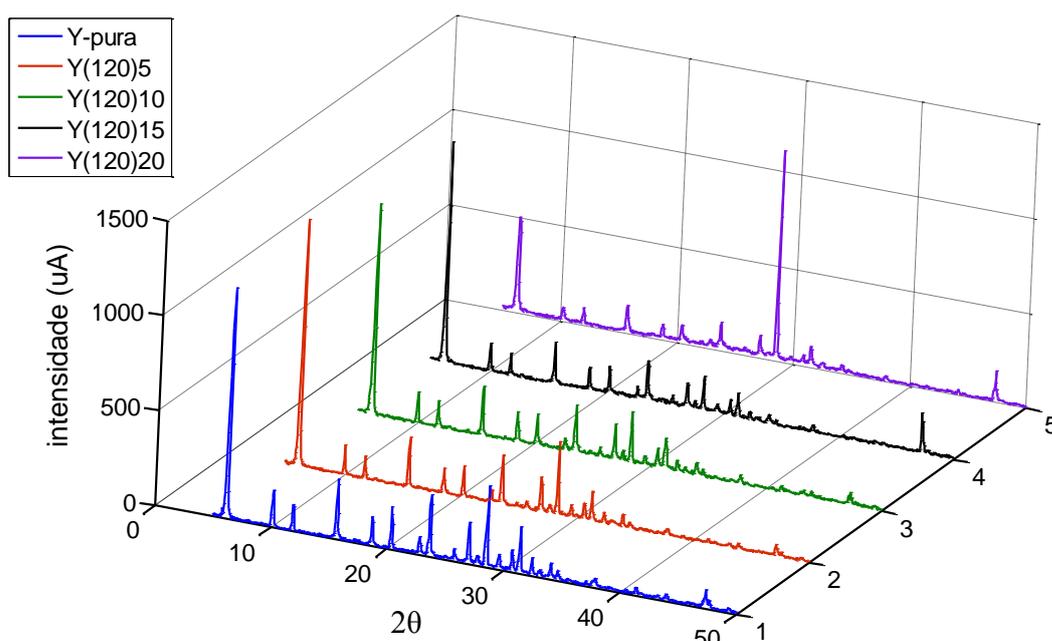


Figura 22: Difratogramas das zeólitas pura (azul) e daquelas desaluminizadas a 120 °C, a 5% (vermelho), 10% (verde), 15% (preto) e 20% (roxo).

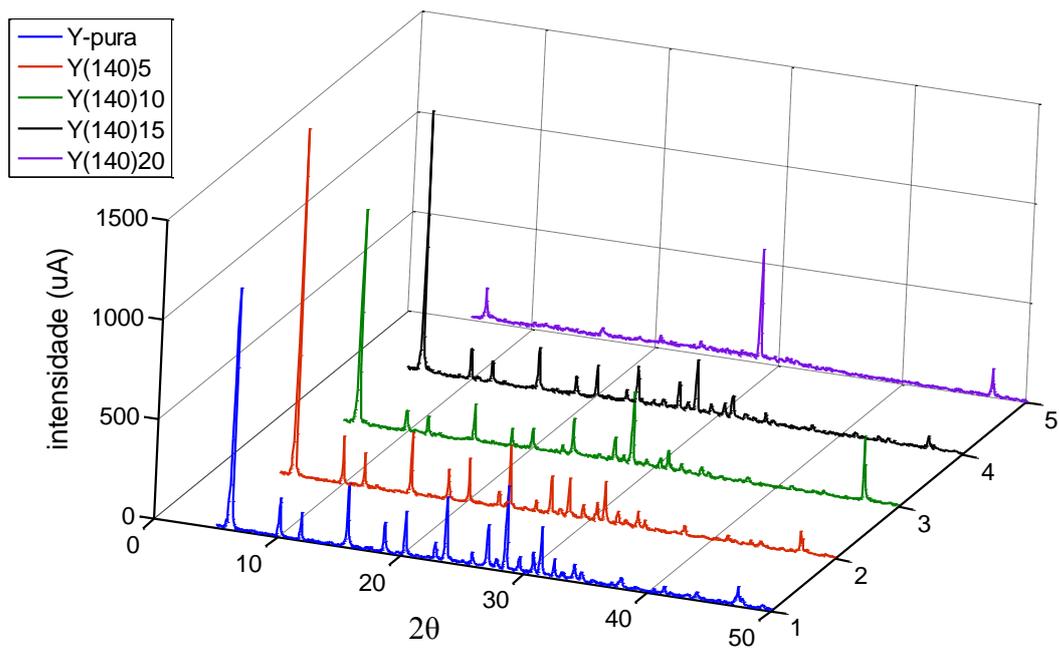


Figura 23: Difratomogramas das zeólitas pura (azul) e daquelas desaluminizadas a 140 °C, a 5% (vermelho), 10% (verde), 15% (preto) e 20% (roxo).

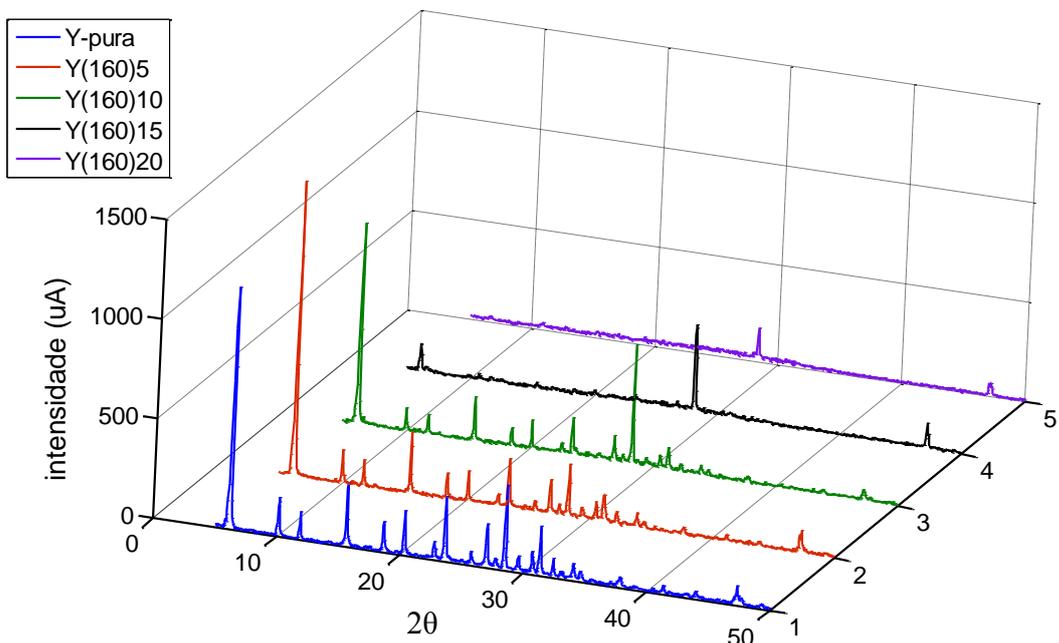


Figura 24: Difratomogramas das zeólitas pura (azul) e daquelas desaluminizadas a 160 °C, a 5% (vermelho), 10% (verde), 15% (preto) e 20% (roxo).

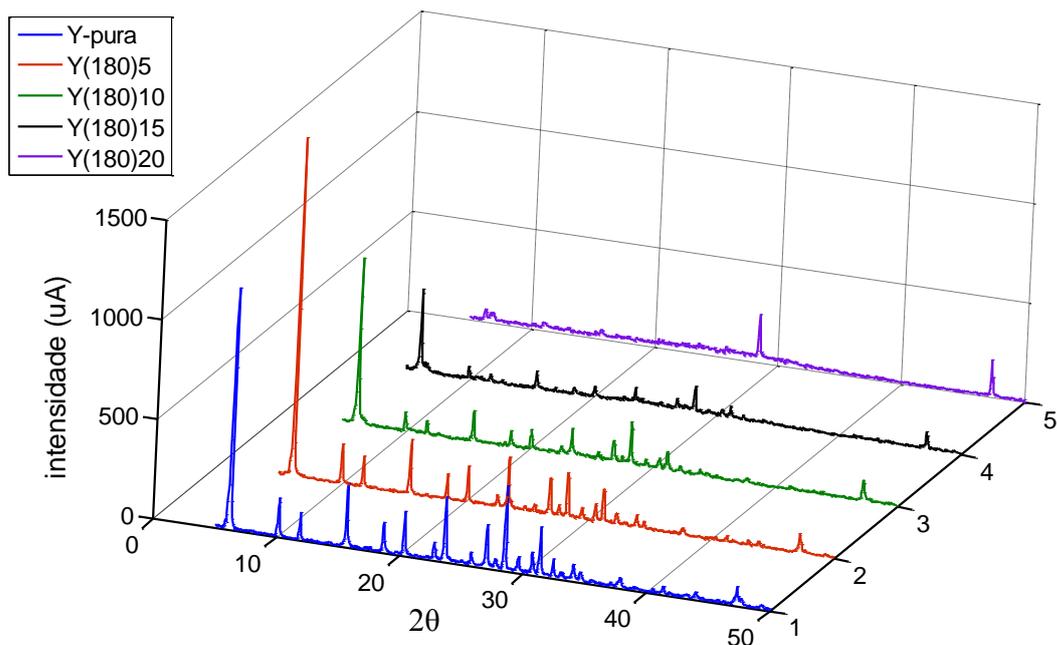


Figura 25: Difratogramas das zeólitas pura (azul) e daquelas desaluminizadas a 180 °C, a 5% (vermelho), 10% (verde), 15% (preto) e 20% (roxo).

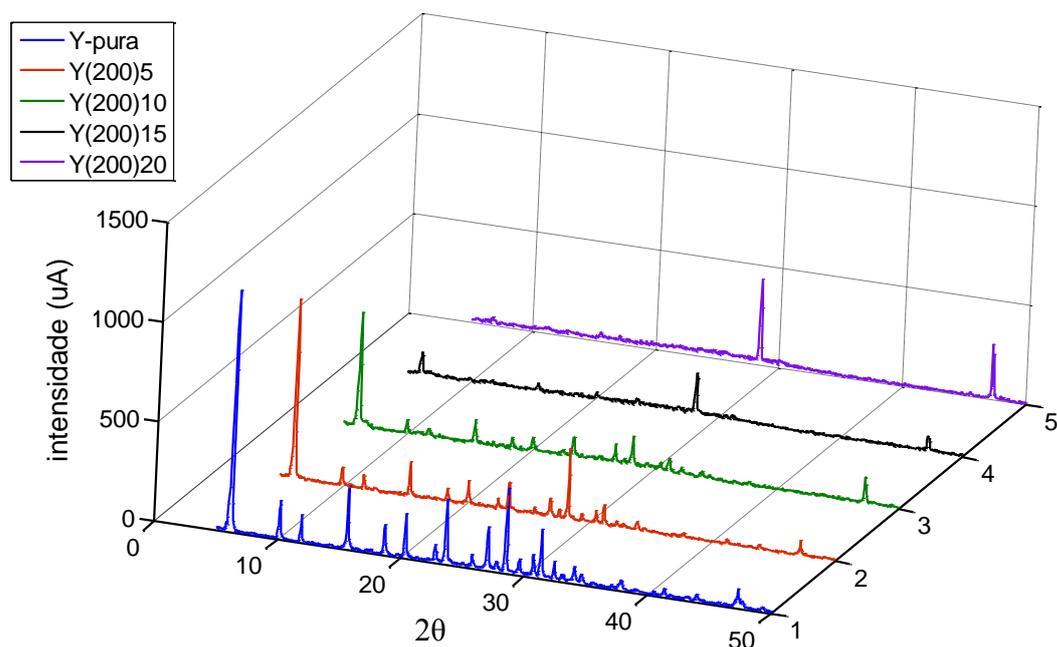


Figura 26: Difratogramas das zeólitas pura (azul) e daquelas desaluminizadas a 200 °C, a 5% (vermelho), 10% (verde), 15% (preto) e 20% (roxo).

Como a etapa lenta da reação de desaluminização é a inserção do Si nas vacâncias de Al, um aumento na temperatura aumenta a velocidade da reação de substituição e, conseqüentemente, a velocidade da desaluminização. Dessa forma, temperaturas elevadas (> 100 °C) conduzem a

velocidades de extração de alumínio muito superiores à velocidade de substituição por silício, o qual produz uma destruição da estrutura cristalina.² Também, como discutido no capítulo introdutório, a não correção do pH no momento da lavagem do material faz com que acidez da mistura diminua drasticamente, podendo acarretar a destruição da estrutura zeolítica. A formação de HF no processo de lavagem, então, é capaz de gerar prótons que podem catalisar a reação de hidrólise do alumínio,⁶⁷ o que faz com que ocorra uma extração de alumínio superior àquela esperada, seguida também de uma provável destruição de cristalinidade, já que essa remoção de Al poderá não ser seguida de uma substituição por átomos de Si. Isso ficou evidente para temperaturas mais elevadas e em altos graus de desaluminização, em que mais agente desaluminizante foi colocado para reagir, mas não influenciou a cristalinidade de materiais desaluminizados em temperaturas mais baixas, como as de 80 e de 100 °C. A Tabela 4 mostra os valores encontrados para a cristalinidade em cada um dos sólidos preparados, considerando a zeólita de partida como sendo 100% cristalina. Os gráficos da Figura 28 ilustram também essa variação de cristalinidade dos materiais.

Tabela 4: Porcentagem de cristalinidade* das amostras desaluminizadas nas temperaturas de 80 a 200 °C nos graus de desaluminização 5, 10, 15 e 20%, utilizando silício elementar como padrão interno.

Temperatura	Y5-Si	Y10-Si	Y15-Si	Y20-Si
80 °C	98,26%	95,69%	80,33%	99,28%
100 °C	103,03%	83,61%	99,38%	81,13%
120 °C	76,22%	73,93%	56,16%	75,52%
140 °C	85,77%	57,01%	61,14%	31,08%
160 °C	70,83%	72,01%	24,33%	10,01%
180 °C	78,50%	42,11%	22,50%	14,70%
200 °C	48,17%	25,57%	13,96%	10,36%

*Os valores de cristalinidade foram obtidos a partir da Equação 6.

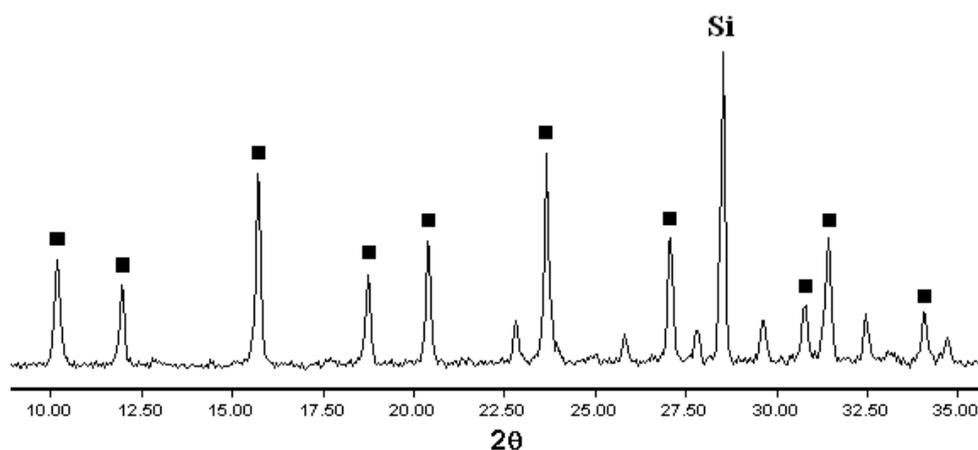


Figura 27. DRX da zeólita Y desaluminizada na razão Si/Al 5%, a 80 °C. Os picos marcados são aqueles utilizados para o cálculo da cristalinidade de todos os materiais, correspondendo, da esquerda para a direita, às reflexões [220], [311], [331], [511,333], [440], [533], [642], [822,660], [555,751] e [664].

Como pode ser observado na Tabela 4 e nos gráficos da Figura 28 gerados a partir dos dados dessa tabela, plotados no Microsoft Excel 2007®, existe uma variação de cristalinidade aparentemente sem relação lógica, principalmente quando se compara desaluminizações feitas numa mesma temperatura. A baixas temperaturas ($T < 160$ °C), esse fenômeno de não linearidade parece ser ainda mais evidente. Por exemplo, a 80 °C, 15% de desaluminização diminui a cristalinidade do material em relação às outras taxas, enquanto que, a 100 °C, a mesma taxa de desaluminização (15%) fornece um aumento de cristalinidade em relação à taxa de 10%, seguido de uma nova queda de cristalinidade a 20%. Apenas nas temperaturas de 180 e 200 °C o decréscimo na cristalinidade parece ser diretamente relacionado com o aumento do grau de desaluminização. Essas variações podem estar relacionadas com a presença de espécies fora de rede, que podem influenciar significativamente na intensidade dos picos dos difratogramas. Além disso, a Tabela 4 ainda evidencia, para a temperatura de 100 °C, na desaluminização feita a 5%, uma cristalinidade acima de 100%, o que pode ser explicado por uma maior regularidade das distâncias T–O na zeólita desaluminizada, que leva à formação de picos de raios X mais estreitos e melhor definidos.²

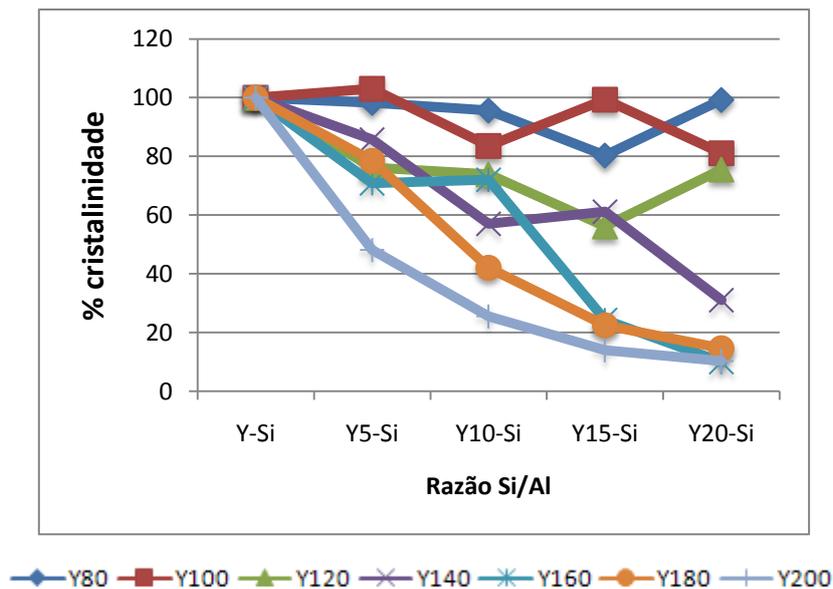


Figura 28. Gráfico da dependência da porcentagem de cristalinidade dos materiais desaluminizados *versus* o grau de desaluminização, adotando a zeólita Y de partida como sendo 100% cristalina.

Também, pela técnica de DRX, pôde-se calcular o parâmetro cúbico de cela, a_0 . Observando os dados da Tabela 5 e de acordo com os gráficos da Figura 29 (Microsoft Excel 2007®), fica evidente que uma diminuição do valor de a_0 está ocorrendo para todas as amostras desaluminizadas com relação à zeólita de partida, mas pode-se observar ainda uma variação muito pequena entre os números encontrados para os diferentes graus de desaluminização (diferença de no máximo 0,15 unidades entre cada razão Si/Al).

Tabela 5: Parâmetros de cela (a_0)* das zeólitas pura e desaluminizadas nas temperaturas de 80 a 200 °C nos graus de desaluminização 5, 10, 15 e 20%.

Grau de Desaluminização	Y80	Y100	Y120	Y140	Y160	Y180	Y200
Y-Si**	24,72	24,72	24,72	24,72	24,72	24,72	24,72
Y5-Si	24,61	24,56	24,58	24,56	24,6	24,55	24,58
Y10-Si	24,63	24,57	24,59	24,58	24,58	24,53	24,54
Y15-Si	24,48	24,64	24,58	24,55	24,61	24,59	24,66
Y20-Si	24,53	24,55	24,55	24,54	24,64	24,59	24,44

*Os valores para os parâmetros de cela foram calculados a partir da Equação 7.

**O valor do parâmetro de cela fornecido pelo fabricante é de 24,68.

A diminuição do parâmetro de cela, mesmo que sutil, já era esperada, pois os átomos de silício possuem raio atômico pouco menor que o dos átomos

de alumínio. Assim, o decréscimo nos valores de a_0 com relação à zeólita de partida confirma que a desaluminização está, de fato, ocorrendo. Também, sabendo-se que o valor de a_0 fornecido pelo fabricante foi de 24,68 e que o valor encontrado, via DRX, para a zeólita pura foi de 24,72, pode-se dizer que o método utilizado é bastante confiável, sendo, por isso, utilizado como método principal para o cálculo e para as comparações das razões Si/Al nos materiais desaluminizados.

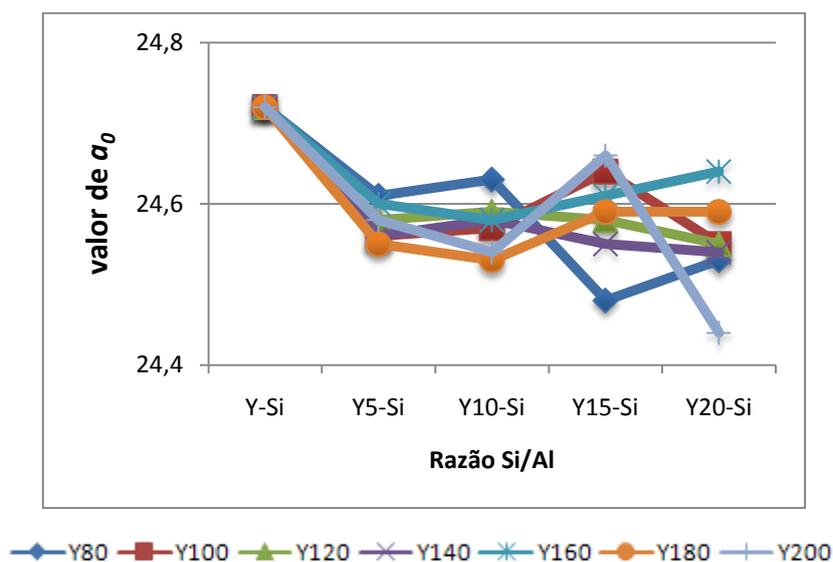


Figura 29. Gráfico dos valores calculados para a_0 com relação ao grau de desaluminização dos materiais nas diferentes temperaturas investigadas.

A espectroscopia no infravermelho (IV) também foi uma ferramenta importante para averiguar a estruturas dos materiais desaluminizados e o colapso da rede zeolítica. Como pode ser visto no espectro da Figura 30, a zeólita Y possui bandas características de vibração, as quais estão melhor detalhadas na Tabela 6. As bandas mais relevantes para o estudo da desaluminização foram marcadas com o sinal (*) na Figura 30. As vibrações estruturais das zeólitas são observadas na região espectral entre 1300 e 300 cm^{-1} (“região do esqueleto”).^{68,69,70} Na Figura 30, dois tipos de bandas podem ser vistos: bandas dos tetraedros internos, que são insensíveis à estrutura, e bandas relativas a ligações externas, que são sensíveis à estrutura (Tabela 6). Todavia, com base em cálculos computacionais, sabe-se que as vibrações da rede zeolítica são fortemente acopladas e não podem ser estritamente

separadas em vibrações de tetraedros internos e em vibrações de ligações externas.⁶⁹

Tabela 6: Faixas observadas para as vibrações estruturais da zeólita Y.^{69,70}

Vibrações dos Tetraedros Internos	
Tipo de Deformação	Faixa (em cm⁻¹)
Estiramento Assimétrico (Si-O-T)	1250 – 950
Estiramento Simétrico (Si-O-T)	720 – 650
Ligação T – O	500 – 420
Vibrações das Ligações Externas	
Tipo de Deformação	Faixa (em cm⁻¹)
Estiramento Assimétrico (entre tetraedros)	1050 – 1150
Estiramento Simétrico (entre tetraedros)	820 – 720
Duplo Anel de 6 membros	650 – 500
Abertura de Poro	420 - 300

As vibrações relacionadas aos grupos hidroxilas concentram-se na região de 3000-4000 cm⁻¹ e a banda em aproximadamente 1400 cm⁻¹, que também aparece nos espectros, correspondente à vibração do íon amônio da zeólita NH₄Y, já que os materiais não foram calcinados previamente. A região do espectro de infravermelho entre 570 e 600 cm⁻¹ exibe a banda mais sensível à estrutura no espectro de zeólitas Y.^{2,4,22} Essa banda está relacionada ao modo de vibração dos anéis duplos e, em zeólitas Y desaluminizadas, não é influenciada por espécies fora da rede geradas durante o processo de desaluminização,²² mas, sem a correção do pH na etapa de lavagem, ela começa a desaparecer em amostras com altas porcentagens de desaluminização a partir de 120 °C. A Tabela 7 faz uma comparação das principais bandas da zeólita pura e das amostras desaluminizadas. Como pode ser observado, a banda de estiramento assimétrico interno aumenta à medida em que se aumenta o grau de desaluminização e, com o aumento da temperatura, o deslocamento no espectro passa a ser cada vez maior também. Isso comprova a sensibilidade do estiramento com respeito a variações na estrutura zeolítica (substituição de Al por Si e contribuições de espécies EFAI e EFSi), ao contrário da banda do duplo anel de seis membros, que muito pouco se altera com a desaluminização. Além disso, pode-se notar que, nas temperaturas a partir de 140 °C, com desaluminizações feitas a 20%, o valor do estiramento simétrico externo, que corresponde à vibração entre os tetraedros

da zeólita, sofre uma queda razoável em deslocamento (de aproximadamente 791 cm^{-1} para aproximadamente 734 cm^{-1}) e a banda correspondente ao duplo anel de seis membros desaparece (vide Figuras 31 à 37), o que reflete, portanto, a perda da cristalinidade dos materiais devido à destruição da rede zeolítica.

Tabela 7: Número de onda de absorção (cm^{-1}) no Infravermelho das principais bandas da zeólita pura e das amostras desaluminizadas.

Zeólita	Estiramento (ν) em cm^{-1}			
	ν assimétrico interno (T-O-T)	ν simétrico externo	Duplo Anel*	Ligação T-O
Y_pura	1022,8	789,2	576,4	456,1
Y(80)5	1028,4	789,8	576,7	460,6
Y(80)10	1029,4	790,7	577,0	466,0
Y(80)15	1034,2	791,8	578,9	456,9
Y(80)20	1033,4	791,7	578,8	465,9
Y(100)5	1028,4	790,5	577,6	465,3
Y(100)10	1029,0	790,9	577,3	456,9
Y(100)15	1030,7	792,0	578,9	460,8
Y(100)20	1033,3	792,3	578,7	459,1
Y(120)5	1026,4	790,6	577,1	457,7
Y(120)10	1032,0	791,4	578,5	457,3
Y(120)15	1038,7	793,3	579,2	465,0
Y(120)20	1042,8	793,4	579,9	465,1
Y(140)5	1029,4	790,1	577,0	461,8
Y(140)10	1036,2	791,1	578,8	465,7
Y(140)15	1038,4	792,0	578,4	466,1
Y(140)20	1055,9	734,3	-	457,4
Y(160)5	1032,3	790,5	577,8	465,1
Y(160)10	1037,4	791,1	577,6	465,8
Y(160)15	1055,4	737,2	584,7	465,7
Y(160)20	1061,4	738,3	-	467,5
Y(180)5	1032,6	791,1	577,6	460,5
Y(180)10	1038,6	791,4	577,9	457,4
Y(180)15	1046,5	791,3	579,1	465,7
Y(180)20	1061,8	727,9	-	467,5
Y(200)5	1034,9	791,4	578,1	466,7
Y(200)10	1043,1	791,5	578,8	458,1
Y(200)15	1058,2	730,2	-	458,0
Y(200)20	1065,2	732,9	-	458,1

*Os campos marcados com um traço (-) representam o desaparecimento da banda referente ao estiramento do duplo anel de seis membros da zeólita.

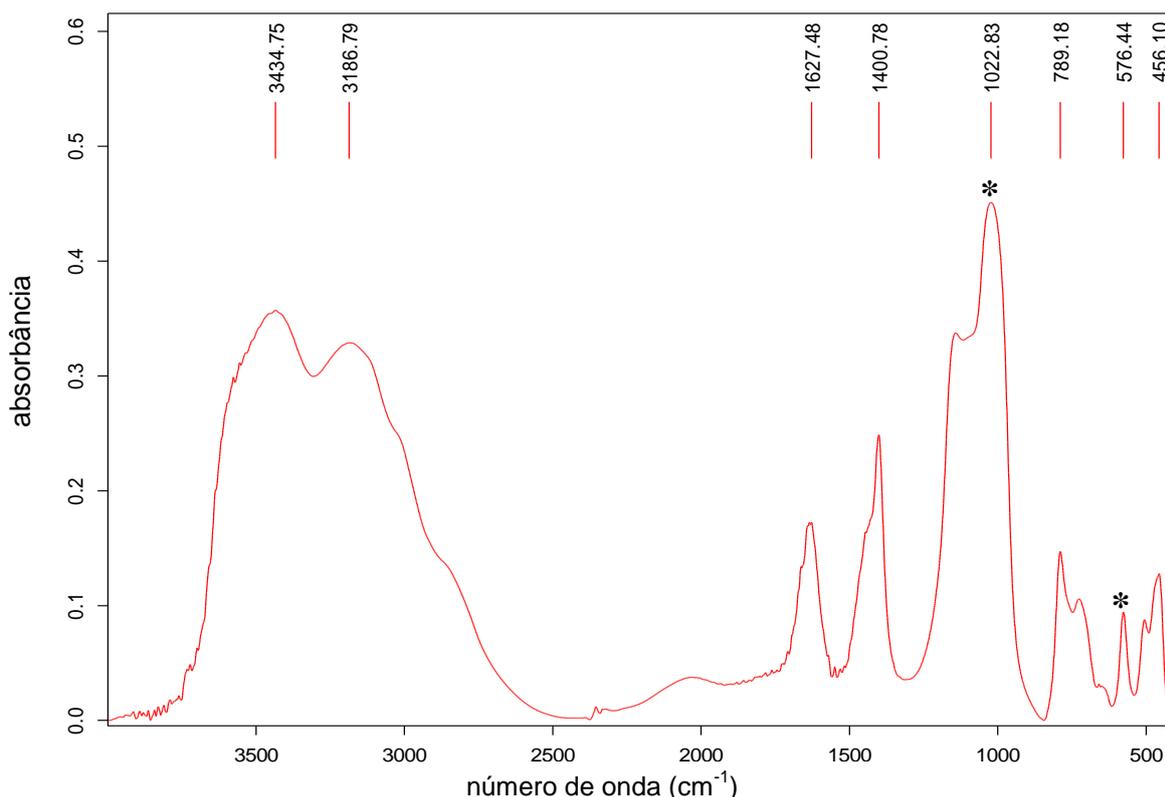


Figura 30. Espectro no infravermelho da zeólita Y pura. Os asteriscos (*) destacam as bandas que foram utilizadas para a análise estrutural dos materiais.

Além da destruição da banda correspondente aos duplos anéis de seis membros à medida em que se aumenta a temperatura e o grau de desaluminização, os gráficos das Figuras 31 à 37, plotados no Matlab®, mostram que, para as desaluminizações feitas em temperaturas a partir de 120 °C, principalmente a altas porcentagens de retirada de alumínio, uma banda lateral, em aproximadamente 910 cm^{-1} , começa a aparecer no espectro, provavelmente relacionada a novos estiramentos assimétricos internos de espécies de silício. Isso porque, sabendo-se que o passo lento da reação de desaluminização é a inserção de átomos de silício nas vacâncias deixadas pelos alumínio retirados, um aumento da temperatura faz com que haja também um aumento da velocidade de reação de substituição e, portanto, da desaluminização.² Assim, temperaturas elevadas (maiores que 100 °C) e quantidades maiores de agente desaluminizante conduzem a velocidades de extração de alumínio muito superiores à de substituição por silício, produzindo, então, uma destruição quase total da cristalinidade do material ou mesmo acarretando em recristalizações ou rearranjos estruturais com átomos de silício diferentes daqueles que ocorrem quando a rede zeolítica não é danificada.

Portanto, passa-se a ter arranjos T-O-T diferentes, com ângulos de ligação e formação de poros também distintos, gerando, então, vibrações que antes não existiam. De fato, já foi reportado na literatura, por Hartmeyer e colaboradores⁷¹ e Barabash e colaboradores,⁷² o aparecimento de uma nova banda em 940 cm^{-1} ao se estudar a inserção de flúor na sílica a partir do complexo $(\text{NH}_4)\text{SiF}_6$. Segundo esses autores, o estiramento se deve à substituição de grupos $\text{O}_3\text{Si-OH}$ por grupos $\text{O}_3\text{Si-F}$, de acordo com o mecanismo mostrado na Figura 38, proposto a partir de espectros de RMN gerados no estado sólido de ^{19}F e ^{29}Si . Já a Figura 39 mostra, de acordo com resultados obtidos por espectroscopia de massa, a possibilidade de decomposição das espécies de silício com flúor quando estas são submetidas a diferentes temperaturas de ativação. É provável que essa modificação esteja ocorrendo na rede da zeólita, gerando o aparecimento da banda em 910 cm^{-1} , e ela é condizente com a possibilidade de rearranjo na estrutura zeolítica ao se desaluminizar os materiais em temperaturas superiores a $100\text{ }^\circ\text{C}$ sem se utilizar de correção de pH no momento da lavagem com água quente.

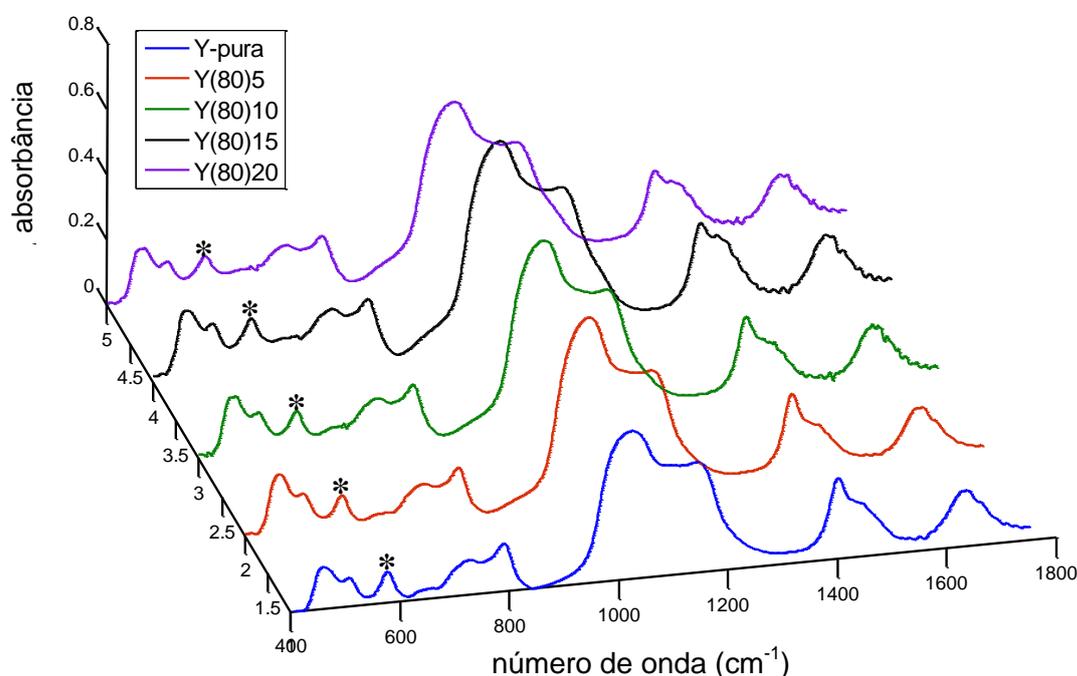


Figura 31: Espectros no IV das zeólitas pura (azul) e daquelas desaluminizadas a $80\text{ }^\circ\text{C}$, a 5% (vermelho), 10% (verde), 15% (preto) e 20% (roxo). O asterisco (*) destaca a banda referente à vibração dos duplos anéis de seis membros.

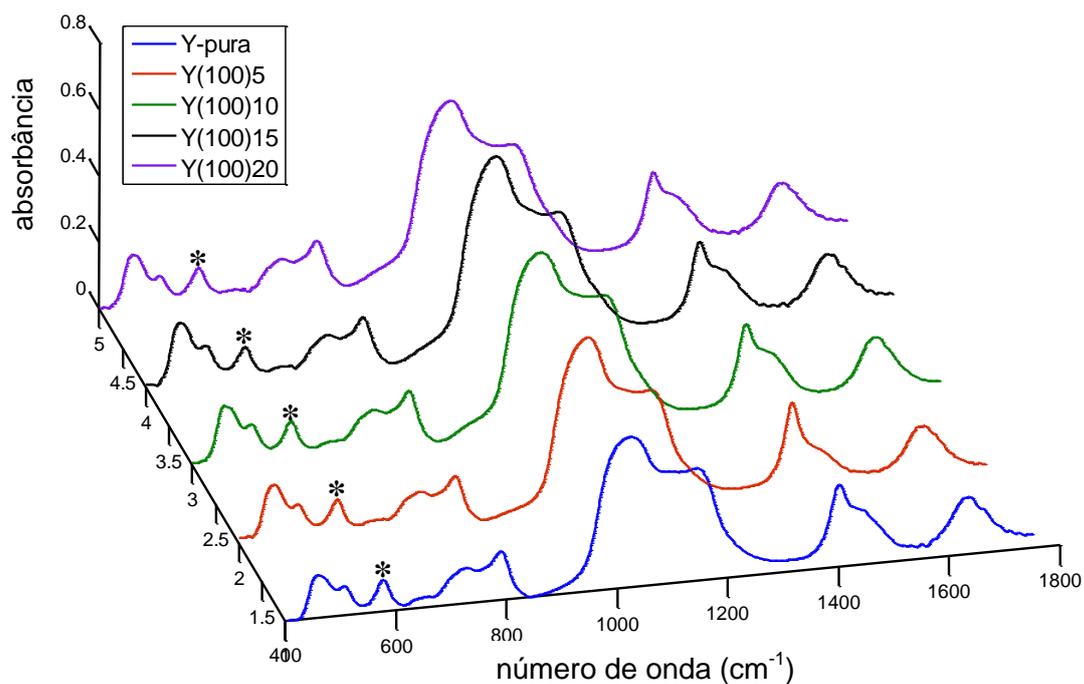


Figura 32: Espectros no IV das zeólitas pura (azul) e daquelas desaluminizadas a 100 °C, a 5% (vermelho), 10% (verde), 15% (preto) e 20% (roxo). O asterisco (*) destaca a banda referente à vibração dos duplos anéis de seis membros.

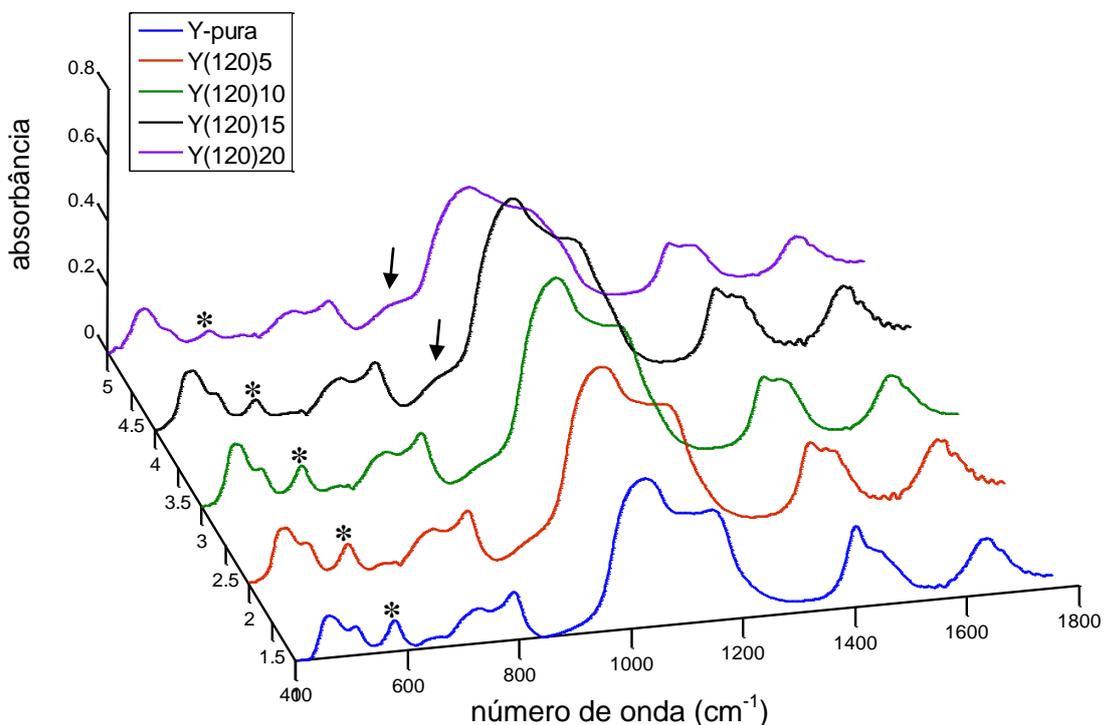


Figura 33: Espectros no IV das zeólitas pura (azul) e daquelas desaluminizadas a 120 °C, a 5% (vermelho), 10% (verde), 15% (preto) e 20% (roxo). O asterisco (*) destaca a banda referente à vibração dos duplos anéis de seis membros, que já começa a desaparecer na desaluminização feita a 20%. As setas mostram o aparecimento da banda em aproximadamente 910 cm^{-1} .

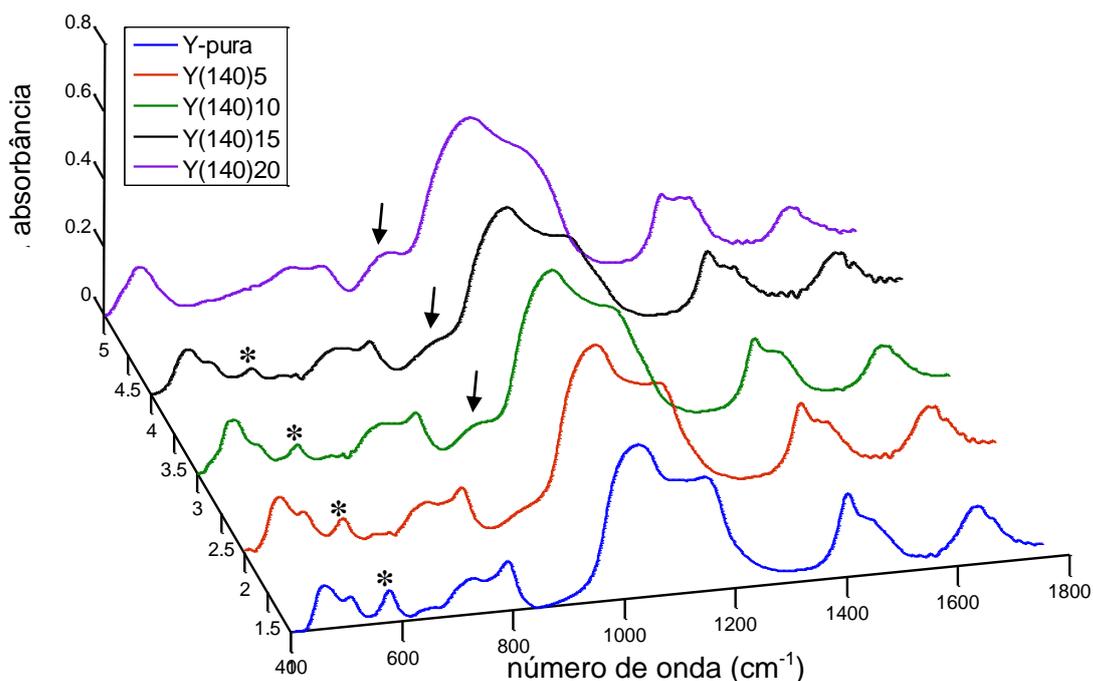


Figura 34: Espectros no IV das zeólitas pura (azul) e daquelas desaluminizadas a 140 °C, a 5% (vermelho), 10% (verde), 15% (preto) e 20% (roxo). O asterisco (*) destaca a banda referente à vibração dos duplos anéis de seis membros, que já começa a desaparecer na desaluminização feita a 15% e é inexistente para a desaluminização a 20%. As setas mostram o aparecimento da banda em aproximadamente 910 cm^{-1} .

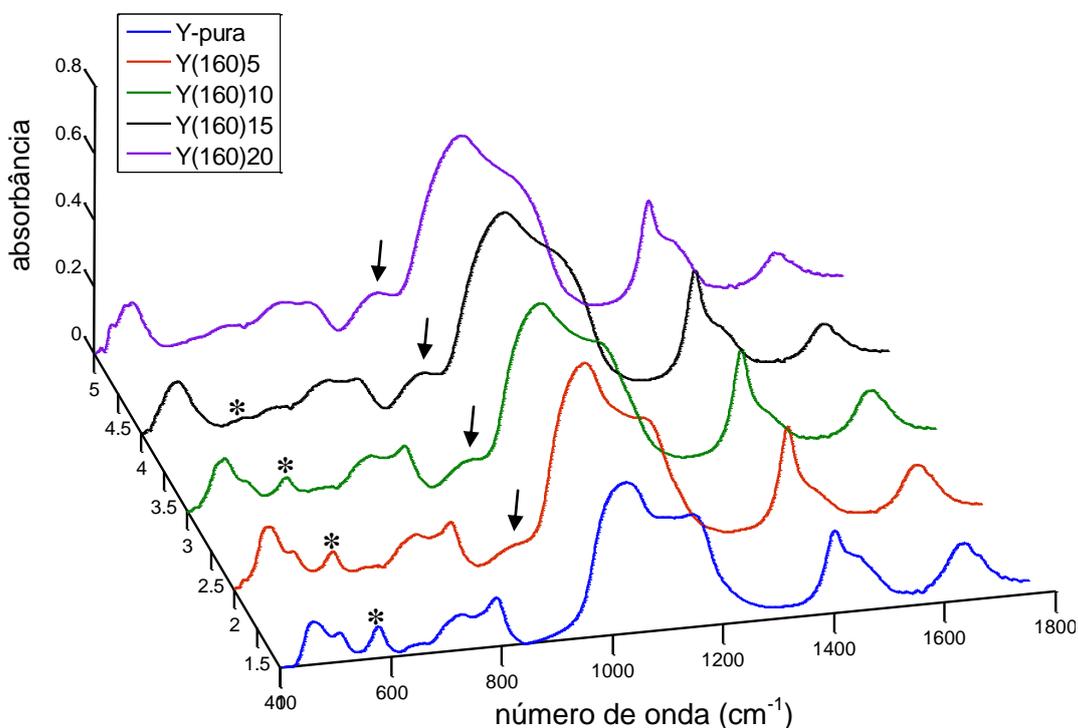


Figura 35: Espectros no IV das zeólitas pura (azul) e daquelas desaluminizadas a 160 °C, a 5% (vermelho), 10% (verde), 15% (preto) e 20% (roxo). O asterisco (*) destaca a banda referente à vibração dos duplos anéis de seis membros, que já começa a desaparecer na desaluminização feita a 15% e é inexistente para a desaluminização a 20%. As setas mostram o aparecimento da banda em aproximadamente 910 cm^{-1} .

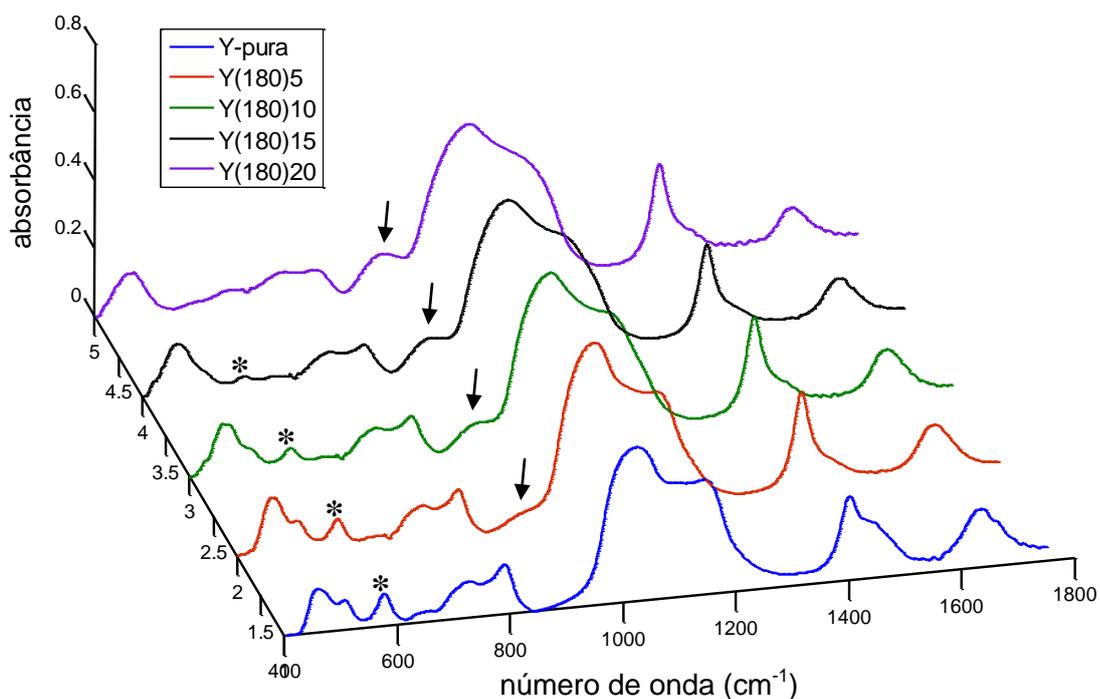


Figura 36: Espectros no IV das zeólitas pura (azul) e daquelas desaluminizadas a 180 °C, a 5% (vermelho), 10% (verde), 15% (preto) e 20% (roxo). O asterisco (*) destaca a banda referente à vibração dos duplos anéis de seis membros, que já começa a desaparecer na desaluminização feita a 15% e é inexistente para a desaluminização a 20%. As setas mostram o aparecimento da banda em aproximadamente 910 cm^{-1} .

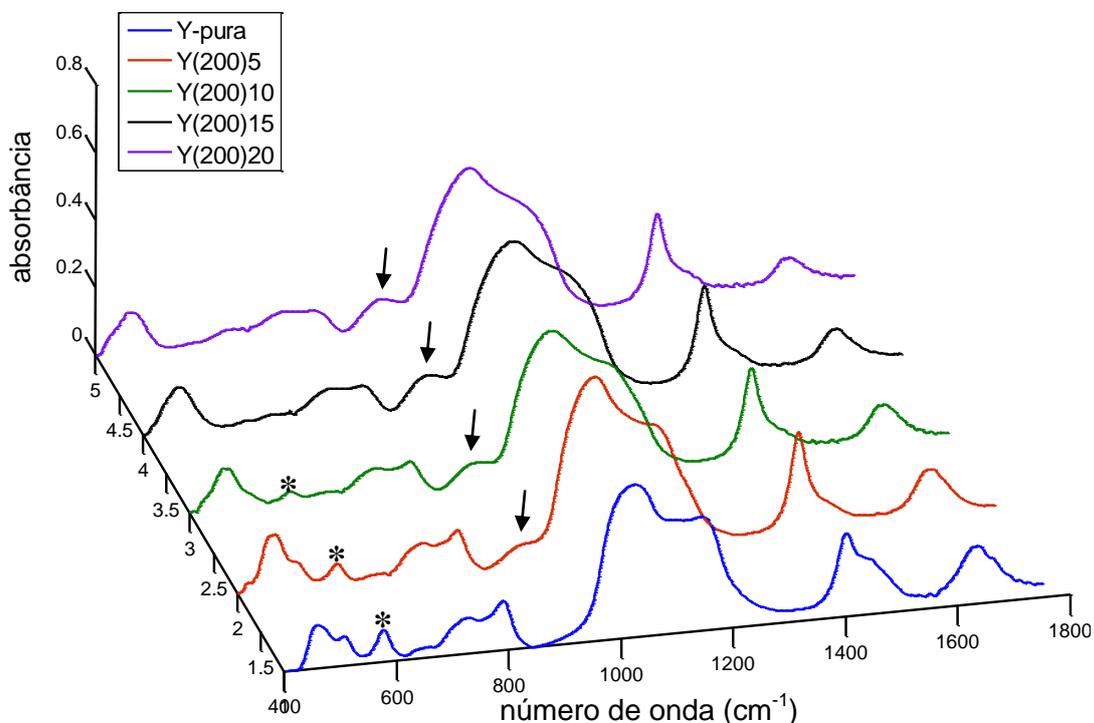


Figura 37: Espectros no IV das zeólitas pura (azul) e daquelas desaluminizadas a 200 °C, a 5% (vermelho), 10% (verde), 15% (preto) e 20% (roxo). O asterisco (*) destaca a banda referente à vibração dos duplos anéis de seis membros, inexistente para as desaluminizações feitas a 15 e a 20%. As setas mostram o aparecimento da banda em aproximadamente 910 cm^{-1} .

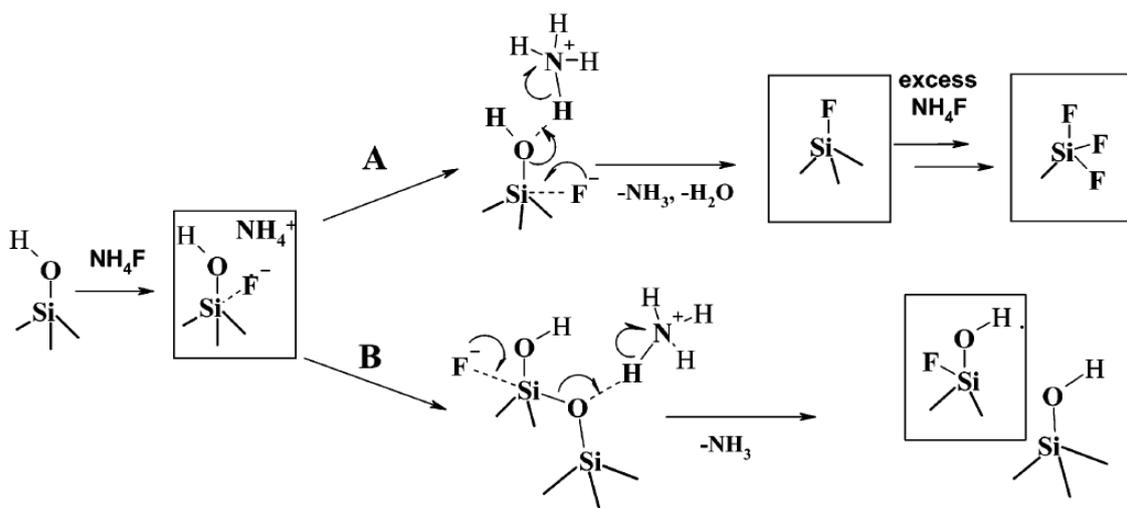


Figura 38: Possível mecanismo para a interação da espécie NH_4F , que pode ser gerada no processo de desaluminização, principalmente no momento da lavagem, com a superfície do sólido. Nesse caso, o mecanismo foi estudado para a sílica,⁷² mas o mesmo pode ser estendido para as zeólitas.

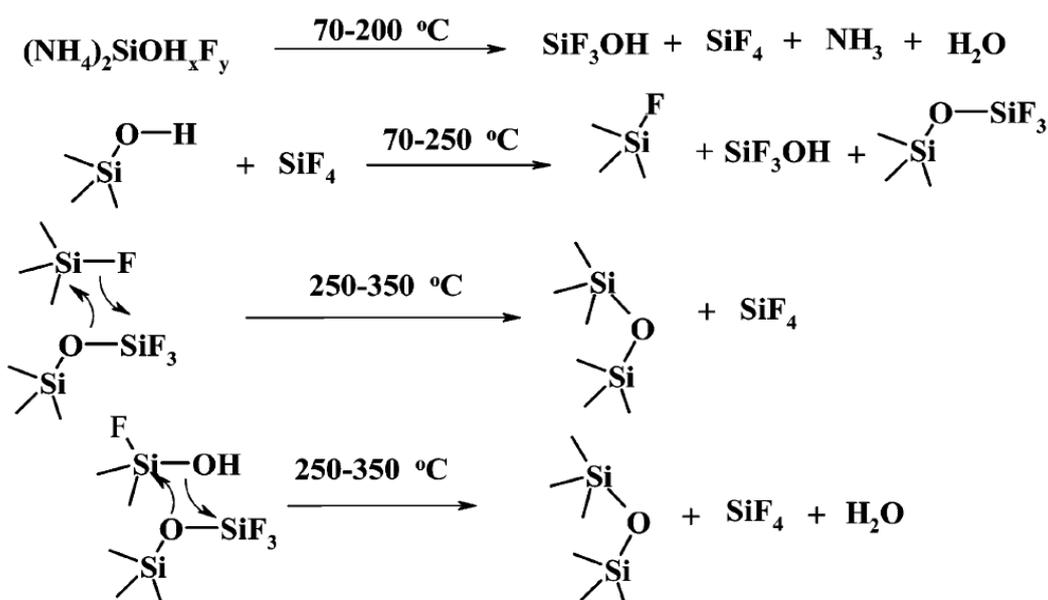


Figura 39: Possível mecanismo para a decomposição das espécies de sílica fluoradas de acordo a temperatura a que são submetidas.⁷²

Na Figura 38, duas possibilidades de mecanismo são mostradas a partir do momento em que o ligante fluoreto está atraído para a estrutura do grupo silanol: em (A), o grupo silanol adquire definitivamente o ligante fluoreto em sua estrutura, liberando, para isso, água e amônia, a partir da substituição do oxigênio, sendo que um excesso do fluoreto pode levar à substituição de mais três ligantes; e, em (B), a inserção do ligante fluoreto ocorre mediante quebra da estrutura, com formação do grupo $-\text{OSiF}$, assim como em (A), mas

formando ainda um grupo silanol livre. Essas espécies livres de sílica ocluídas nos poros da zeólita, mostradas também na Figura 39, podem influenciar nas vibrações geradas por infravermelho e aparecem nos espectros de RMN como será visto adiante.

Os espectros de RMN de ^{29}Si da zeólita Y de partida e daquelas desaluminizadas em 80, 100 e 120 °C (temperaturas que mais preservaram a estrutura dos materiais) mostram, principalmente após a deconvolução (Figura 40), cinco sinais típicos (Figura 41) da estrutura desse material, correspondentes a unidades do tipo $\text{Si}(n\text{Al})$, em que “n” simboliza o número de átomos de alumínio ligados a oxigênios de um átomo de silício, variando de 0 a 4: $\text{Si}(0\text{Al})$, na faixa de -105,6 ppm a -107,7 ppm; $\text{Si}(1\text{Al})$, na faixa de -100,2 ppm a -102,5 ppm; $\text{Si}(2\text{Al})$, entre -93,8 ppm e -96,6 ppm; $\text{Si}(3\text{Al})$, entre -87,8 ppm e -90,5 ppm; e $\text{Si}(4\text{Al})$, entre -81,1 ppm e -87,3 ppm. Todavia, as amostras Y(80)10, Y(80)20, Y(100)10, Y(100)15 e Y(120)10 já não apresentaram o sinal correspondente a $\text{Si}(4\text{Al})$ em seus espectros deconvoluídos (gráficos das Figuras 42 à 44, plotados no Matlab®), evidenciando, então, uma desaluminização maior nesse ambiente. De forma geral, as amostras desaluminizadas nessas três temperaturas apresentaram deslocamentos cada vez mais decrescentes com o aumento da temperatura. Por exemplo, enquanto que a zeólita desaluminizada a 80 °C, a 20%, apresentou deslocamento em -105,9 ppm para o ambiente $\text{Si}(0\text{Al})$, a zeólita desaluminizada a 20%, mas na temperatura de 100 °C, apresentou deslocamento em -106,3 ppm e, para a temperatura de 120 °C, o deslocamento caiu para -107,6 ppm nesse mesmo ambiente. Isso comprova a sensibilidade dos espectros de RMN com respeito a variações estruturais, interações intermoleculares e trocas químicas. Um aumento da temperatura acelera o processo de desaluminização, mas faz também com que a inserção do silício seja dificultada, favorecendo, assim, modificações estruturais, facilmente detectadas pela técnica de RMN no estado sólido.

Na Figura 42-C, pode-se notar uma forte variação estrutural da amostra Y(80)15 com relação às outras amostras desaluminizadas na mesma temperatura. Apenas os ambientes $\text{Si}(0\text{Al})$ e $\text{Si}(1\text{Al})$ parecem não ser afetados, mas os ambientes $\text{Si}(2\text{Al})$ e $\text{Si}(3\text{Al})$ sofrem grande deslocamento no espectro. Essa destruição de estrutura também foi notada por meio da difração de raios

X, mostrada na Figura 20, em que esse mesmo material apresenta cristalinidade muito abaixo daquela encontrada para os outros graus de desaluminização. Já as amostras Y(80)20 (Figura 42-D), Y(100)15 (Figura 43-C) e Y(120)20 (Figura 44-D), apresentaram uma banda extra, localizada em -114,3 ppm, -116,7 ppm e -117,4 ppm respectivamente. Estas, assim como as bandas em 910 cm^{-1} observadas em alguns dos espectros de IV, são correspondentes ao ambiente O-Si-F. Já o ambiente que aparece entre -109,3 ppm e -112,0 ppm corresponde a espécies EFSi, principalmente na forma de sílica amorfa.

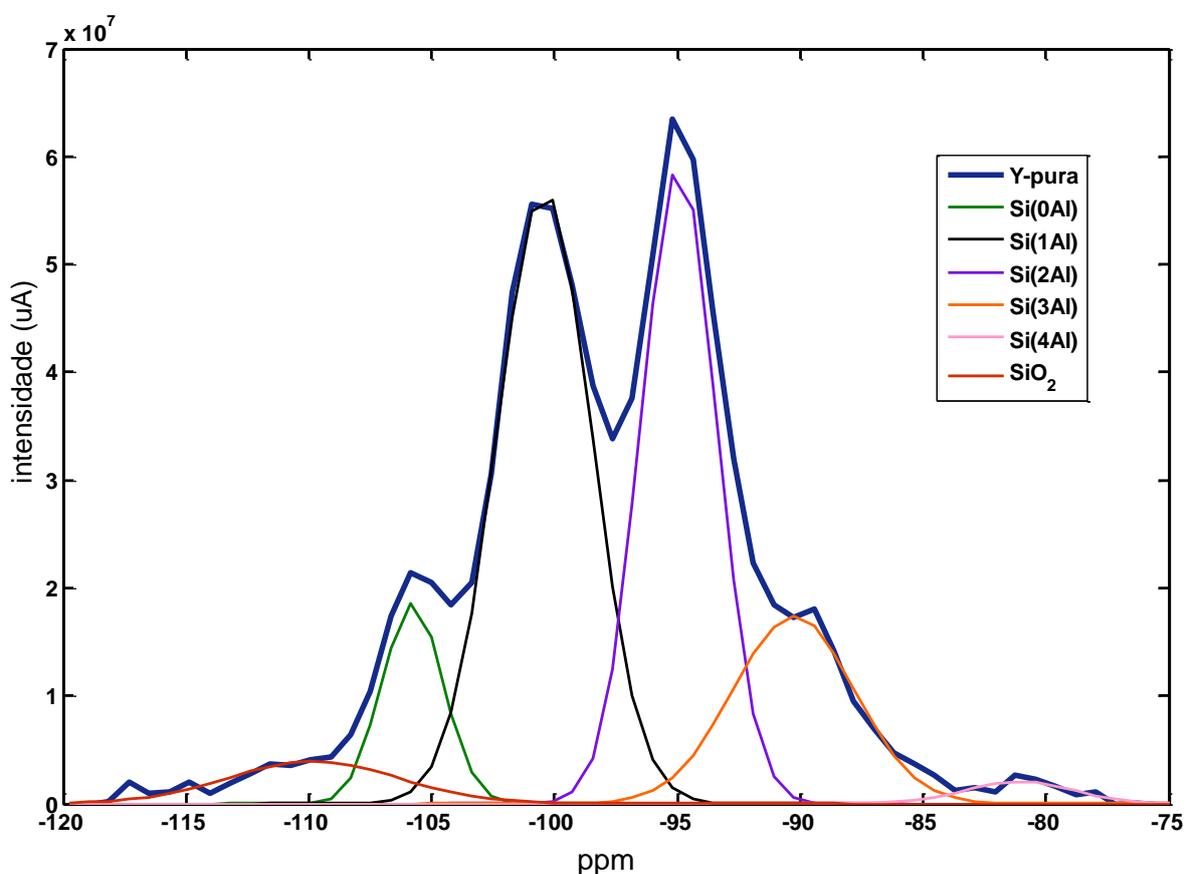


Figura 40: Espectro deconvoluído de MAS RMN ^{29}Si da zeólita Y pura.

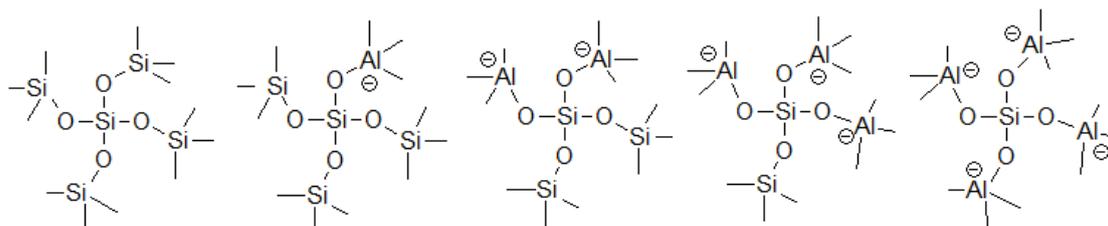


Figura 41: Ambientes do tipo Si(nAl) encontrados nos espectros de RMN ^{29}Si para a zeólita Y pura e para as amostras desaluminizadas.

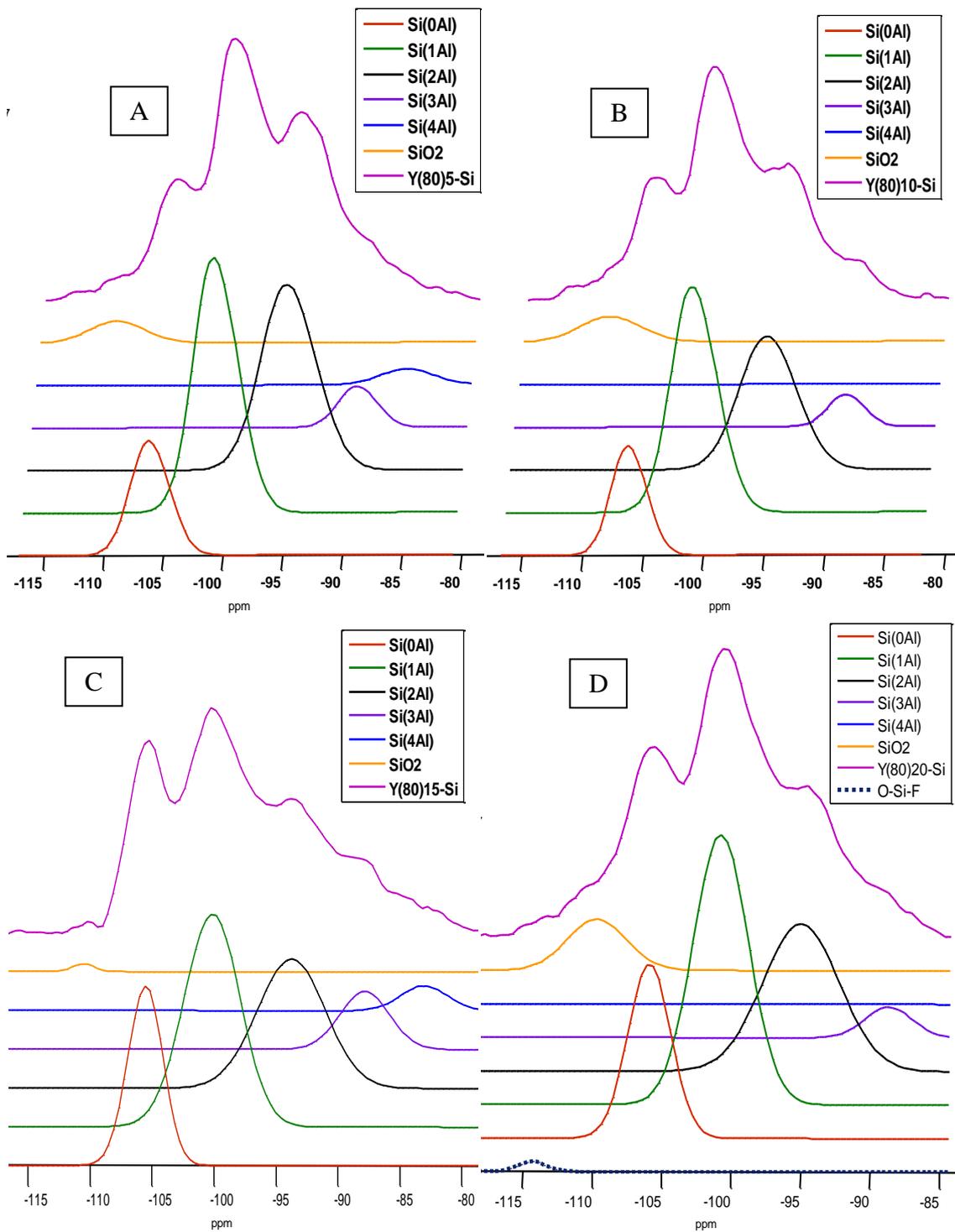


Figura 42: Deconvolução dos espectros de MAS RMN ^{29}Si das amostras desaluminizadas a 5 (A), 10 (B), 15 (C) e 20% (D) na temperatura de 80 °C.

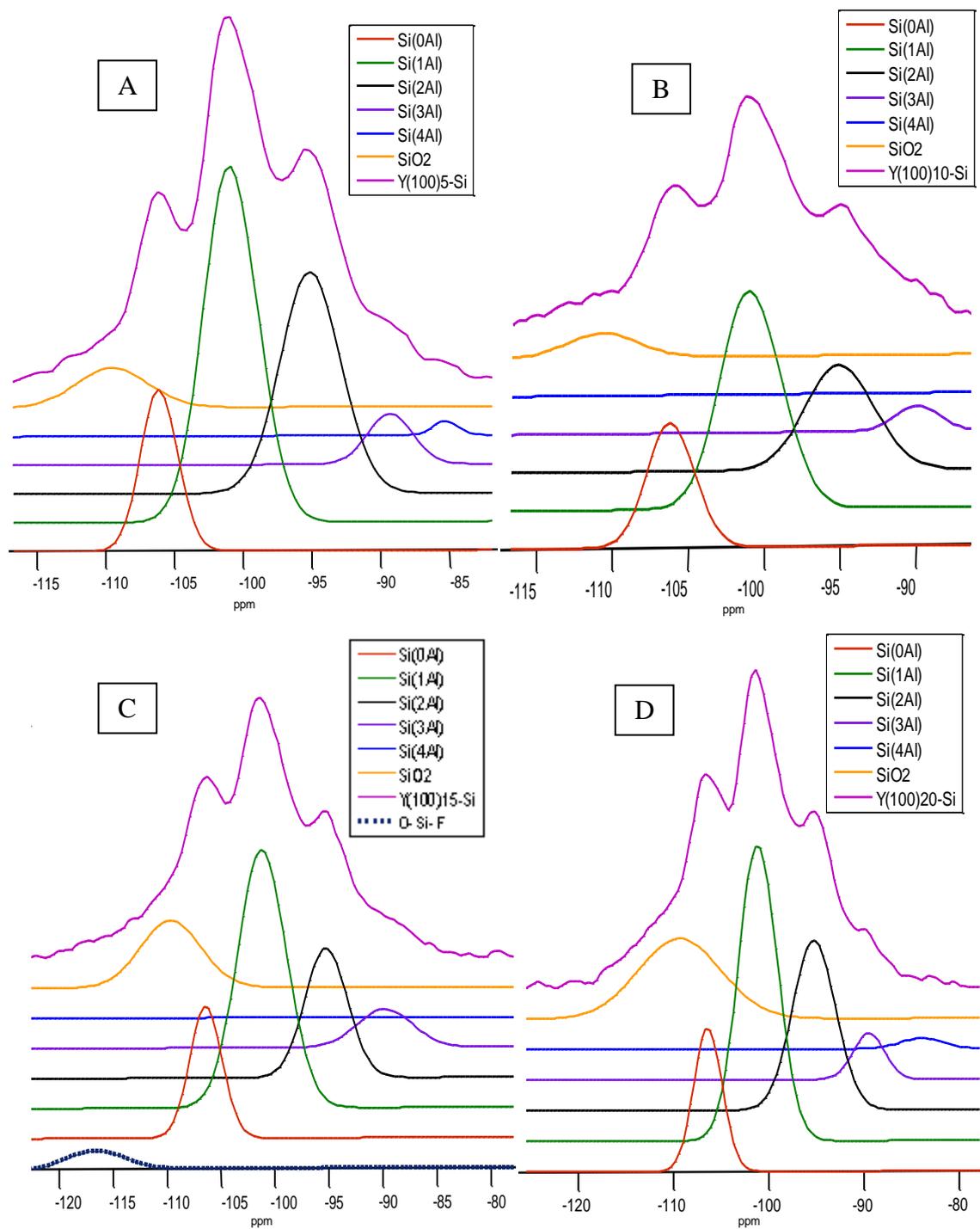


Figura 43: Deconvolução dos espectros de MAS RMN ^{29}Si das amostras desaluminizadas a 5 (A), 10 (B), 15 (C) e 20% (D) na temperatura de 100 °C.

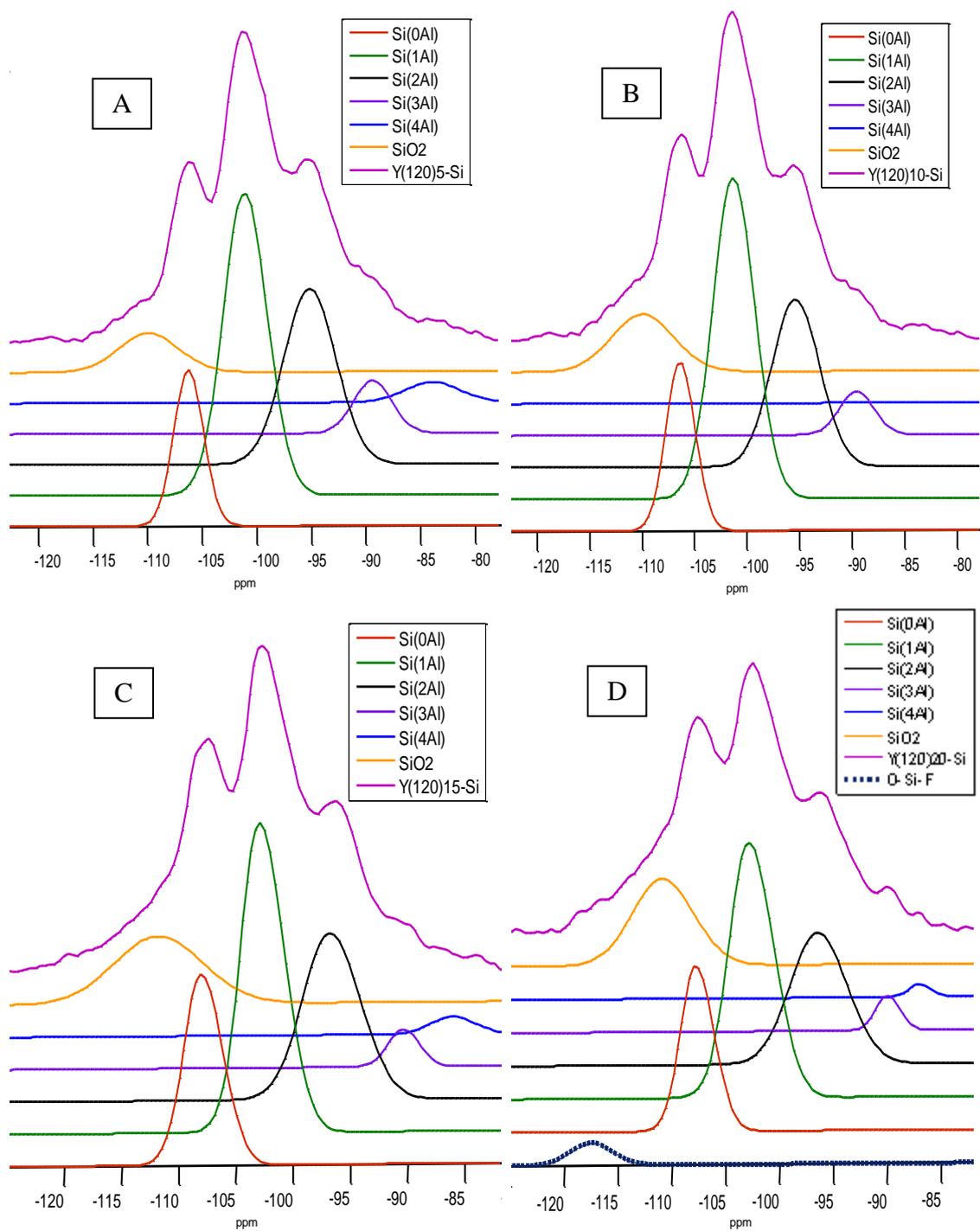


Figura 44: Deconvolução dos espectros de MAS RMN ^{29}Si das amostras desaluminizadas a 5 (A), 10 (B), 15 (C) e 20% (D) na temperatura de 120 °C.

O espectro de RMN de ^{27}Al apresenta, para a zeólita Y pura, apenas um ambiente em 60,0 ppm (Figura 45), o qual é correspondente aos alumínios tetraédricos (Al_{Td}) existentes na rede cristalina do material. Já os espectros para as amostras desaluminizadas nas temperaturas de 80, 100 e 120 °C, feitos no programa Matlab®, apresentam dois ambientes: aquele referente aos Al_{Td} de rede, entre 58,0 e 60,1 ppm, e outro correspondente às espécies EFAI octaédricas (Al_{Oh}), entre -1,0 e -3,4 ppm (Figuras 46, 47 e 48). A Tabela 8 mostra os valores, em porcentagem, das intensidades normalizadas referentes aos ambientes de alumínio tetraédrico e octaédrico em cada zeólita desaluminizada.

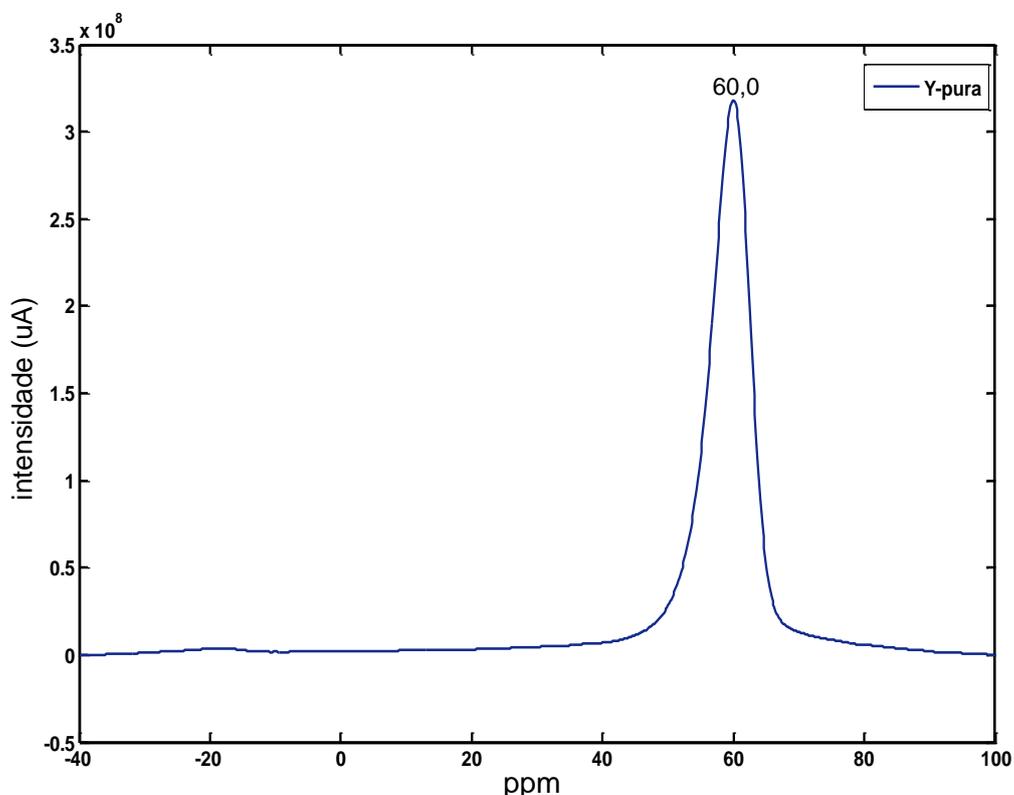


Figura 45: Espectro de MAS RMN ^{27}Al da zeólita Y pura.

Na Figura 46 e na Tabela 8, pode-se notar, para a amostra Y(80)15, uma diminuição drástica da quantidade de alumínio tanto EFAI quanto tetraédrico, o que corrobora com o espectro de RMN de ^{29}Si , em que também foi possível observar um padrão diferente daqueles das desaluminizações feitas a 5, 10 e 20%. Isso comprova mais uma vez a destruição estrutural do

material, que provavelmente deve ter sofrido uma lixiviação ácida no momento da lavagem.

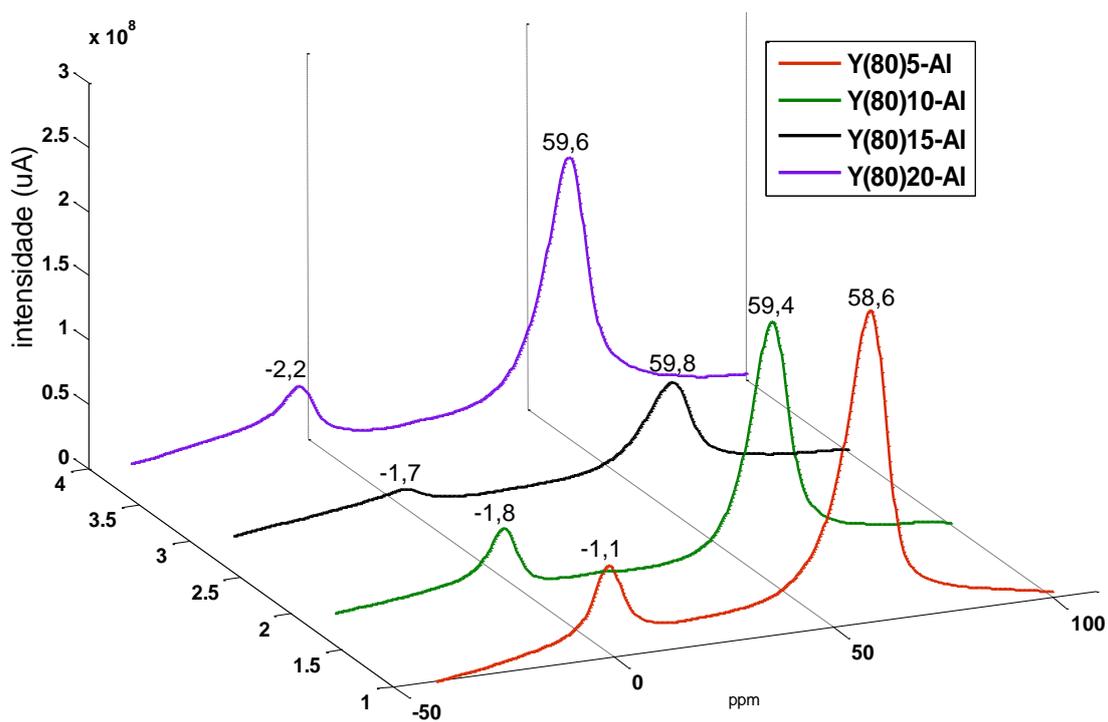


Figura 46: Espectro de MAS RMN ^{27}Al da zeólita desaluminizada a 5, 10, 15 e 20% na temperatura de 80 °C.

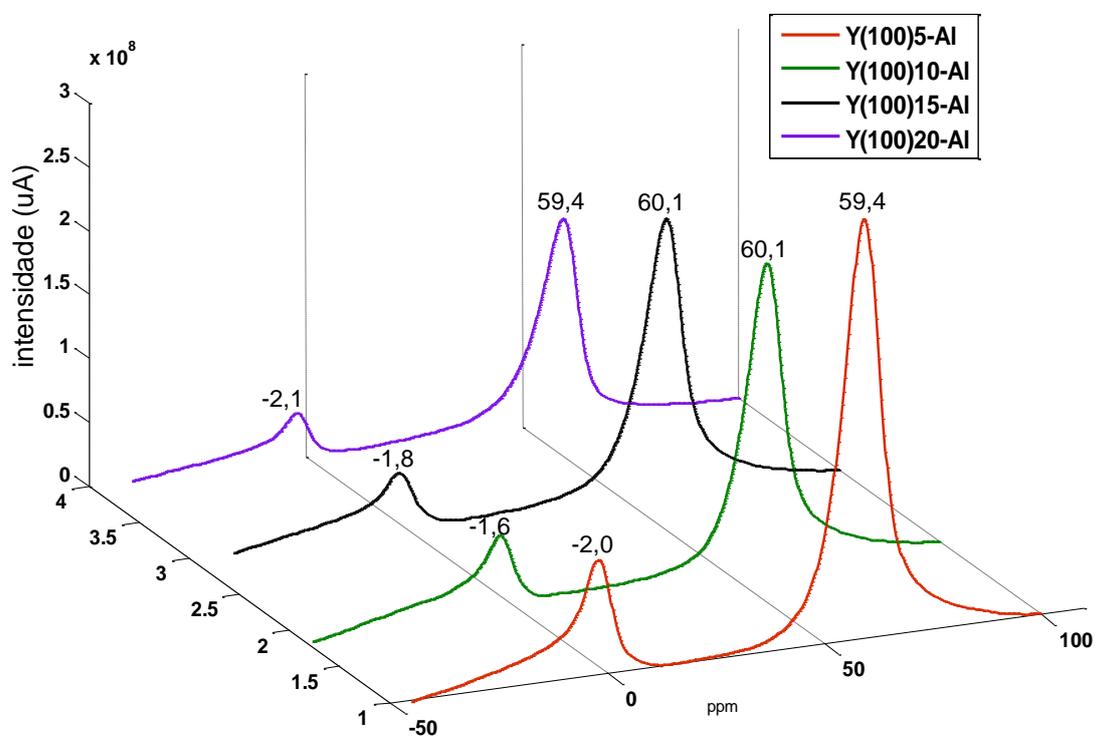


Figura 47: Espectro de MAS RMN ^{27}Al da zeólita desaluminizada a 5, 10, 15 e 20% na temperatura de 100 °C.

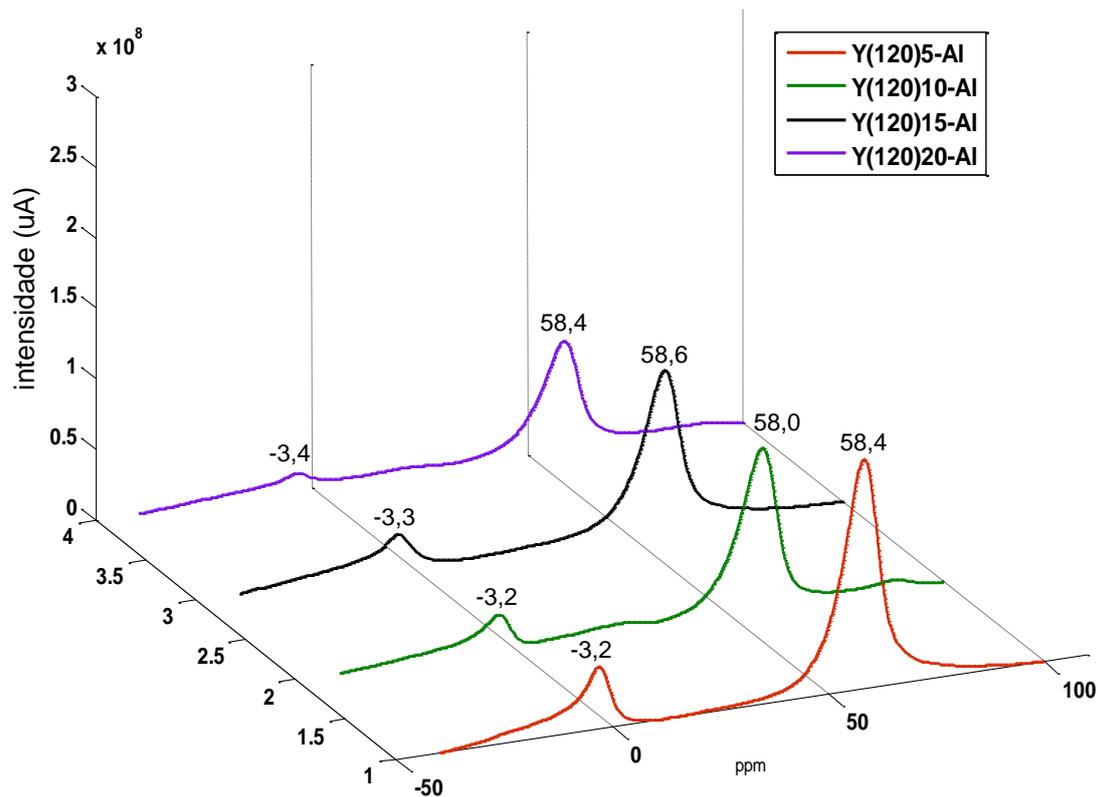


Figura 48: Espectro de MAS RMN ^{27}Al da zeólita desaluminizada a 5, 10, 15 e 20% na temperatura de 120 °C.

Tabela 8: Valores normalizados de intensidade dos ambientes de alumínio encontrados nos espectros de MAS RMN ^{27}Al .

Amostra	Intensidade referente aos picos de Al_{Td} (%)	Intensidade referente aos picos de Al_{Oh} (%)
Y(pura)C	100,0	0,0
Y(80)5C	76,9	23,1
Y(80)10C	80,1	19,9
Y(80)15C	89,2	10,8
Y(80)20C	88,9	11,1
Y(100)5C	78,9	21,1
Y(100)10C	84,2	15,7
Y(100)15C	82,9	17,1
Y(100)20C	80,5	19,5
Y(120)5C	82,9	17,1
Y(120)10C	87,6	12,4
Y(120)15C	85,4	14,6
Y(120)20C	80,7	19,3

De acordo com os dados da Tabela 8, percebe-se que as zeólitas não parecem seguir um padrão, em que um maior grau de desaluminização apresenta uma menor intensidade dos picos de alumínio tetraédrico como se esperaria. Na temperatura de 80 °C, por exemplo, a amostra desaluminizada a

20% possui intensidades relativas de Al tetraédrico e octaédrico muito próximas daquelas da amostra desaluminizada a 15%. Além disso, nas três temperaturas investigadas, a intensidade do ambiente de Al tetraédrico da amostra desaluminizada a 5% foi menor com relação às outras desaluminizações. Todavia, analisando-se o efeito da temperatura em cada grau de desaluminização, pode-se observar que, para os graus de desaluminização 5 e 10%, um aumento da temperatura não retira mais alumínio tetraédricos. Já nas desaluminizações feitas a 15 e 20%, o aumento da temperatura remove mais o alumínio de rede.

As variações das intensidades dos ambientes implicam que outros fatores estão influenciando nos espectros de RMN de ^{27}Al , o que mostra que a desaluminização feita com AHFS na ausência de correção de pH afeta significativamente a distribuição do alumínio, podendo gerar espécies com diferentes geometrias. Espécies EFAI catiônicas, por exemplo, como o $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, já foram reportadas por influenciarem ambientes de Al tetraédricos, já que possuem um forte efeito polarizante (pequeno tamanho, 0,51 Å, com alta carga).⁷³ Elas são capazes de desestabilizar grupos hidroxilas, tornando o hidrogênio mais ácido.

Também, é possível notar nos gráficos das Figuras 46, 47 e 48 que um alargamento da banda passa a ocorrer em relação à zeólita Y pura. Sabe-se que a largura de banda dos sinais de RMN de ^{27}Al é muito sensível ao ambiente de coordenação ao redor do átomo de alumínio. Uma estreita largura da banda de ressonância do ambiente próximo a 0 ppm sugere que as espécies EFAI se apresentam de forma mais simétrica. Por outro lado, uma grande largura de banda implica que está ocorrendo uma forte interação quadrupolar nesse sítio de Al e, então, trata-se de um ambiente mais distorcido. Também é possível que picos largos sejam resultado de uma distribuição de diferentes espécies EFAI com deslocamentos químicos semelhantes.³⁸ Lutz e colaboradores²⁷ observaram um pico em aproximadamente 13 ppm ao desaluminizarem a zeólita Y amoniacal com vapor de água e Kao e Chen³⁸ reportaram o aparecimento desse mesmo pico ao desaluminizarem a zeólita beta com AHFS, em fase aquosa, sem correção de pH. Esse ambiente pode estar relacionado a pequenas quantidades de impurezas de alumínio octaédrico, ou, ainda, à formação de espécies de Al

tetraédricos distorcidas presente em $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ amorfa ocluída nos poros da zeólita.⁴ Como pôde ser visto, o método de desaluminização no estado sólido não gera esse terceiro ambiente de alumínio EFAI e a metodologia é muito mais simples do que o processo “steaming” e do que o método de Skeels e Breek (tratamento aquoso com AHFS) utilizado por esses autores. Obviamente, a desaluminização no estado sólido sem correção de pH, mesmo com a lavagem com água quente, ainda mantém espécies EFAI na zeólita. Todavia, ao contrário do que é reportado na literatura, essas espécies não influenciaram significativamente a cristalinidade dos materiais e, inclusive para a reação-modelo descrita no item 3.3 desse capítulo, os Al_{OH} das amostras desaluminizadas não impediram que houvesse um aumento na atividade dos materiais com relação à zeólita Y pura, como será visto no final do capítulo.

Por meio de todas as técnicas descritas anteriormente (DRX, FT-IR, RMN no estado sólido de ^{29}Si e ^{27}Al) foi possível calcular a razão Si/Al de rede dos materiais estudados, de acordo com as equações descritas na parte Experimental desse trabalho. Para encontrar a razão Si/Al de rede via RMN de ^{27}Al , é preciso também ter o valor da razão Si/Al total do sólido e esta foi conseguida por meio da técnica de fluorescência de raios X (FRX). Assim como detalhado no item 2.4.3 da dissertação, construiu-se uma curva de calibração por FRX de forma a encontrar os valores, em porcentagem, de silício e alumínio nos materiais. As Figuras 49 e 50 mostram as curvas obtidas para o silício e para o alumínio respectivamente. Já a Figura 51 mostra as linhas de energia detectadas por FRX para esses dois elementos.

A Tabela 9 resume os cálculos feitos de razão Si/Al por meio das diferentes técnicas. Já foi reportado que os valores determinados de Si/Al via sinais de MAS RMN ^{29}Si possuem uma contribuição adicional de sílica gel nos picos referentes aos ambientes $\text{Si}(0\text{Al})$ e $\text{Si}(1\text{Al})$ e sua formação ocorre principalmente quando o processo de desaluminização é feito pelo método “steaming”.²⁷ Entretanto, os valores encontrados para as desaluminizações feitas no estado sólido ficaram inclusive abaixo daqueles calculados via FT-IR (vibração do duplo anel de seis membros) e DRX, já que a equação não leva em consideração o ambiente O-Si-F. Como pode-se perceber na Tabela 9, as amostras que apresentaram esse ambiente com flúor foram aquelas que apresentaram os menores valores para a razão Si/Al.

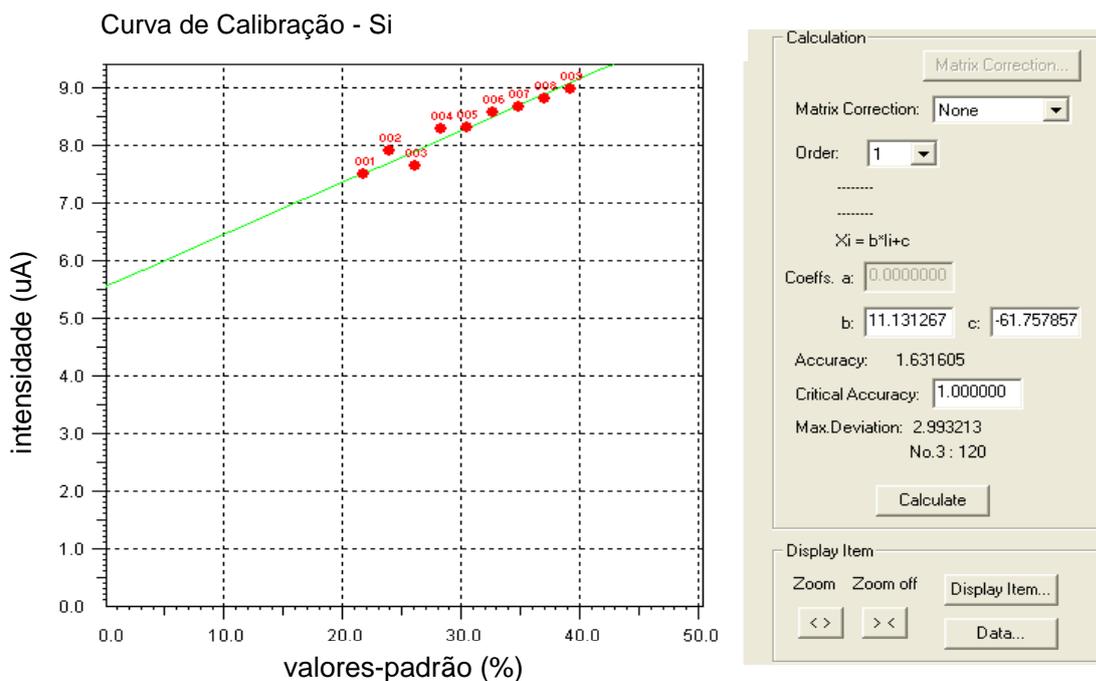


Figura 49: Curva de calibração obtida por FRX para o silício na zeólita Y pura e nos materiais desaluminizados.

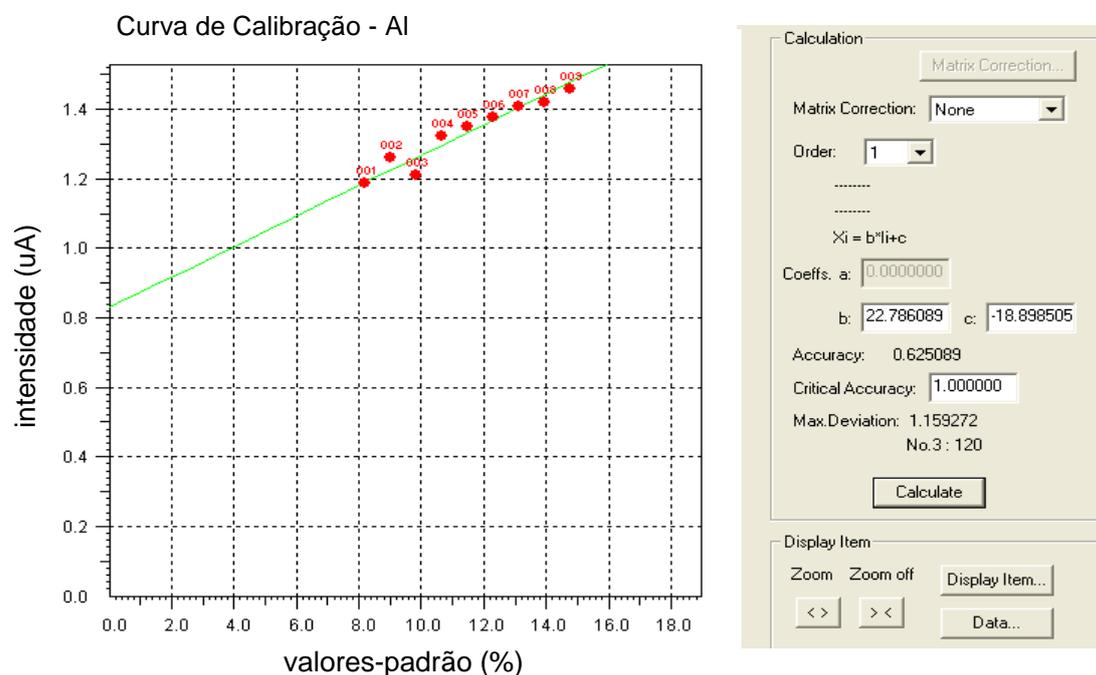


Figura 50: Curva de calibração obtida por FRX para o alumínio na zeólita Y pura e nos materiais desaluminizados.

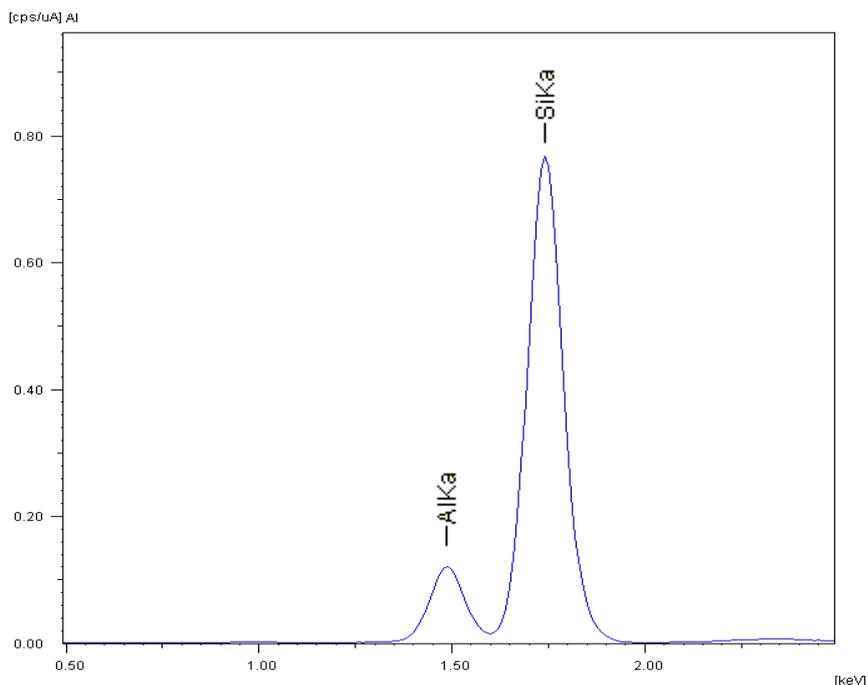


Figura 51: Linhas de energia do Si e do Al detectadas por meio da técnica de fluorescência de raios X para a zeólita Y de partida.

A desvantagem do método de MAS RMN de ^{27}Al é que um número substancial de átomos de alumínio pode estar “invisível” no espectro, especialmente em amostras de zeólitas desidratadas, gerando valores de razão Si/Al superestimados. Isso ocorre devido a uma grande interação quadrupolar com o gradiente de campo elétrico no núcleo de giro do ^{27}Al que se situa num ambiente distorcido.³⁸ Mas, no caso desse trabalho, as amostras foram analisadas com relativo grau de hidratação (aproximadamente 20%) e os valores obtidos para a razão Si/Al foram coerentes com aqueles encontrados pela técnica de DRX. Além disso, os dados advindos dos espectros de RMN ^{27}Al são aqueles que apresentam maior lógica em relação à desaluminização: quanto maior o grau de desaluminização, maior a razão Si/Al encontrada, já que átomos de alumínio estão sendo retirados e substituídos por átomos de silício. No caso da amostra Y(80)15, a destruição na cristalinidade e seu comportamento anômalo em relação aos outros materiais desaluminizados poderiam ser explicados inclusive com base no valor da razão Si/Al encontrada para esse catalisador via RMN ^{27}Al . Como se pode observar na Tabela 9, a zeólita desaluminizada a 15% e na temperatura de 80 °C possui o mesmo valor para a razão Si/Al que a amostra desaluminizada a 20% nessa mesma temperatura. Assim, conclui-se que houve uma espécie de lixiviação ácida

durante a lavagem do material com água quente que fez com que a zeólita apresentasse a mesma proporção de desaluminização.

Tabela 9: Valores obtidos para a razão Si/Al, por meio das técnicas de DRX, FT-IR, RMN de ^{27}Al e ^{29}Si e FRX, da zeólita Y pura e dos materiais desaluminizados.

Amostra	DRX ^a	FT-IR ^b	RMN_Si ^c	FRX	RMN_Al ^d
Y	2,7	2,4	2,5	2,6	2,6
Y(80)5	3,8	2,5	2,9	2,8	3,7
Y(80)10	3,5	2,5	3,2	3,1	3,8
Y(80)15	6,3	2,8	2,9	3,7	4,2
Y(80)20	5,1	2,8	2,1	3,7	4,2
Y(100)5	4,6	2,8	3,0	2,9	3,7
Y(100)10	4,4	2,6	3,6	3,2	3,8
Y(100)15	3,5	2,8	2,3	3,6	4,3
Y(100)20	4,7	2,8	3,1	3,9	4,8
Y(120)5	4,3	2,7	2,9	2,8	3,4
Y(120)10	4,0	2,7	3,3	3,4	3,9
Y(120)15	4,3	2,7	3,3	4,1	4,8
Y(120)20	4,8	2,9	3,4	4,5	5,6
Y(140)5	4,6	2,6	-	2,9	-
Y(140)10	4,2	2,8	-	3,2	-
Y(140)15	4,8	2,6	-	3,7	-
Y(140)20	4,9	-	-	3,9	-
Y(160)5	3,9	2,5	-	2,8	-
Y(160)10	4,2	2,5	-	3,1	-
Y(160)15	3,8	2,5	-	3,0	-
Y(160)20	3,4	-	-	3,1	-
Y(180)5	4,8	2,8	-	3,3	-
Y(180)10	5,1	2,8	-	3,8	-
Y(180)15	4,2	2,5	-	4,4	-
Y(180)20	4,1	-	-	4,6	-
Y(200)5	4,2	2,6	-	3,2	-
Y(200)10	4,9	2,5	-	3,9	-
Y(200)15	3,2	-	-	3,8	-
Y(200)20	7,9	-	-	3,7	-

(a) Cálculo feito por meio das Equações 9 e 10;

(b) Cálculo feito por meio da Equação 12. O traço (-) em algumas das amostras quer dizer que não houve possibilidade de se calcular a razão Si/Al devido à destruição estrutural na região de vibração do duplo anel.

(c) Cálculo feito por meio da Equação 13;

(d) Cálculo feito por meio da Equação 14, utilizando os dados obtidos por FRX.

*As técnicas de RMN no estado sólido somente foram utilizadas para as amostras desaluminizadas a 80, 100 e 120 °C, que apresentaram manutenção da cristalinidade.

Observando os dados de razão Si/Al obtidos via FT-IR, os quais utilizaram a equação de Lutz e colaboradores,²⁷ pode-se notar que não houve grande variação dos valores entre uma amostra e outra. Em muitos casos, a diferença só pôde ser notada a partir da terceira casa decimal, dentro da faixa de erro do próprio equipamento. Dessa forma, a equação proposta por Lutz, Rüscher e Buhl, montada a partir de aproximações para a desaluminização em meio aquoso, não fornece resultados confiáveis para a desaluminização no estado sólido, pois a banda referente ao duplo anel praticamente não variou. Sendo assim, a difração de raios X, apesar de poder considerar o efeito de superposição de espécies fora de rede nos difratogramas,²² que engloba, por exemplo, sílica amorfa no cálculo da razão Si/Al, foi a técnica escolhida como aquela mais confiável para o cálculo da razão Si/Al, juntamente com a técnica de RMN de ²⁷Al. Também, na técnica de RMN de ²⁷Al, os cálculos são feitos a partir de outros dados experimentais, advindos da fluorescência de raios X, enquanto que, no DRX, os valores independem de outras técnicas.

A Tabela 10 mostra os valores de porcentagem de desaluminização calculados a partir dos dados de FRX das 28 amostras analisadas. A princípio, esperava-se obter porcentagens de desaluminização próximas ao que foi calculado: 5, 10, 15 e 20%. Todavia, como pode ser visto na Tabela 10, a partir da temperatura de 120 °C os materiais começam a apresentar valores de desaluminização bastante superiores àqueles previstos. Esses dados confirmam a teoria de que provavelmente está ocorrendo uma lixiviação ácida, auxiliada pelas altas temperaturas e favorecida devido à ausência de controle de pH, que torna a solução zeolítica final ácida. Isso faz com que haja formação de quantidades apreciáveis de silanóis terminais e espécies de alumínio fora da rede, as quais podem assumir diversas configurações, como Al^{+3} , $Al(OH)^{+2}$, AlO^+ , $Al(OH)_2^+$, $AlO(OH)$, $Al(OH)_3$.

Tabela 10: Valores de % de desaluminização calculados a partir dos dados de FRX.

Amostra	% Desaluminização*
Y(80)5C	5,4
Y(80)10C	11,1
Y(80)15C	23,3
Y(80)20C	23,7
Y(100)5C	7,9
Y(100)10C	14,6
Y(100)15C	20,7
Y(100)20C	26,2
Y(120)5C	5,9
Y(120)10C	18,6
Y(120)15C	28,7
Y(120)20C	35,0
Y(140)5C	8,4
Y(140)10C	15,0
Y(140)15C	23,4
Y(140)20C	25,7
Y(160)5C	5,5
Y(160)10C	12,6
Y(160)15C	10,7
Y(160)20C	12,2
Y(180)5C	15,2
Y(180)10C	25,5
Y(180)15C	32,8
Y(180)20C	35,2
Y(200)5C	14,9
Y(200)10C	25,7
Y(200)15C	24,0
Y(200)20C	22,5

* Equação utilizada para o cálculo: $\%Desaluminização = 100 - \left(\frac{100 \times Al_{total\ Amostra}}{Al_{total\ zeólita\ pura}} \right)$

Além disso, para aqueles sólidos que apresentaram diminuição drástica da cristalinidade, a desaluminização extra, catalisada pelo ácido fluorídrico gerado no processo e não neutralizado, favoreceu a formação de vacâncias e de sílica amorfa também (Equação 21a, 21b e 21c):³⁵

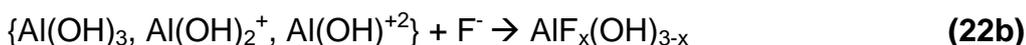




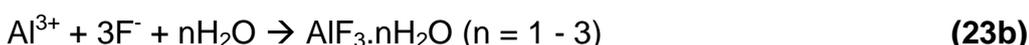
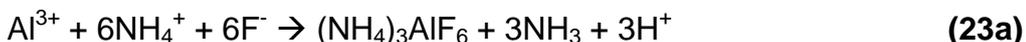
onde $\{\text{H}_4\text{O}_{4/2}\}-\{\text{SiO}_{4/2}\}$ faz referência à unidade de construção tetraédrica com o átomo de Si vizinho ao grupo hidroxila e o grupo $\{\text{H}_4\text{O}_{3/2}\}-\{\text{H}_4\text{O}_{3/2}\}$ se refere a uma grande vacância formada pela extração de dois átomos T vizinhos.

De acordo com estudos de RMN de estado sólido de ^{29}Si , ^{27}Al e ^{19}F ,³⁸ íons fluoreto reagem com grupos Si-OH e espécies EFAI, criadas pela calcinação e lixiviação ácida, sendo posteriormente fluoradas a partir do aumento da quantidade de AHFS (Equação 22a e 22b), diferentemente do que ocorre na presença de correção de pH com NH_4OAc , por exemplo (Equação 23a, 23b e 23c).

(a) Sem controle de pH no momento da lavagem:



(b) Com controle de pH no momento da lavagem:



Na ausência de controle de pH, portanto, a solução final é muito ácida para prover uma concentração suficiente de íons fluoreto (F^-), advindos da hidrólise do complexo AHFS, para formar AlF_6^{-3} segundo os estudos de RMN no estado sólido de ^{19}F .³⁸ Assim, diferentes espécies fluoradas de alumínio podem ser geradas e permanecer na estrutura da zeólita. Na presença de acetato de amônio (NH_4OAc), a concentração de F^- na solução é suficiente para favorecer a formação de espécies do tipo $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$, como pode ser observado nas Equações 23a, 23b e 23c. Portanto, um controle de pH próximo da neutralidade é a etapa-chave da desaluminização para que haja formação preferencial de AlF_6^{-3} .³⁸ Isso se aplica, como dito anteriormente, a altas temperaturas (acima de 100 °C) com altos graus de desaluminização, mas a

temperaturas de 80 °C, particularmente, apresentou um grau de desaluminização dentro do esperado mesmo sem o controle de pH, apesar de também ter sofrido alguma desaluminização não-substitutiva a altas quantidades de AHFS (15 e 20%). Olhando os dados obtidos para a amostra Y(80)15 na Tabela 8, pode-se notar que seu grau de desaluminização foi muito próximo daquele obtido para a zeólita desaluminizada a 20% nessa mesma temperatura, o que explica seu comportamento anômalo frente aos outros materiais desaluminizados a 80 °C. A não correção do pH, portanto, torna o controle da reação mais complicado e deixa a incerteza quanto à quantidade de átomos de alumínio que serão retirados, mesmo mediante manutenção da integridade cristalina.

3.2. Caracterização Ácida

Devido à grande acidez das zeólitas e, portanto, seu grande potencial para a catálise ácida, a determinação e quantificação de sítios ácidos nesses materiais se torna imprescindível. Moléculas-prova podem ser utilizadas para se determinar o número, a força e a localização de sítios ácidos em zeólitas.⁵⁰ Para se proceder com essas caracterizações, a espectroscopia de FT-IR tem sido um método extensivamente utilizado, já que, a partir da escolha correta da molécula-prova, pode-se diferenciar sítios de Brønsted, de Lewis e sítios referentes à ligações hidrogênio.⁵¹ Assim, pensando-se em uma determinação qualitativa e quantitativa de sítios ácidos nos sólidos desaluminizados, piridina ($pK_a = 5,2$ e diâmetro cinético = 0,585 nm) gasosa foi adsorvida a partir do procedimento descrito no item 2.5.1 desse trabalho. A técnica de FT-IR serviu para identificação dos sítios ácidos existentes nos materiais, enquanto que, a partir da técnica de CHN, pôde-se calcular o número total de sítios ácidos.

Relatos na literatura têm mostrado que os grupos Si(OH)Al de zeólitas são capazes de gerar sítios com força variável, ou seja, desde sítios fortes de Brønsted até sítios de ligação hidrogênio.^{48,74} Drago e Chronister,⁷⁵ por meio da técnica Cal-Ad, confirmaram a existência de ligação hidrogênio (-Si-OH...Py) na adsorção de piridina na sílica e evidenciaram seu aparecimento no espectro de IR em 1447 cm^{-1} . Entretanto, o espectro de FT-IR da zeólita Y pura após calcinação a 550 °C por 8 h e adsorção gasosa de Py (Figura 52) apresentou

apenas as bandas características de piridina protonada por sítios ácidos de Brønsted, isto é, relacionadas à vibração do grupo N-H do íon piridínio (1543 e 1489 cm^{-1}) e a ausência de sítios de Lewis já era esperada, pois a zeólita de partida não possui espécies EFAI. Já as amostras desaluminizadas nas temperaturas de 80 a 200 °C e calcinadas mostraram tanto as bandas referentes a sítios ácidos de Brønsted como também bandas de piridina fazendo ligação hidrogênio (1488 e 1442 cm^{-1}) (gráficos das Figuras 53 a 59, gerados pelo programa Matlab®).^{48,76,77} As bandas relativas a sítios de Lewis são reportadas por aparecerem em 1489 cm^{-1} , juntamente com a banda referente à Brønsted, e em 1455 cm^{-1} no espectro de IR da zeólita Y.^{76,77} Porém, apenas algumas das amostras desaluminizadas exibiu-a, como pode ser visto na Tabela 11. O não aparecimento de bandas relativas a sítios de Lewis em alguns materiais pode estar associado ao procedimento de lavagem, visto que as medidas de FT-IR realizadas em resoluções menores não alteraram significativamente a posição das bandas. Todavia, as espécies EFAI estão presentes em todos as amostras desaluminizadas a 80, 100 e 120 °C, como pôde ser evidenciado por RMN de ²⁷Al. Estas espécies podem estar associadas ao sinal que aparece entre 1464 e 1468 cm^{-1} no espectro de FT-IR. Pál-Borbély e Beyer³⁵ reportaram o aparecimento de uma banda em 1462 cm^{-1} , assinalada, por esses autores, a sítios em zeólitas que sofreram lixiviação ácida. A banda vibracional que aparece em aproximadamente 1513 cm^{-1} na maioria dos materiais provavelmente faz referência a espécies de Lewis também, porém de outra natureza. É possível que sejam vibrações da piridina ligada a alumínio fluorados.

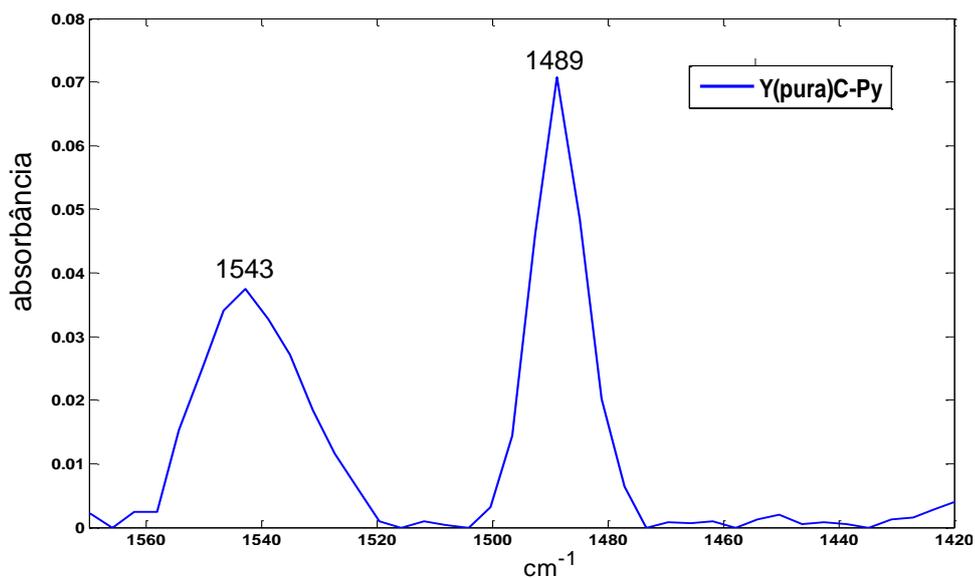


Figura 52: Faixa do espectro de FT-IR correspondente à região da piridina adsorvida na zeólita Y pura calcinada a 550 °C.

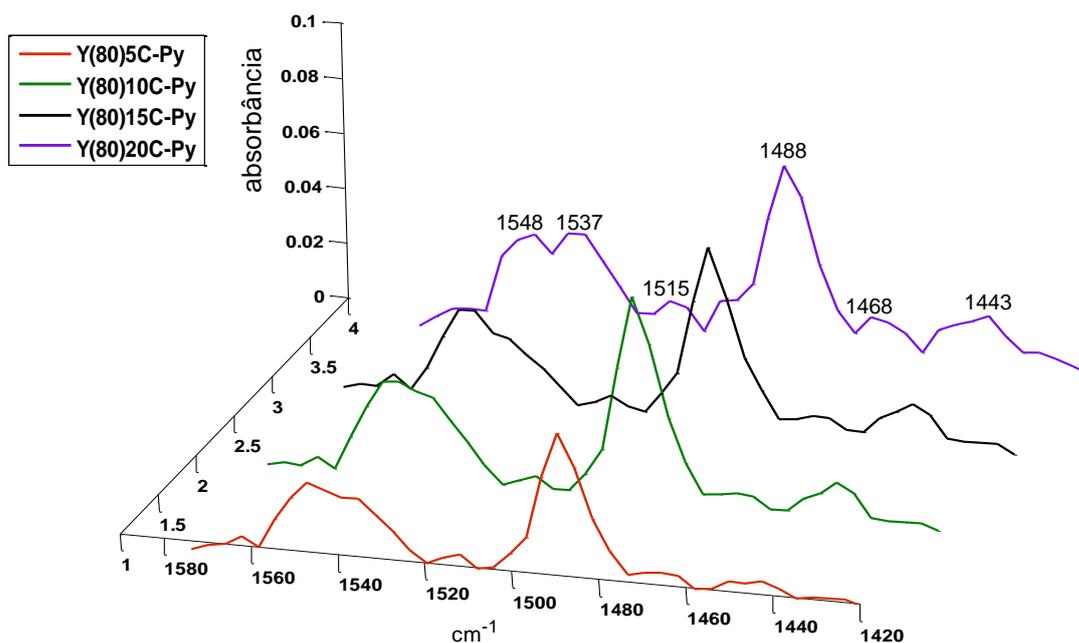


Figura 53: Faixa do espectro de FT-IR correspondente à região da piridina adsorvida nas amostras desaluminizadas a 80 °C, a 5, 10, 15 e 20%, e calcinadas a 550 °C.

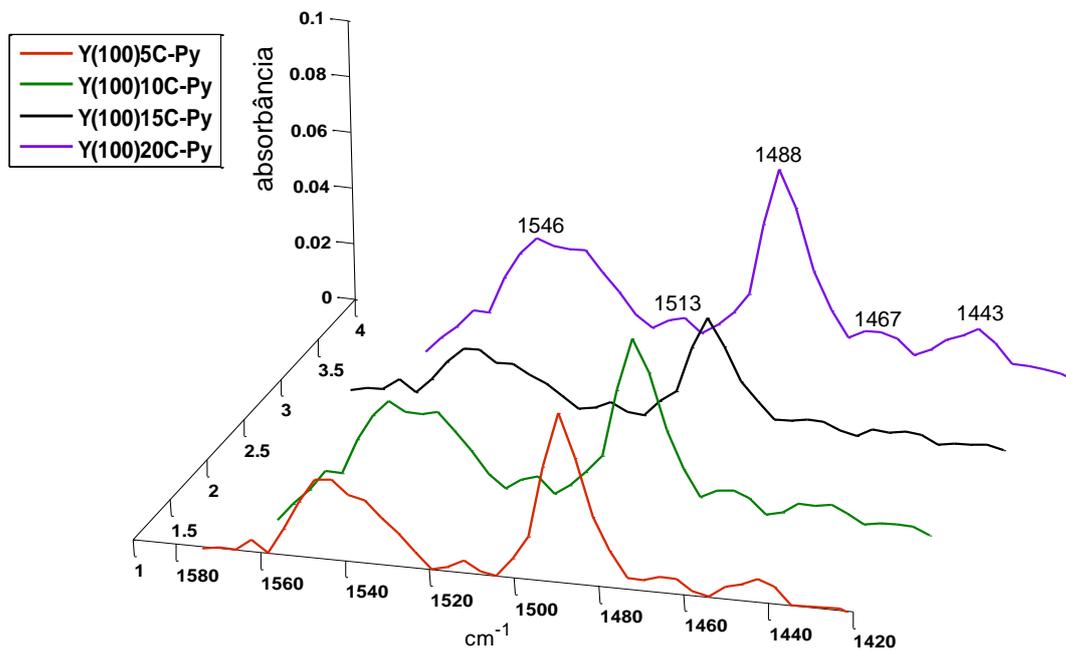


Figura 54: Faixa do espectro de FT-IR correspondente à região da piridina adsorvida nas amostras desaluminizadas a 100 °C, a 5, 10, 15 e 20%, e calcinadas a 550 °C.

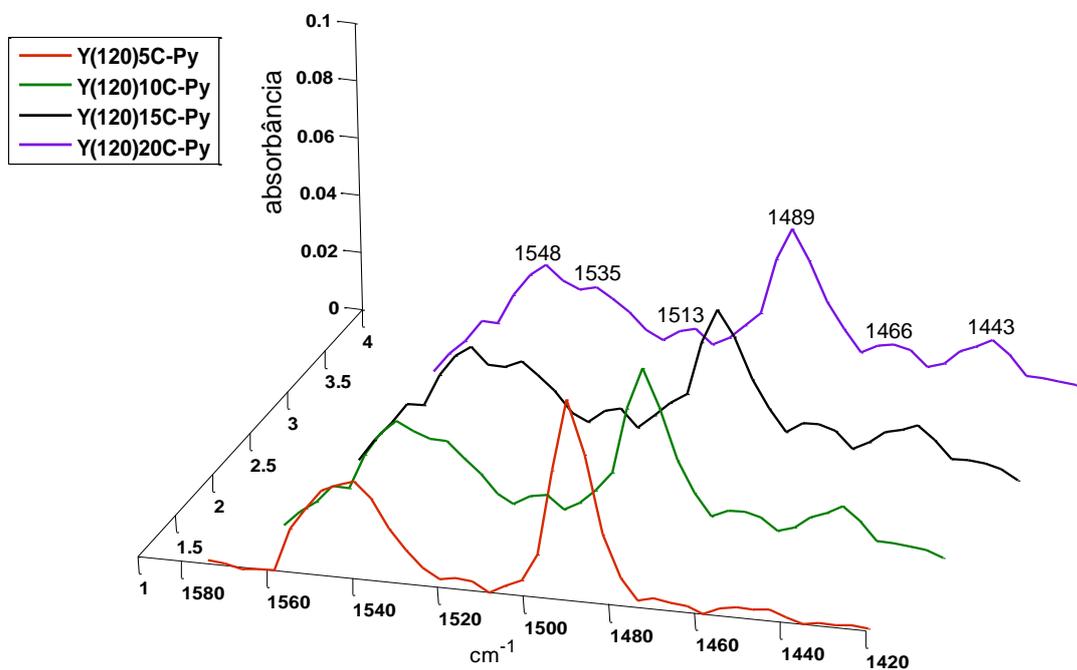


Figura 55: Faixa do espectro de FT-IR correspondente à região da piridina adsorvida nas amostras desaluminizadas a 120 °C, a 5, 10, 15 e 20%, e calcinadas a 550 °C.

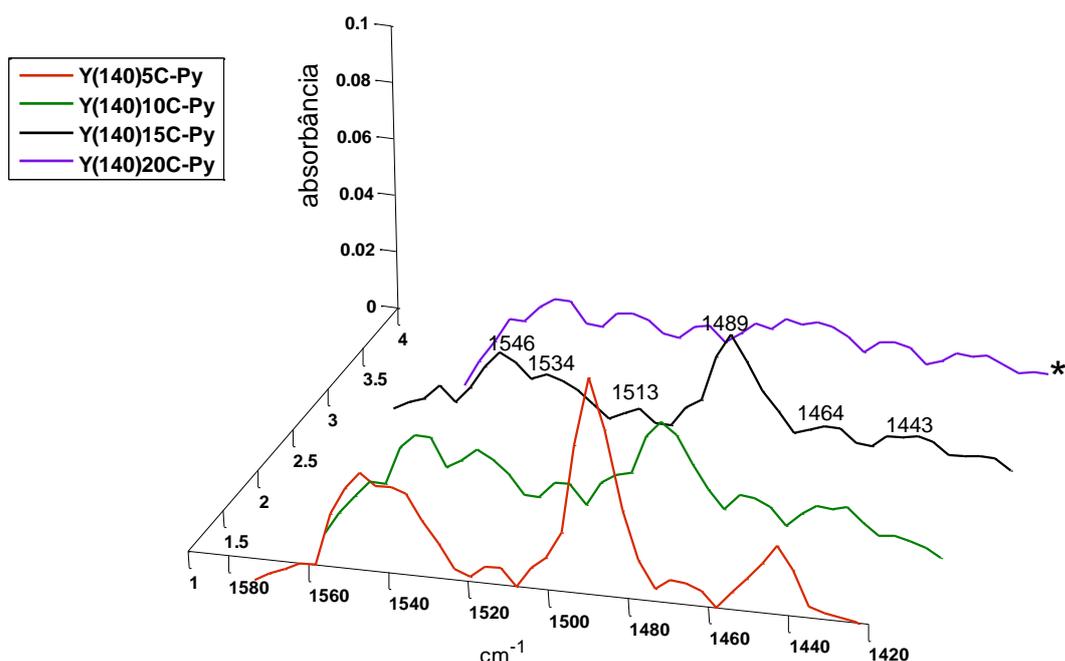


Figura 56: Faixa do espectro de FT-IR correspondente à região da piridina adsorvida nas amostras desaluminizadas a 140 °C, a 5, 10, 15 e 20%, e calcinadas a 550 °C. O asterisco (*) aponta o espectro em que não foi possível visualizar as bandas devido à destruição estrutural da amostra.

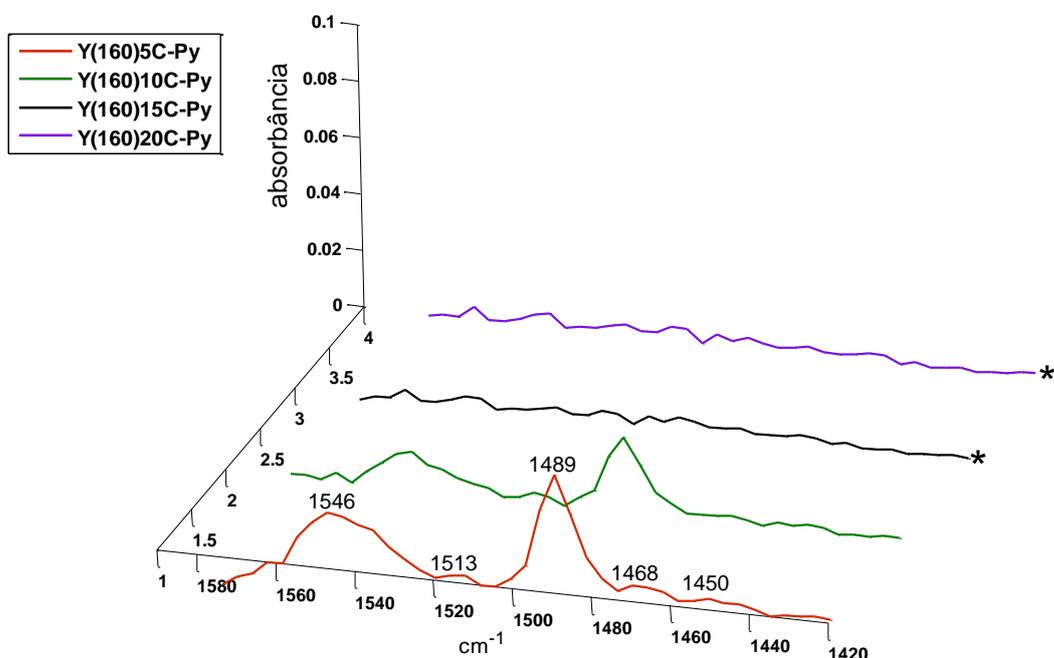


Figura 57: Faixa do espectro de FT-IR correspondente à região da piridina adsorvida nas amostras desaluminizadas a 160 °C, a 5, 10, 15 e 20%, e calcinadas a 550 °C. O asterisco (*) aponta os espectros em que não foi possível visualizar as bandas devido à destruição estrutural da amostra.

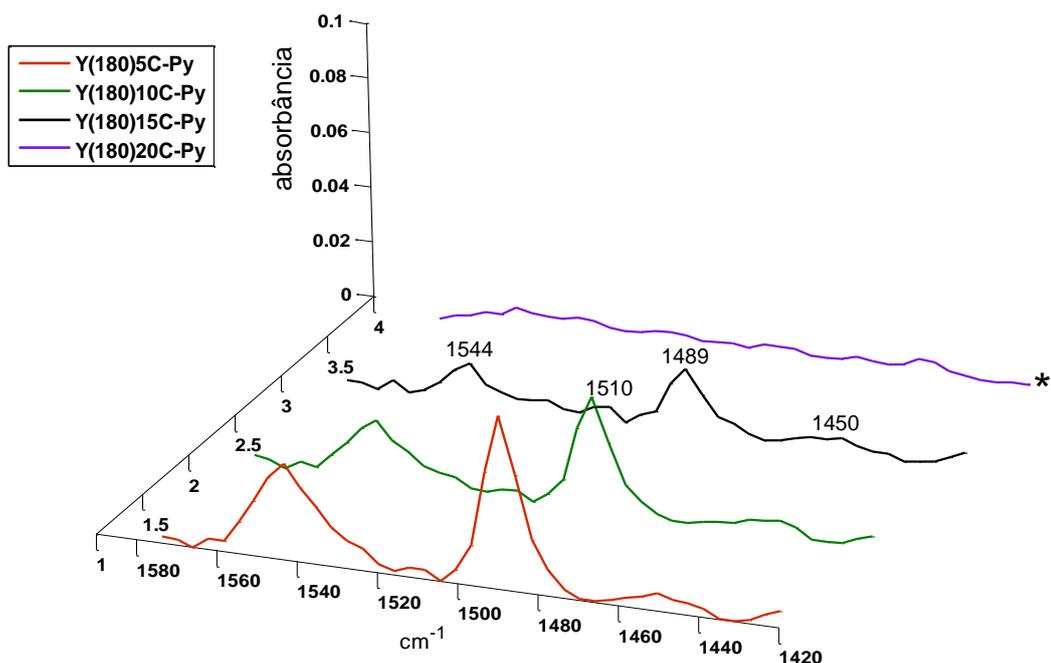


Figura 58: Faixa do espectro de FT-IR correspondente à região da piridina adsorvida nas amostras desaluminizadas a 180 °C, a 5, 10, 15 e 20%, e calcinadas a 550 °C. O asterisco (*) aponta o espectro em que não foi possível visualizar as bandas devido à destruição estrutural da amostra.

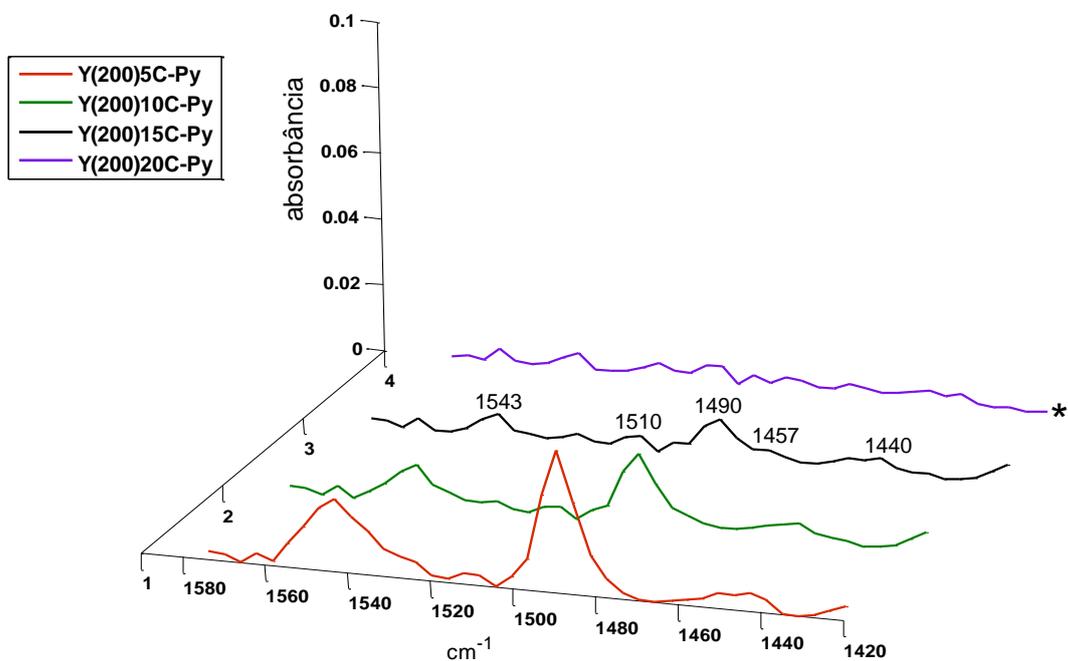


Figura 59: Faixa do espectro de FT-IR correspondente à região da piridina adsorvida nas amostras desaluminizadas a 200 °C, a 5, 10, 15 e 20%, e calcinadas a 550 °C. O asterisco (*) aponta o espectro em que não foi possível visualizar as bandas devido à destruição estrutural da amostra.

Tabela 11: Vibrações do espectro de FT-IR na região da piridina adsorvida encontradas para as amostras desaluminizadas.

Amostra	Número de onda (cm ⁻¹) e Tipo de Sítio Ácido						
	Brønsted	Brønsted	Lewis	Brønsted Lewis	Lewis Lix.Ácida	Lewis	Ligação Hidrogênio
Y(80)5C-Py	1546	1537	1513	1489	1466	1449	1443
Y(80)10C-Py	1544	-	1513	1488	1465	-	1442
Y(80)15C-Py	1545	-	1512	1489	1464	-	1442
Y(80)20C-Py	1548	1537	1515	1488	1468	-	1443
Y(100)5C-Py	1544	-	1512	1489	1464	-	1442
Y(100)10C-Py	1546	1536	1513	1488	1467	-	1443
Y(100)15C-Py	1545	1536	1512	1489	1464	1449	1442
Y(100)20C-Py	1546	-	1513	1488	1467	-	1443
Y(120)5C-Py	1540	-	1514	1489	1469	-	1443
Y(120)10C-Py	1546	-	1513	1489	1467	-	1443
Y(120)15C-Py	1547	1535	1513	1489	1467	-	1443
Y(120)20C-Py	1547	1535	1513	1489	1466	-	1443
Y(140)5C-Py	1547	-	1514	1489	1468	-	1443
Y(140)10C-Py	1548	1535	1514	1489	1468	1449	1443
Y(140)15C-Py	1546	1534	1513	1489	1464	1449	1442
Y(140)20C-Py	1548	1533	1513	*	1466	1449	1443
Y(160)5C-Py	1546	-	1513	1489	1468	1450	-
Y(160)10C-Py	1544	-	1511	1489	1462	1449	1442
Y(160)15C-Py	*	*	*	*	*	*	*
Y(160)20C-Py	*	*	*	*	*	*	*
Y(180)5C-Py	1543	-	1510	1489	-	1450	-
Y(180)10C-Py	1543	-	1510	1489	-	-	1443
Y(180)15C-Py	1544	1524	1510	1489	1457	1451	-
Y(180)20C-Py	*	*	*	*	*	*	*
Y(200)5C-Py	1543	-	1510	1489	-	-	1443
Y(200)10C-Py	1544	1524	1510	1489	-	1451	-
Y(200)15C-Py	1543	1524	1510	1490	1457	1451	1440
Y(200)20C-Py	*	*	*	*	*	*	*

* Bandas de vibração que não foram possíveis de se analisar devido à destruição da estrutura cristalina.

Com a adsorção de piridina gasosa nos sólidos não calcinados, foi possível diferenciar qualitativamente, além dos tipos de sítios, sua força ácida, já que a piridina compete por sítios ácidos com a amônia existente na zeólita NH₄Y. Como pode ser visto nas Figuras 60 e 61, a amônia (pK_a = 9,2), por ser uma base mais forte que a piridina (pK_a = 5,2), continua ligada ao sítio mais fortemente ácido da zeólita. Desse modo, a adsorção de piridina sobre as amostras desaluminizadas e não calcinadas evidencia a presença de sítios

fortes, ainda ligados à amônia, e a formação de sítios de Brønsted mais fracos, acessíveis a molécula de piridina. De fato, Ghesti e colaboradores⁴⁸ mostraram que a zeólita HUSY apresenta dois sítios de Brønsted de forças diferentes. Nota-se ainda nos espectros das Figuras 60 e 61 que o pico relativo ao sítio de ligação hidrogênio, em aproximadamente 1442 cm⁻¹, ficou encoberto pela banda em 1400 cm⁻¹ da amônia da zeólita NH₄Y e apenas sítios ácidos de Brønsted puderam ser detectados.

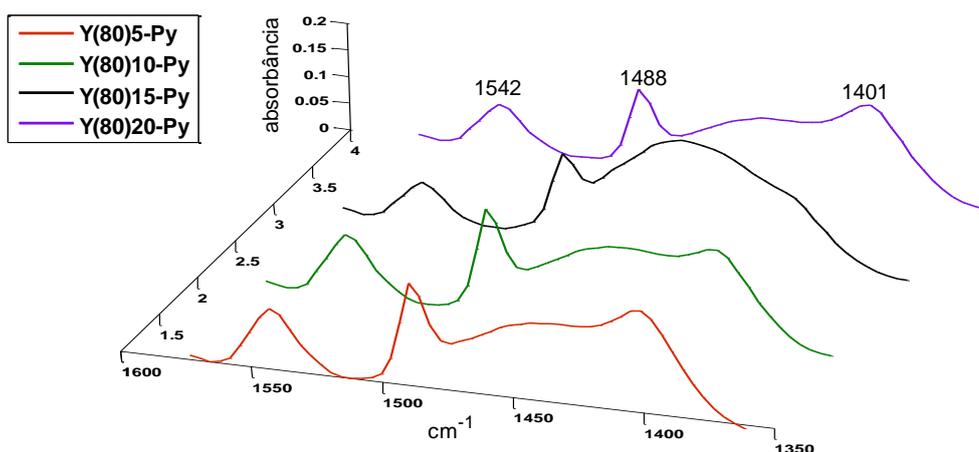


Figura 60: Faixa do espectro de FT-IR correspondente à região da piridina adsorvida nas amostras desaluminizadas a 80 °C, a 5, 10, 15 e 20%, e não calcinadas.

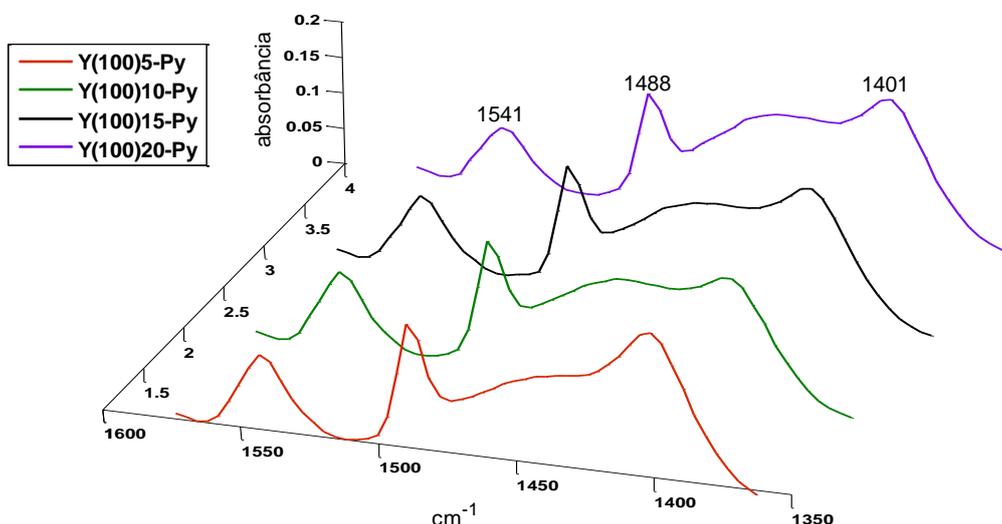


Figura 61: Faixa do espectro de FT-IR correspondente à região da piridina adsorvida nas amostras desaluminizadas a 100 °C, a 5, 10, 15 e 20%, e não calcinadas.

As análises elementares por CHN, feitas nas amostras adsorvidas com piridina gasosa (Figura 62), mostraram uma diminuição na porcentagem de carbono à medida que se aumentava o grau de desaluminização.

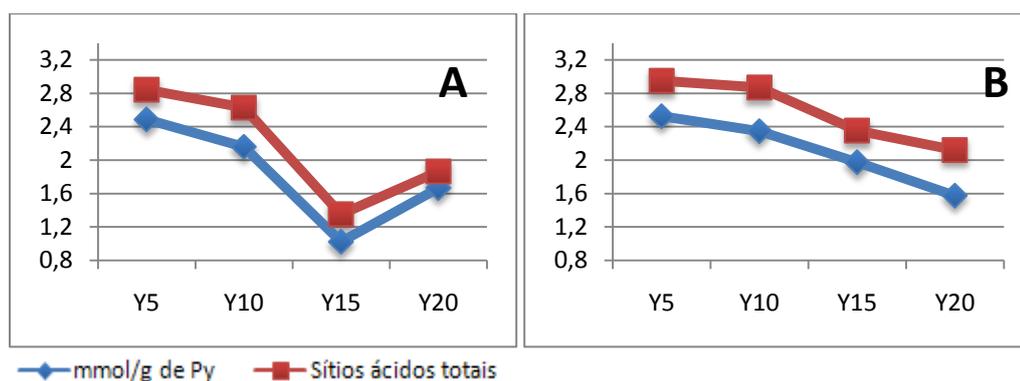


Figura 62: Valores obtidos por análise elemental (CHN) de piridina total e número de sítios ácidos totais (piridina mais amônia) nas amostras Y5, Y10, Y15 e Y20 nas temperaturas de 80 °C (Fig. A) e 100 °C (Fig. B) após adsorção de piridina gasosa.

Isso demonstra que o processo de retirada de átomos de Al foi bem-sucedido, já que, como o carbono advém da piridina, menos base foi adsorvida devido à diminuição dos sítios ácidos das amostras, como mostram os gráficos na Figura 62. A única exceção ocorreu com a amostra Y15 na temperatura de 80 °C, que apresentou valores de carbono bem menores que a Y20, provavelmente, devido à destruição da cristalinidade da zeólita. Além disso, a temperatura de 100 °C manteve mais a acidez dos materiais submetidos ao processo de desaluminização do que aquela de 80 °C.

Já os experimentos de adsorção e calorimetria das três moléculas-prova em fase líquida se mostraram bastante adequados para a determinação dos sítios internos (Py e Lut) e externos (DTBPy) das zeólitas desaluminizadas. Para a quantificação de número de sítios ácidos a partir das adsorções líquidas das bases estudadas, foi preciso desenvolver curvas de calibração, feitas pela técnica de UV, já que, como descrito na parte experimental desse trabalho, o coeficiente angular da regressão linear fornecerá a absorvidade molar, a qual, por sua vez, possibilitou o cálculo da concentração de base em solução pela Lei de Beer. As curvas para as três bases utilizadas no experimento são mostradas na Figura 63.

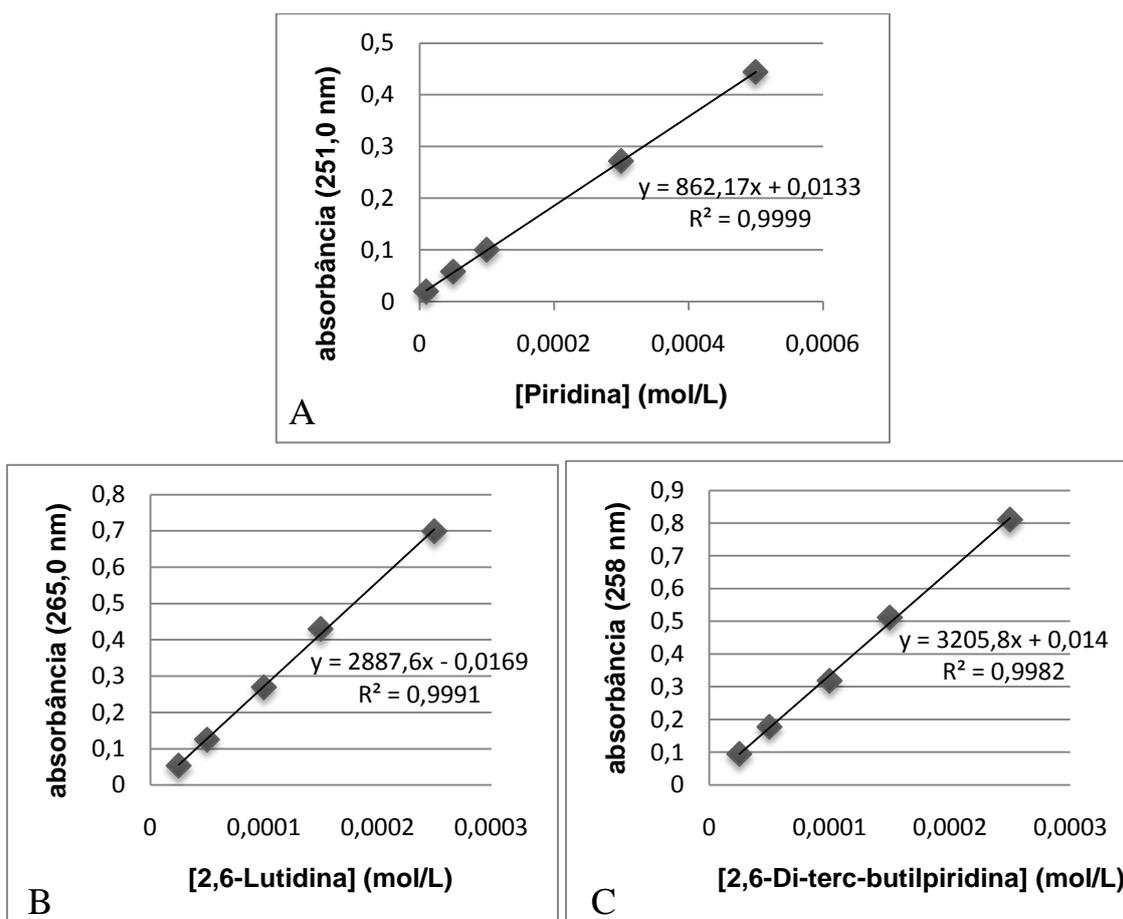


Figura 63: Curvas de calibração para a Py (A), a 2,6-Lut (B) e a 2,6-DTBPY (C) obtidas pela técnica de UV.

Após a adsorção das três bases, as amostras adsorvidas foram analisadas por TG/DTG, o que possibilitou a realização do cálculo do número de sítios ácidos totais por meio da Equação 16, deduzida no Capítulo 2 desse trabalho (Tabela 12). As Figuras 64 e 68 ilustram, respectivamente, as curvas obtidas por esse método de caracterização para a zeólita Y de partida calcinada e para a amostra desaluminizada Y(100)15C. As outras amostras desaluminizadas e calcinadas tiveram suas curvas TG/DTG como aquela ilustrada na Figura 68. Nesses casos, como pode ser observado nas figuras, houve perdas de massa entre a temperatura ambiente e 300 °C relacionadas à água fisicamente e quimicamente adsorvida. A partir de 300 °C, as perdas fazem referência à dessorção de moléculas de H₂O provenientes da desidroxilação dos sítios ácidos de Brønsted.

Já as Figuras 65, 66, 67 (zeólita Y de partida adsorvida com as bases) e as Figuras 69, 70, 71 (zeólita Y(100)15C adsorvida com as bases), além de terem a perda de massa até 300 °C referente à água, também podem perder, nessa faixa de temperatura, massa referente à base fisicamente adsorvida. A partir de 300 °C, ocorrem perdas de massas relativas à base quimicamente adsorvida. Em temperaturas entre 300 e 500 °C, a dessorção se dá naqueles sítios ácidos mais fracos, enquanto que, a partir de 600 °C, aproximadamente, a dessorção da base se dá nos sítios mais fortes da zeólita. Como a quantidade de sítios adsorvidos é proporcional à área da curva DTG, pode-se ver que, para a base DTBPy, existe, de fato, uma dificuldade para sua adsorção, evidenciada pelas baixas áreas das curvas DTG encontradas. Além disso, a larga faixa de perda de massa demonstra que há uma heterogeneidade dos sítios ácidos, caso contrário, eles se apresentariam em forma de um pico mais definido.²³

Apesar de essa técnica ser capaz de diferenciar sítios mais fortes daqueles mais fracos, existe uma limitação e uma consequente incerteza gerada pela difusão da base ao longo do processo de aquecimento,⁴ isto é, a base, depois de dessorvida, pode ainda sofrer consecutivas readsorções até ser totalmente eliminada e isso pode levar a valores superestimados de base adsorvida.

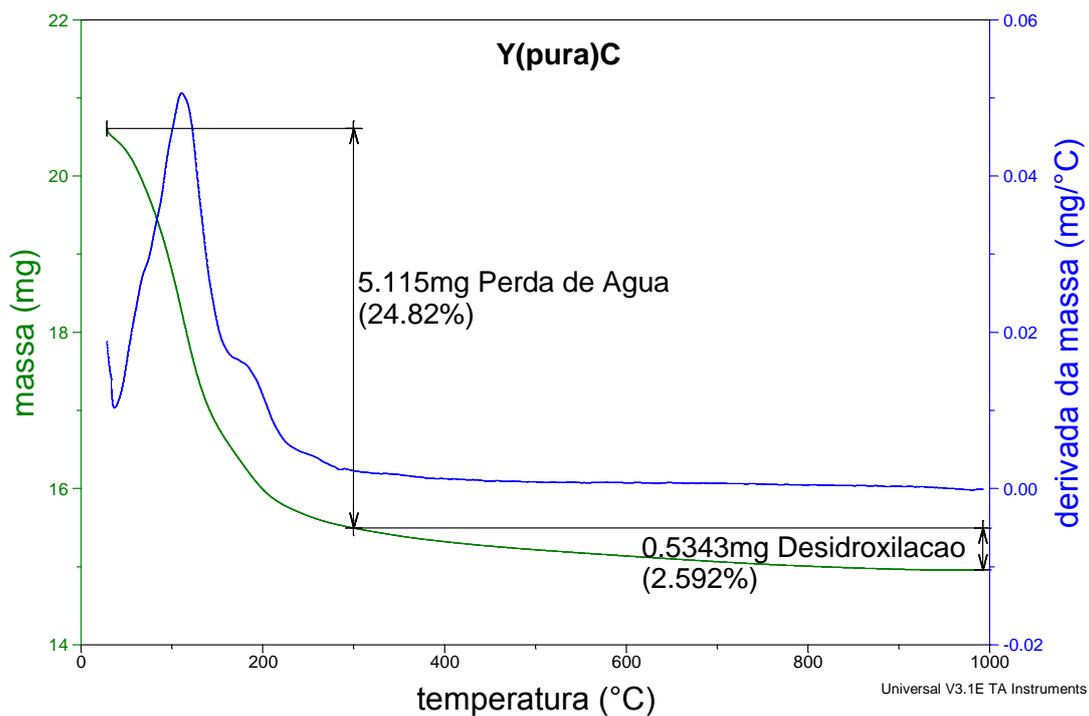


Figura 64: Curvas de TG/DTG da zeólita Y de partida.

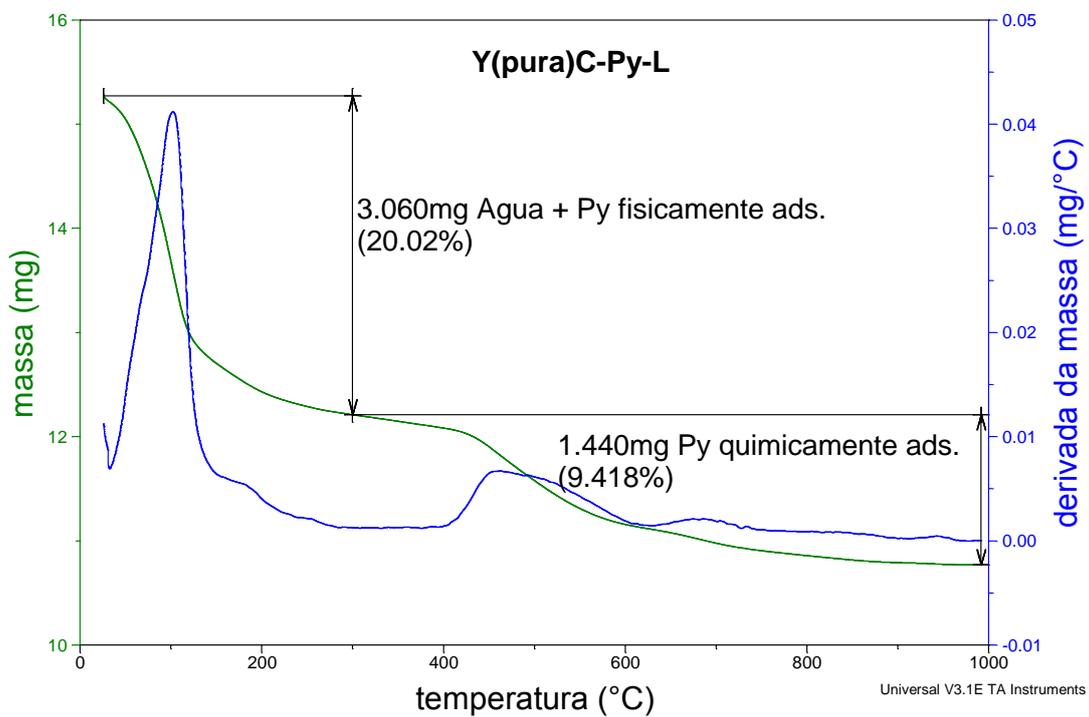


Figura 65: Curvas de TG/DTG da zeólita Y de partida submetida à adsorção de piridina em fase líquida.

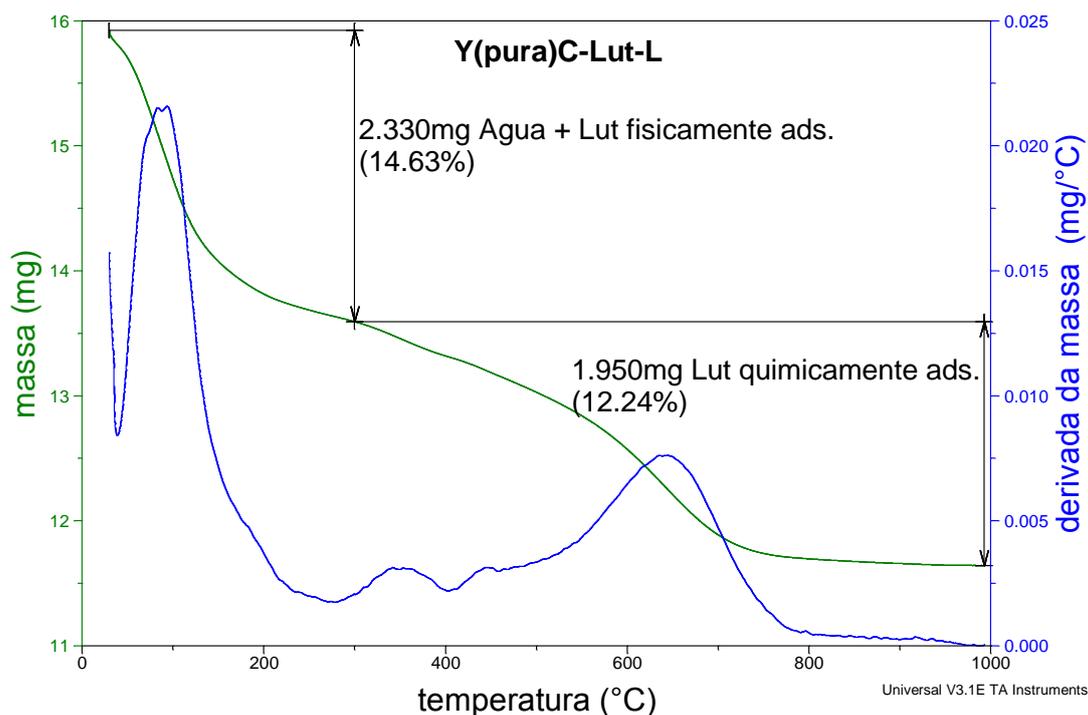


Figura 66: Curvas de TG/DTG da zeólita Y de partida submetida à adsorção de 2,6-lutidina em fase líquida.

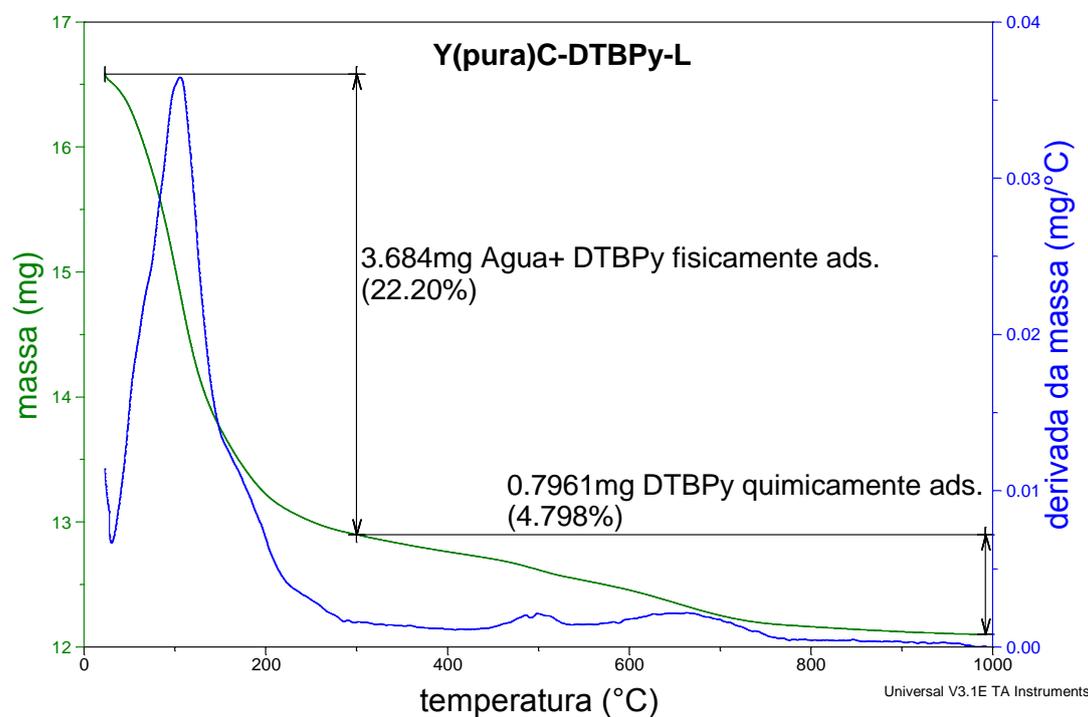


Figura 67: Curvas de TG/DTG da zeólita Y de partida submetida à adsorção de 2,6-di-terc-butilpiridina em fase líquida.

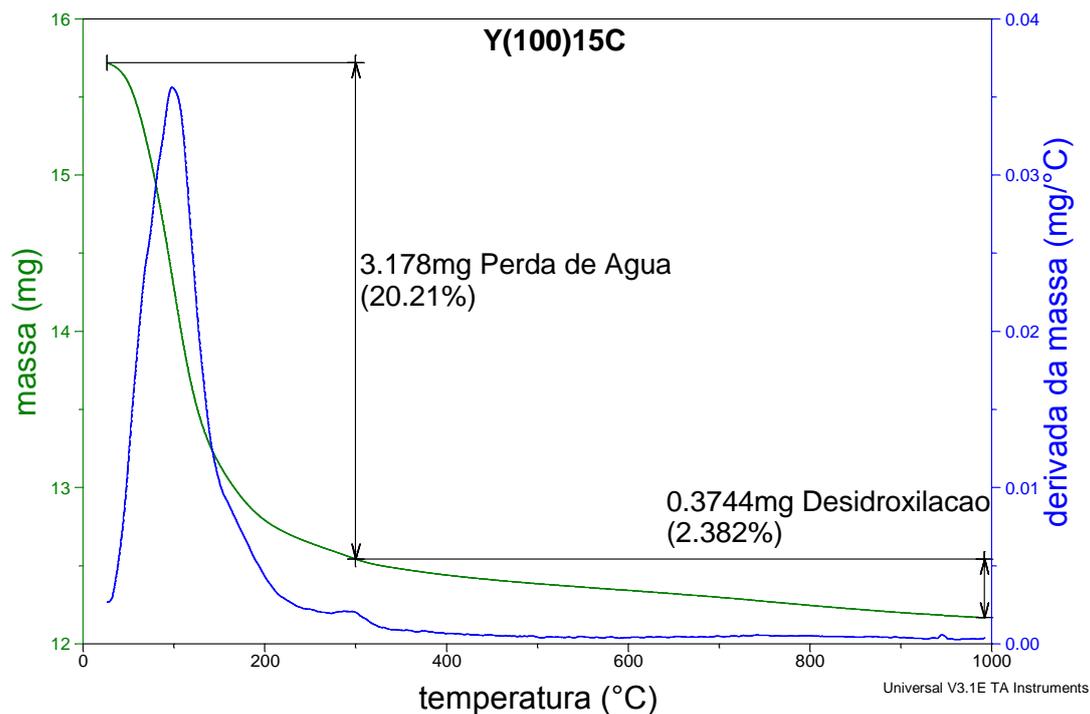


Figura 68: Curvas de TG/DTG da zeólita Y(100)15C.

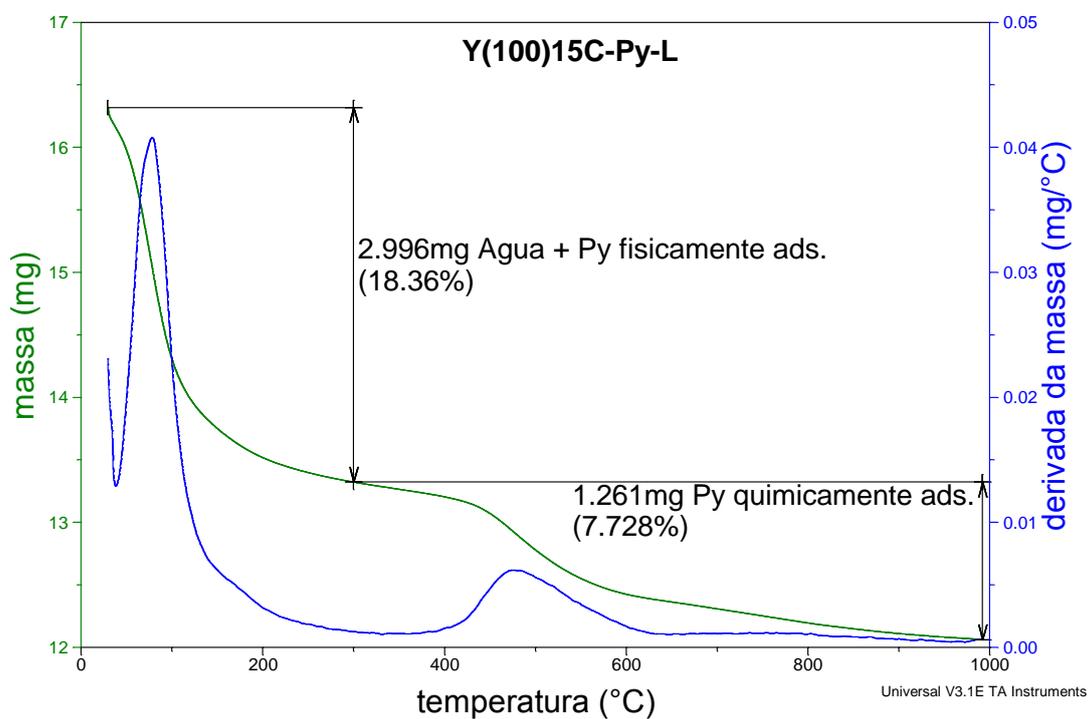


Figura 69: Curvas de TG/DTG da zeólita Y(100)15C submetida à adsorção de piridina em fase líquida.

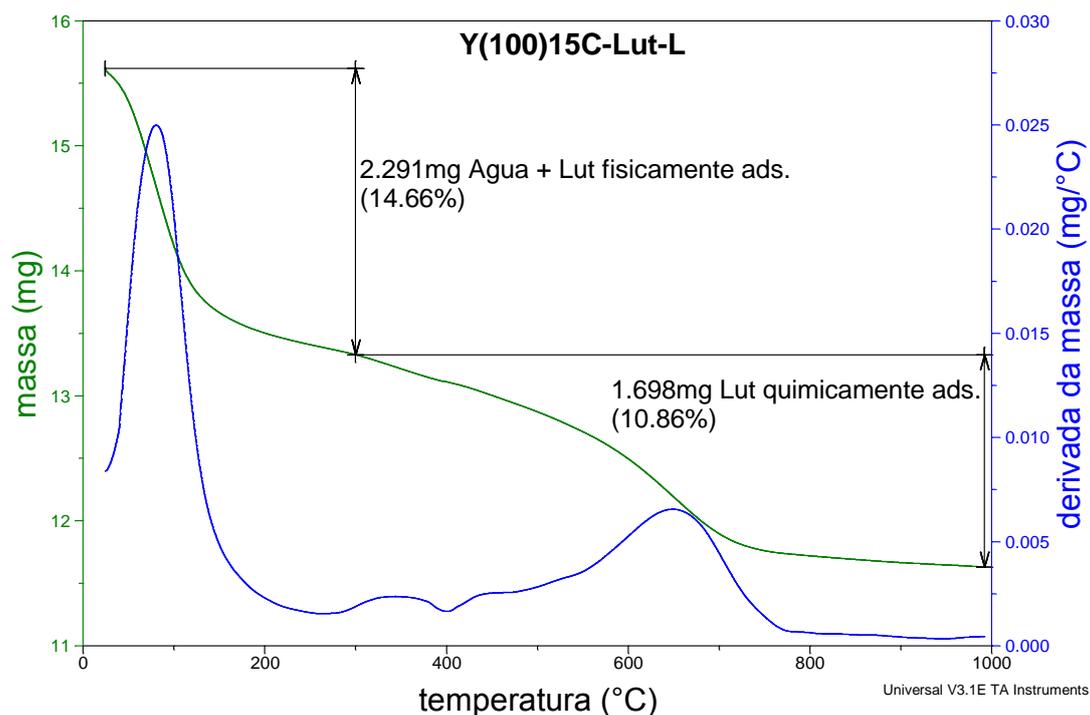


Figura 70: Curvas de TG/DTG da zeólita Y(100)15C submetida à adsorção de 2,6-lutidina em fase líquida.

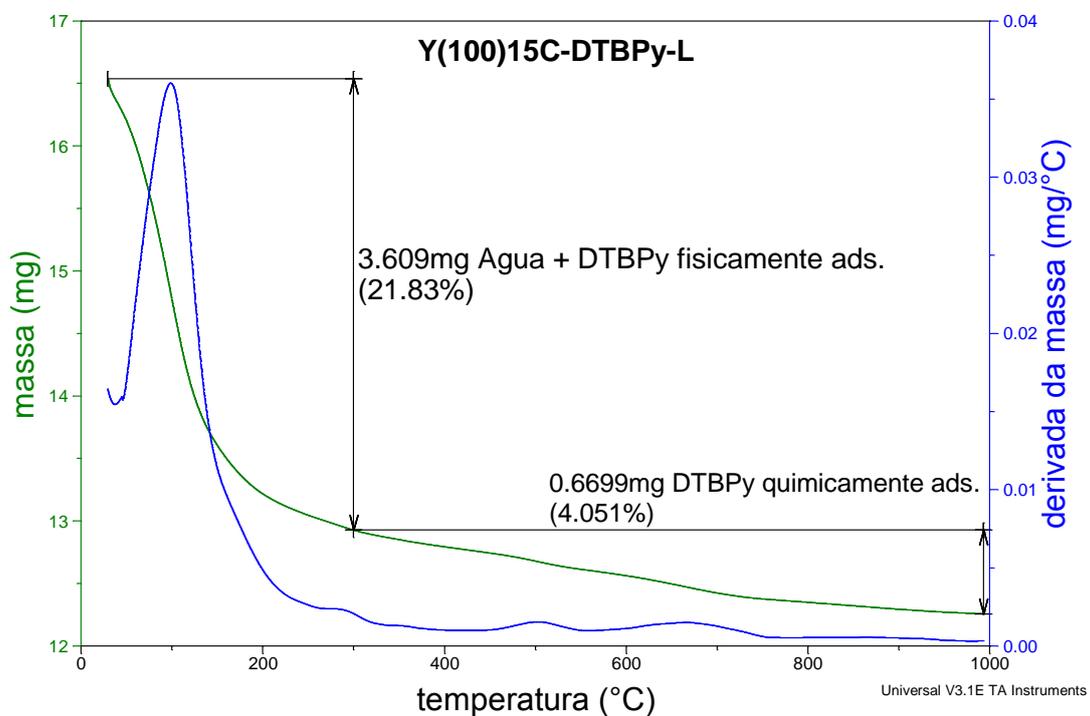


Figura 71: Curvas de TG/DTG da zeólita Y(100)15C submetida à adsorção de 2,6-di-terc-butilpiridina em fase líquida.

Tabela 12: Número total de sítios ácidos nas zeólitas pura e desaluminizadas calculado a partir das curvas de TG/DTG.

AMOSTRA	n_{TG} (mmol/g)
Y-pura-Py	1,0530
Y(80)5C-Py	0,2352
Y(80)10C-Py	0,4160
Y(80)15C-Py	0,2156
Y(80)20C-Py	0,7177
Y(100)5C-Py	0,3037
Y(100)10C-Py	0,5964
Y(100)15C-Py	0,8191
Y(100)20C-Py	0,4336
Y(120)5C-Py	0,7727
Y(120)10C-Py	0,2082
Y(120)15C-Py	0,3050
Y(120)20C-Py	0,2262
Y-pura-Lut	1,0170
Y(80)5C- Lut	1,0024
Y(80)10C- Lut	1,0741
Y(80)15C- Lut	0,6853
Y(80)20C- Lut	0,7245
Y(100)5C- Lut	0,9770
Y(100)10C- Lut	0,9655
Y(100)15C- Lut	0,9094
Y(100)20C- Lut	0,7868
Y(120)5C- Lut	1,0214
Y(120)10C- Lut	0,8668
Y(120)15C- Lut	0,6831
Y(120)20C- Lut	0,4244
Y-pura-DTBPpy	0,1421
Y(80)5C- DTBPpy	0,1562
Y(80)10C- DTBPpy	0,1217
Y(80)15C- DTBPpy	0,0792
Y(80)20C- DTBPpy	0,0840
Y(100)5C- DTBPpy	0,0688
Y(100)10C- DTBPpy	0,0832
Y(100)15C- DTBPpy	0,1148
Y(100)20C- DTBPpy	0,0802
Y(120)5C- DTBPpy	0,1259
Y(120)10C- DTBPpy	0,1698
Y(120)15C- DTBPpy	0,0618
Y(120)20C- DTBPpy	0,0284

Como pode ser visto na Tabela 12, o número de sítios ácidos nas amostras adsorvidas com piridina e 2,6-lutidina diminuiu com relação à zeólita Y de partida, principalmente no caso da piridina, o que era esperado já que sítios ácidos foram retirados na desaluminização. Já os valores encontrados para as amostras adsorvidas com DTBPy foram bastante variáveis, pois a base é volumosa e depende muito de fatores estéricos/geométricos para ser adsorvida.

As Figuras 72 a 84 exibem a isoterma de adsorção das bases estudadas com os respectivos ajustes matemáticos para dois sítios, no caso da Py e da Lut. As isotermas das zeólitas adsorvidas com a DTBPy não foram apresentadas nessas figuras porque só foi possível realizar a titulação calorimétrica em apenas três amostras, como será explicado mais adiante.

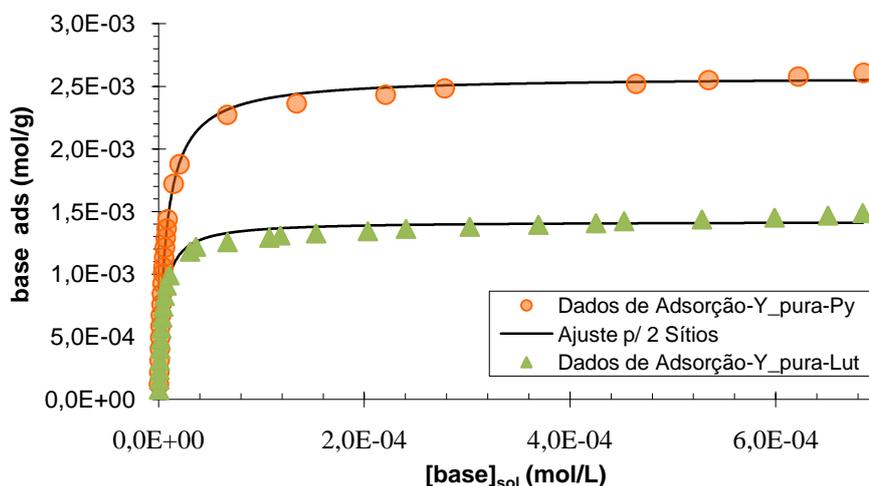


Figura 72: Isotermas de adsorção de piridina (o) e de 2,6-lutidina (Δ) versus a concentração dessas bases em solução para a zeólita Y de partida.

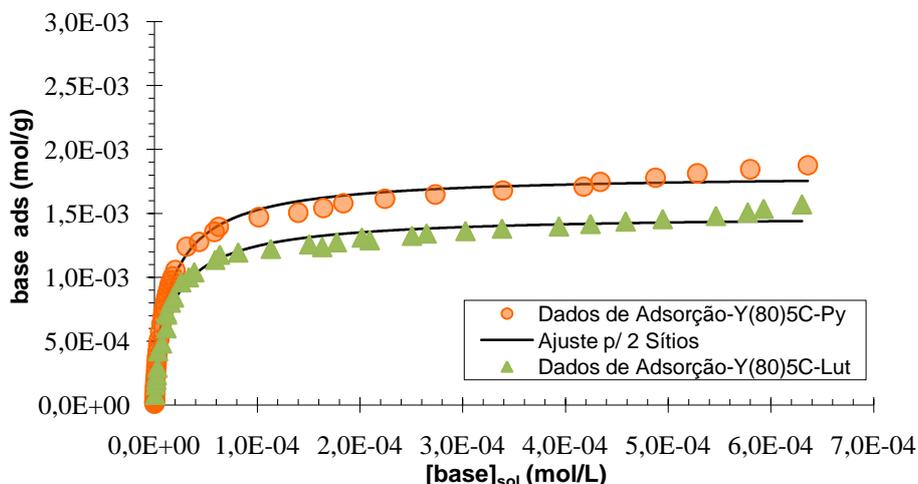


Figura 73: Isotermas de adsorção de piridina (o) e de 2,6-lutidina (Δ) versus a concentração dessas bases em solução para a zeólita Y(80)5C.

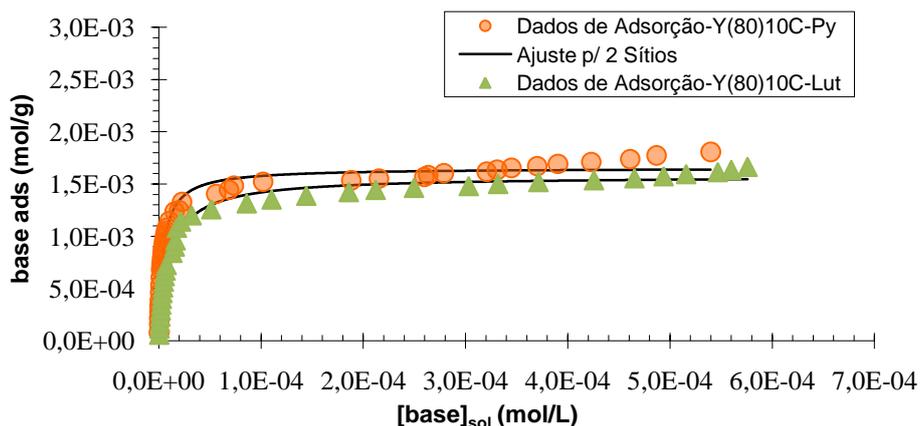


Figura 74: Isothermas de adsorção de piridina (o) e de 2,6-lutidina (Δ) versus a concentração dessas bases em solução para a zeólita Y(80)10C.

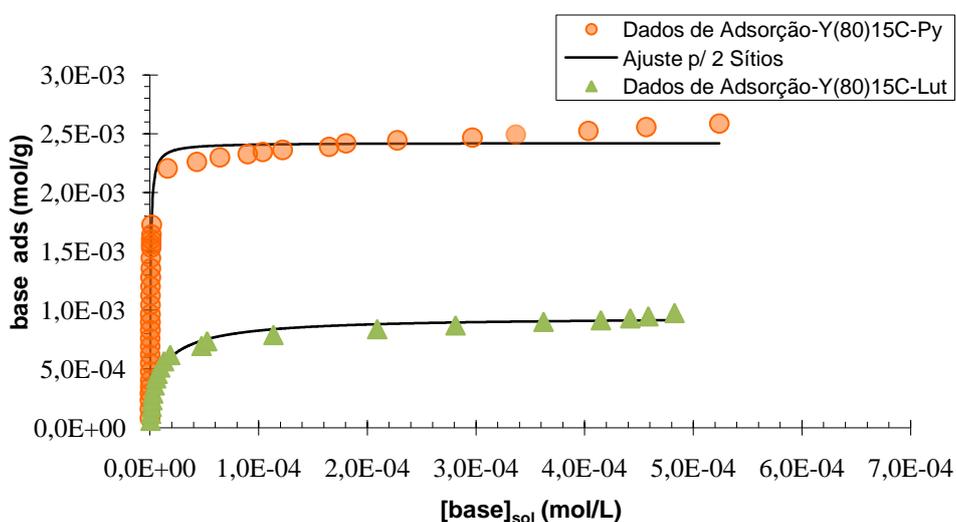


Figura 75: Isothermas de adsorção de piridina (o) e de 2,6-lutidina (Δ) versus a concentração dessas bases em solução para a zeólita Y(80)15C.

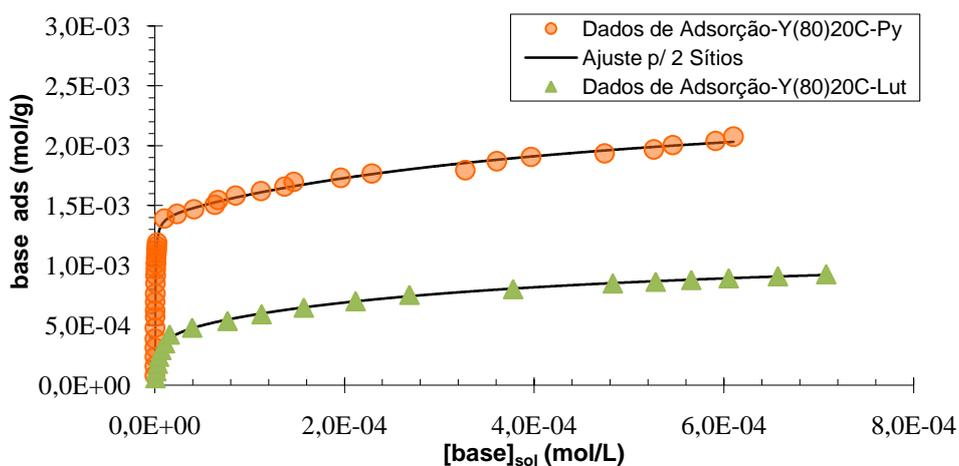


Figura 76: Isothermas de adsorção de piridina (o) e de 2,6-lutidina (Δ) versus a concentração dessas bases em solução para a zeólita Y(80)20C.

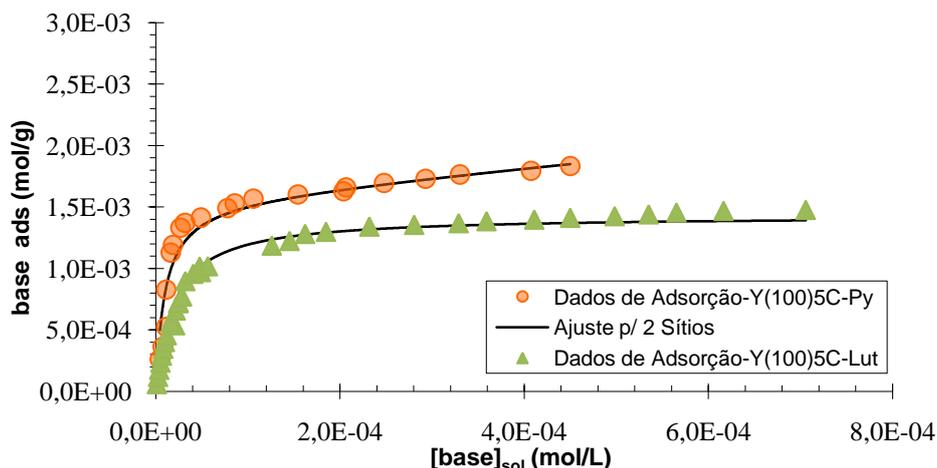


Figura 77: Isotermas de adsorção de piridina (o) e de 2,6-lutidina (Δ) versus a concentração dessas bases em solução para a zeólita Y(100)5C.

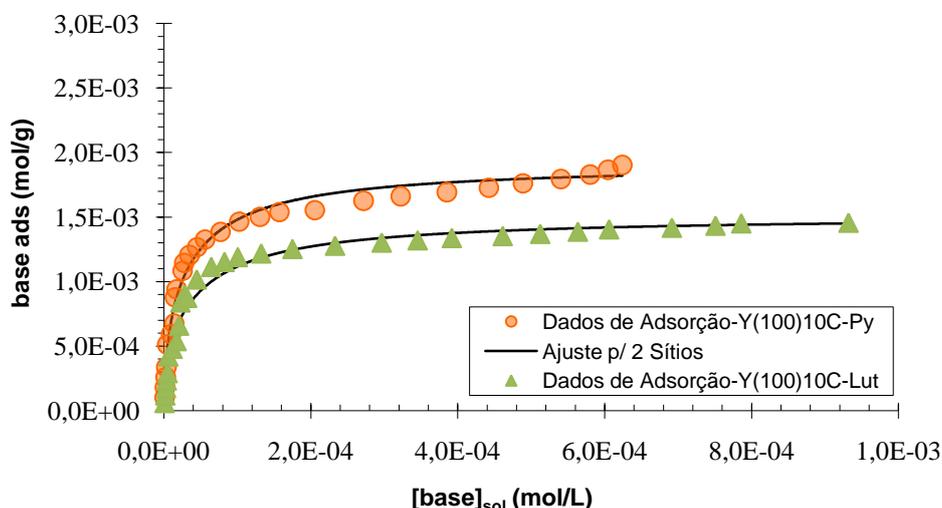


Figura 78: Isotermas de adsorção de piridina (o) e de 2,6-lutidina (Δ) versus a concentração dessas bases em solução para a zeólita Y(100)10C.

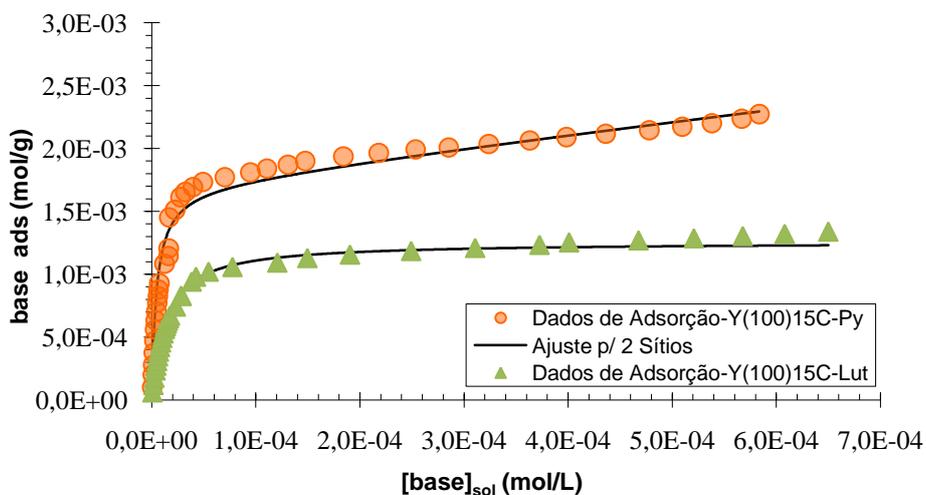


Figura 79: Isotermas de adsorção de piridina (o) e de 2,6-lutidina (Δ) versus a concentração dessas bases em solução para a zeólita Y(100)15C.

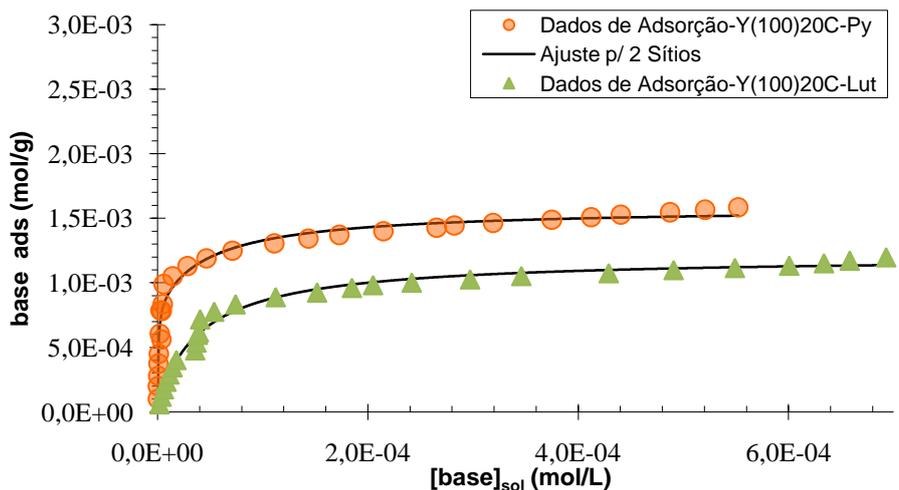


Figura 80: Isotermas de adsorção de piridina (o) e de 2,6-lutidina (Δ) *versus* a concentração dessas bases em solução para a zeólita Y(100)20C.

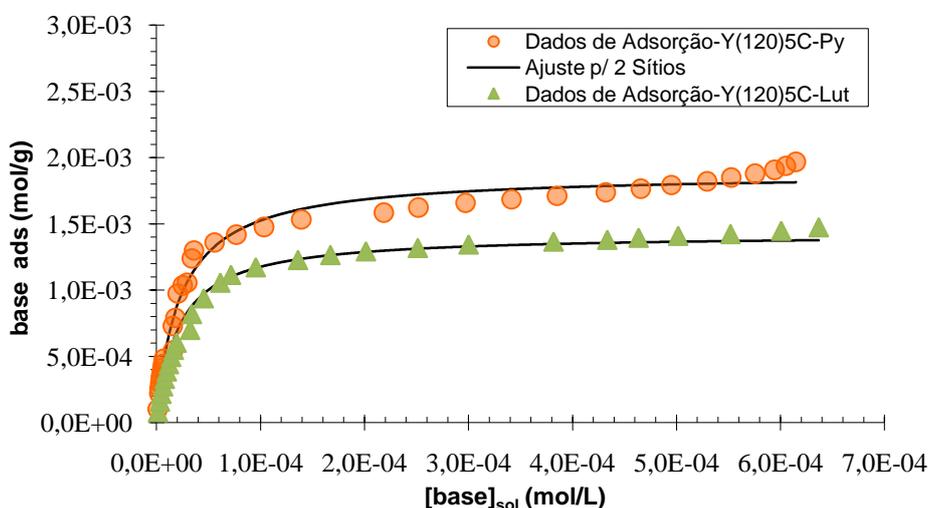


Figura 81: Isotermas de adsorção de piridina (o) e de 2,6-lutidina (Δ) *versus* a concentração dessas bases em solução para a zeólita Y(120)5C.

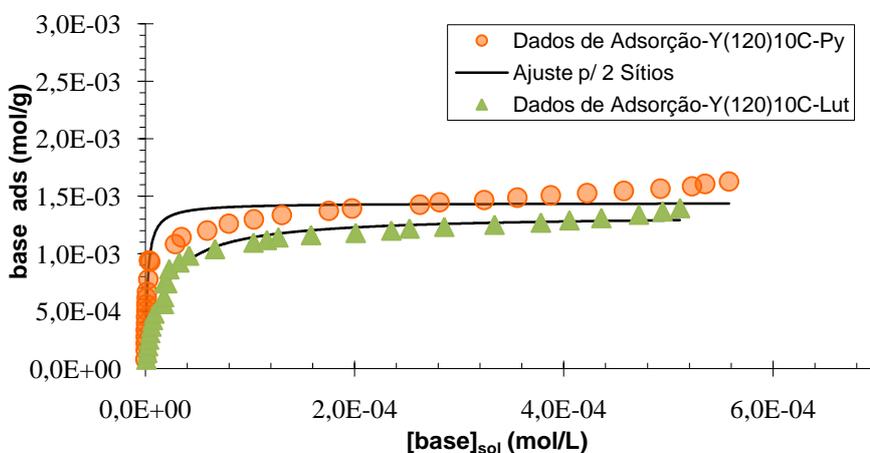


Figura 82: Isotermas de adsorção de piridina (o) e de 2,6-lutidina (Δ) *versus* a concentração dessas bases em solução para a zeólita Y(120)10C.

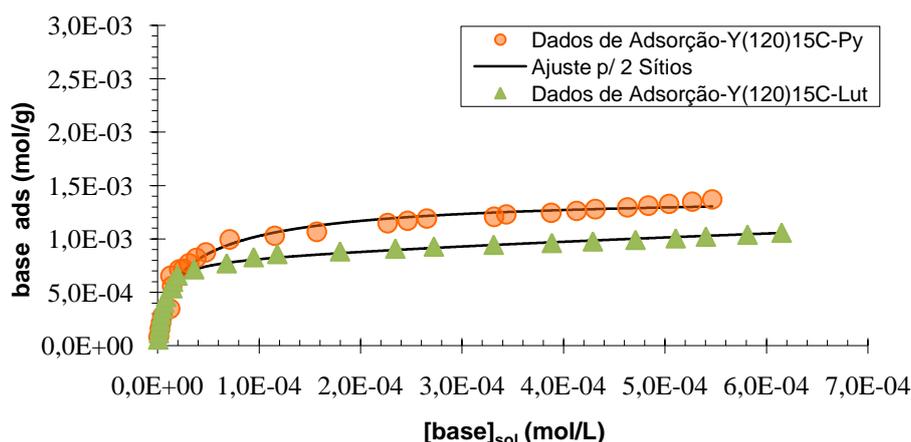


Figura 83: Isotermas de adsorção de piridina (o) e de 2,6-lutidina (Δ) versus a concentração dessas bases em solução para a zeólita Y(120)15C.

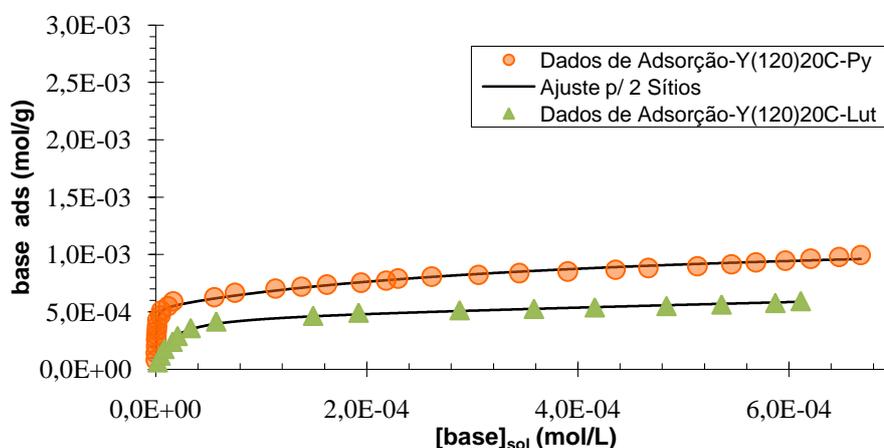


Figura 84: Isotermas de adsorção de piridina (o) e de 2,6-lutidina (Δ) versus a concentração dessas bases em solução para a zeólita Y(120)20C.

Como pode ser observado nas Figuras 72 a 84, a adsorção da piridina é maior que a adsorção de 2,6-lutidina em todas as amostras, já que trata-se de uma base de menor tamanho e, portanto, que pode penetrar em todos os poros da zeólita com maior facilidade. Nos Anexos desse trabalho, pode-se também ver que o mesmo acontece para a 2,6-di-terc-butilpiridina, a qual apresenta valores de base adsorvida bem inferiores aos da piridina e da 2,6-lutidina. Também, para a piridina, houve maior adsorção na zeólita Y de partida do que naquelas desaluminizadas, o que pode ser explicado pela diminuição dos sítios ácidos dos materiais. Todavia, na temperatura de 80 °C, os maiores valores de Py adsorvida foram encontrados para aquelas amostras com maior grau de desaluminização (15 e 20%). Isso, provavelmente, está relacionado com a morfologia desses sólidos, que favoreceu o acesso aos sítios mais internos.

Para as outras duas temperaturas, a análise se torna um pouco mais complexa e os valores parecem depender tanto do tamanho do poro formado após a desaluminização, quanto do número de sítios ácidos existentes.

Para a 2,6-lutidina, as amostras menos desaluminizadas (5 e 10%) adsorveram mais a base do que aquelas com grau de desaluminização de 15 e 20% e adsorveram mais ou a mesma quantidade de base que a zeólita Y de partida. Devido ao efeito estérico gerado pelos dois grupos metila vizinhos ao átomo de nitrogênio, é de se esperar que essa base reaja mais facilmente com prótons (sítios de Brønsted) do que com os átomos de alumínio (sítios de Lewis). De fato, análises feitas por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) em zeólitas desaluminizadas e adsorvidas com a 2,6-lutidina já evidenciaram que essa base interage preferencialmente com sítios ácidos de Brønsted.²³ Portanto, as zeólitas desaluminizadas a 15 e a 20%, por apresentarem uma redução desse tipo de sítios, adsorveram menos base. Obviamente, a morfologia também influenciou na adsorção da 2,6-lutidina, pois algumas amostras com baixo grau de desaluminização apresentaram valores de adsorção superiores aos da zeólita Y pura. Apenas para a temperatura de 120 °C pôde-se observar a relação de que quanto maior o grau de desaluminização, menor a adsorção tanto de Py quanto de Lut e de DTBPy.

Já na técnica de Calorimetria, foi possível medir o calor de adsorção da base na zeólita por meio da diferença de temperatura do meio antes e depois da titulação ácido-base. A Figura 85 ilustra a análise feita pelo programa *ISCAalyze* para a amostra Y(120)5C-Callut no ponto 14 da titulação, o qual gerou, pela diferença de temperatura, o valor de Q. Não foi possível fazer as titulações calorimétricas com a base 2,6-di-terc-butilpiridina a partir da amostra Y(80)15C, pois as zeólitas começaram a apresentar gráficos endotérmicos já no começo da titulação (vide Figura 86), o que conseqüentemente impediu a realização dos cálculos Cal-Ad e dos ajustes nos gráficos de adsorção e calorimetria. Até mesmo para a zeólita Y pura e para as amostras Y(80)5C e Y(80)10C, grande parte dos pontos apresentaram perfil endotérmico. Isso, provavelmente, ocorreu porque, em se tratando de uma molécula bastante volumosa como a DTBPy, a energia liberada durante sua adsorção nos sítios ácidos da zeólita foi consumida para a reorganização estrutural do meio, apresentando, inclusive, um saldo energético positivo.

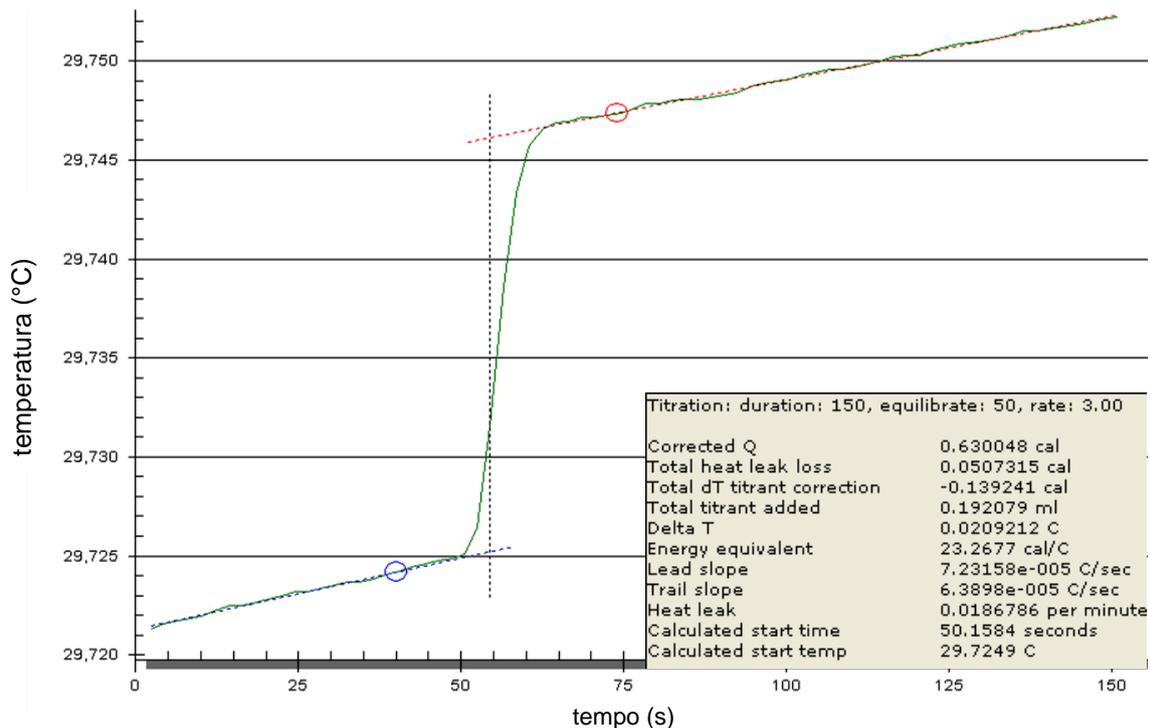


Figura 85: Gráfico da Temperatura *versus* Tempo gerado pelo programa *ISCAalyze* para a titulação de 2,6-lutidina na zeólita Y(120)5C. O quadro mostra alguns parâmetros calculados e o calor liberado nesse ponto 14 da titulação, obtido a partir da diferença de temperatura.

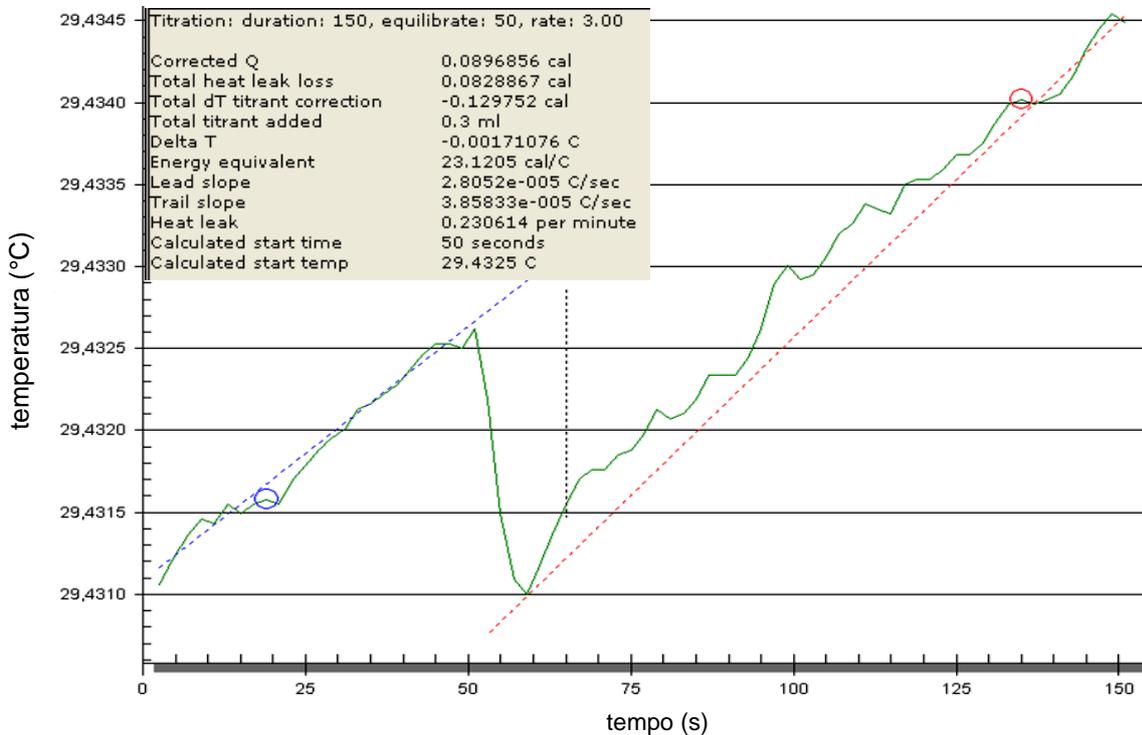


Figura 86: Gráfico da Temperatura *versus* Tempo gerado pelo programa *ISCAalyze* que ilustra o perfil endotérmico desse ponto da titulação de DTBPy na zeólita Y de partida. O quadro mostra alguns parâmetros calculados e o calor absorvido.

As Figuras 87 a 99 abaixo mostram os gráficos de calor liberado, em J/g, *versus* base em solução, em mol/L, para as titulações calorimétricas feitas com piridina e 2,6-lutidina na zeólita Y pura e naquelas desaluminizadas.

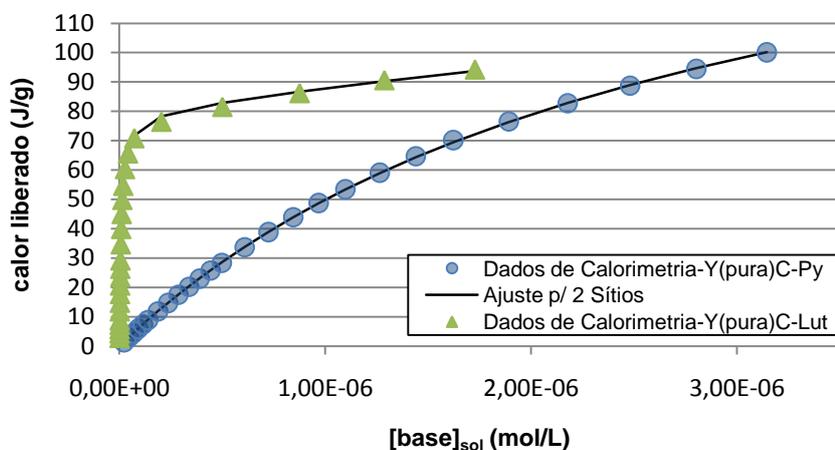


Figura 87: Calor de Adsorção de piridina (o) e 2,6-lutidina (Δ) *versus* a concentração dessas bases em solução para a zeólita Y de partida.

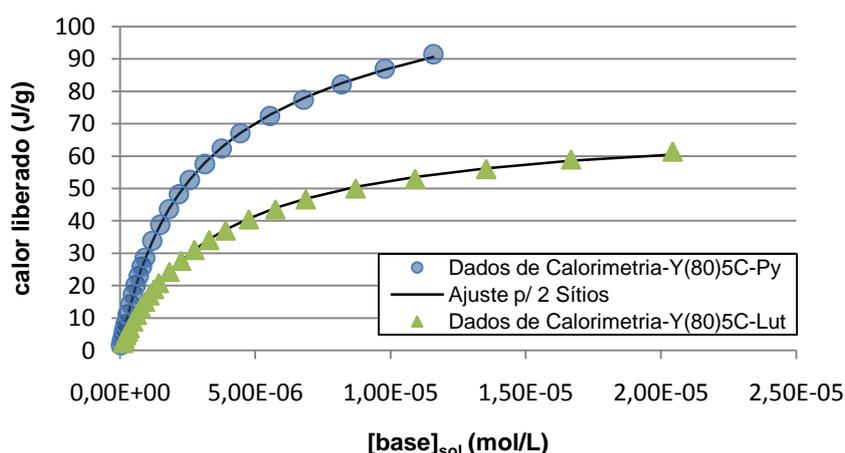


Figura 88: Calor de Adsorção de piridina (o) e 2,6-lutidina (Δ) *versus* a concentração dessas bases em solução para a zeólita Y(80)5C.

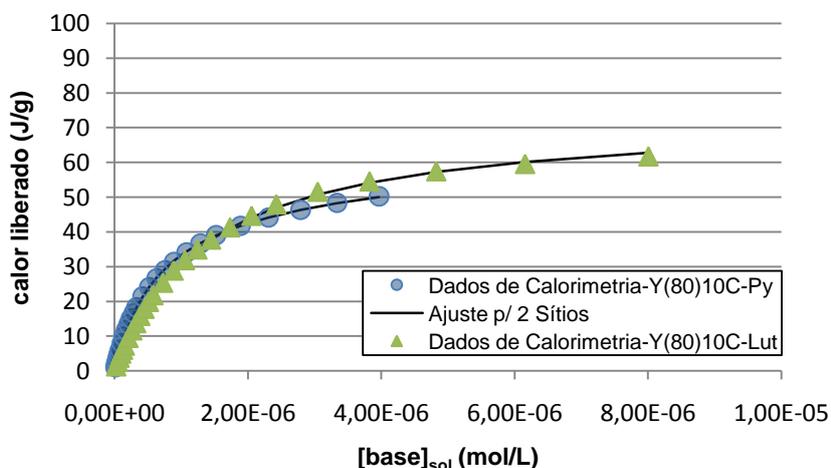


Figura 89: Calor de Adsorção de piridina (o) e 2,6-lutidina (Δ) *versus* a concentração dessas bases em solução para a zeólita Y(80)10C.

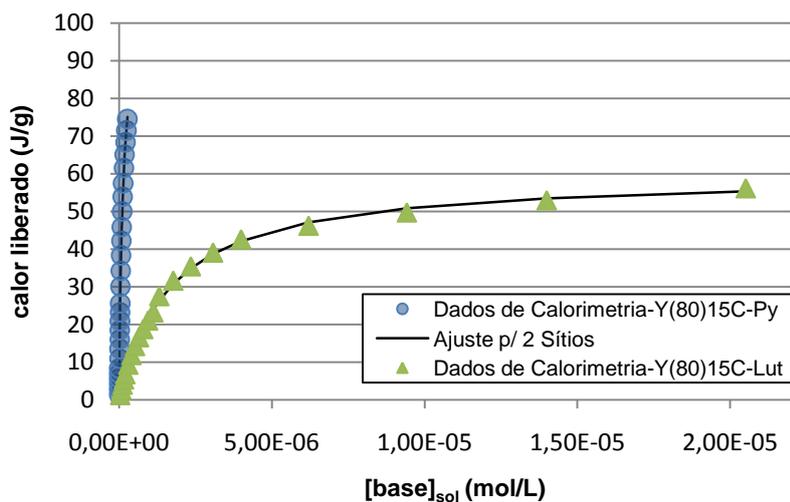


Figura 90: Calor de Adsorção de piridina (o) e 2,6-lutidina (Δ) *versus* a concentração dessas bases em solução para a zeólita Y(80)15C.

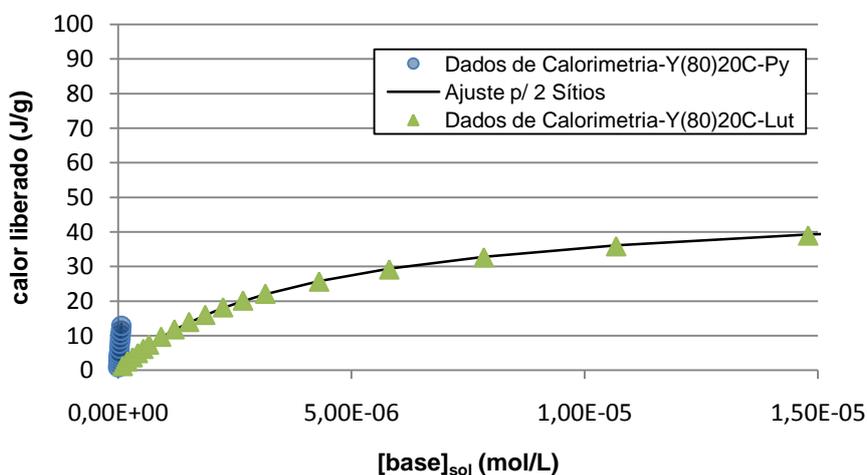


Figura 91: Calor de Adsorção de piridina (o) e 2,6-lutidina (Δ) *versus* a concentração dessas bases em solução para a zeólita Y(80)20C.

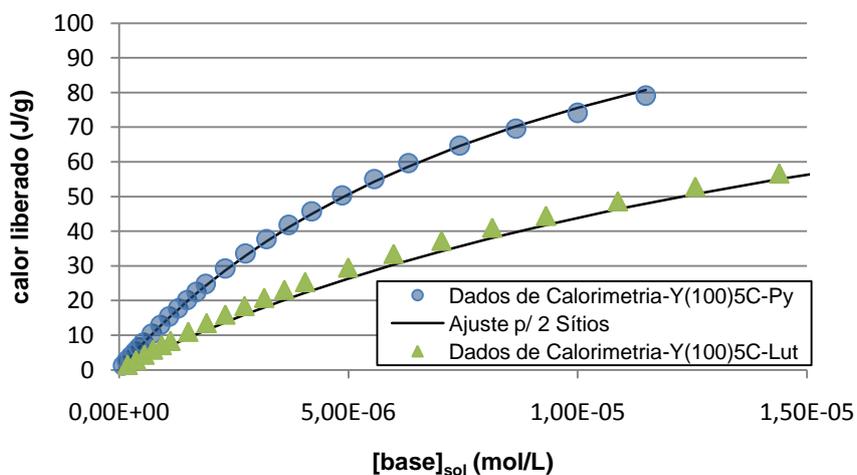


Figura 92: Calor de Adsorção de piridina (o) e 2,6-lutidina (Δ) *versus* a concentração dessas bases em solução para a zeólita Y(100)5C.

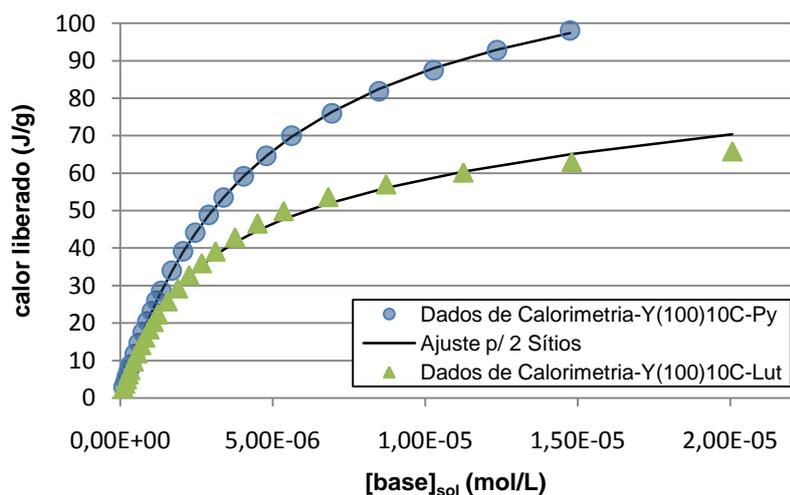


Figura 93: Calor de Adsorção de piridina (o) e 2,6-lutidina (Δ) versus a concentração dessas bases em solução para a zeólita Y(100)10C.

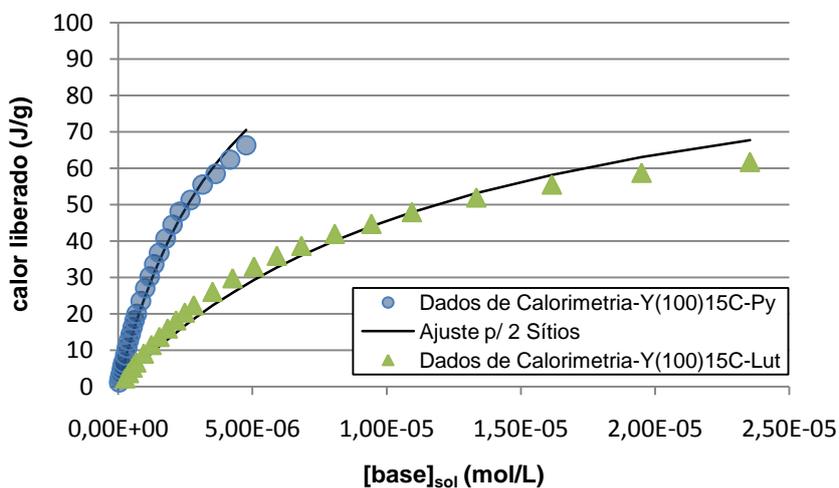


Figura 94 Calor de Adsorção de piridina (o) e 2,6-lutidina (Δ) versus a concentração dessas bases em solução para a zeólita Y(100)15C.

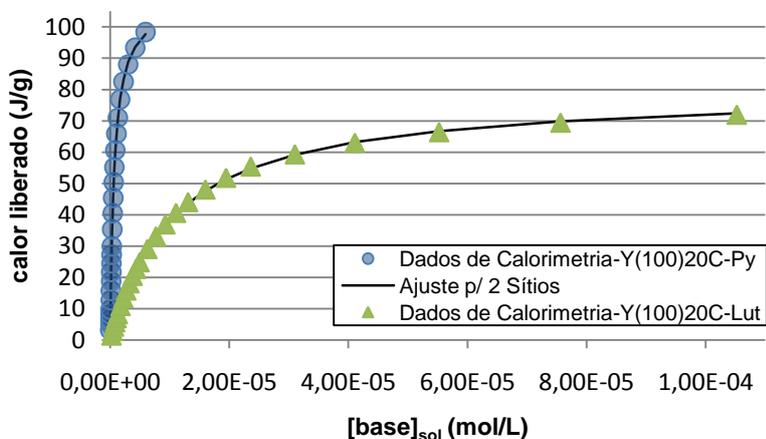


Figura 95: Calor de Adsorção de piridina (o) e 2,6-lutidina (Δ) versus a concentração dessas bases em solução para a zeólita Y(100)20C.

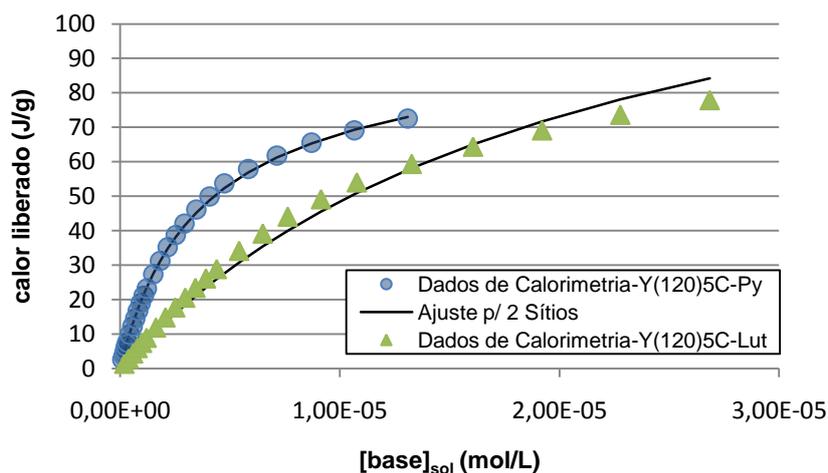


Figura 96: Calor de Adsorção de piridina (o) e 2,6-lutidina (Δ) *versus* a concentração dessas bases em solução para a zeólita Y(120)5C.

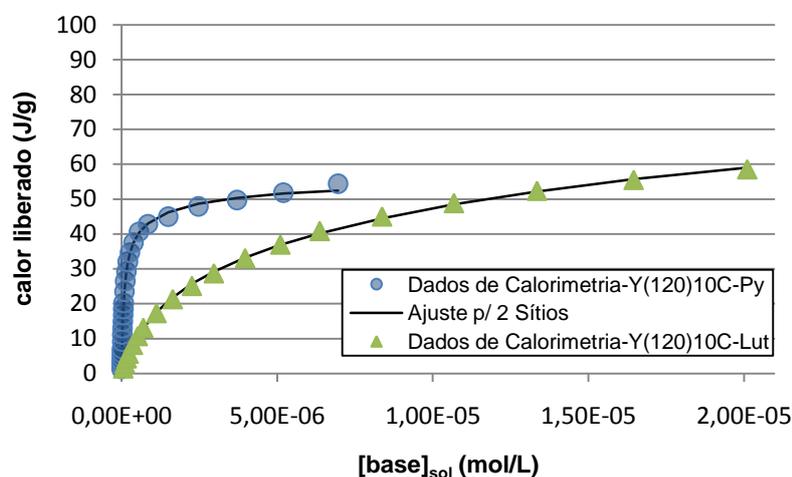


Figura 97: Calor de Adsorção de piridina (o) e 2,6-lutidina (Δ) *versus* a concentração dessas bases em solução para a zeólita Y(120)10C.

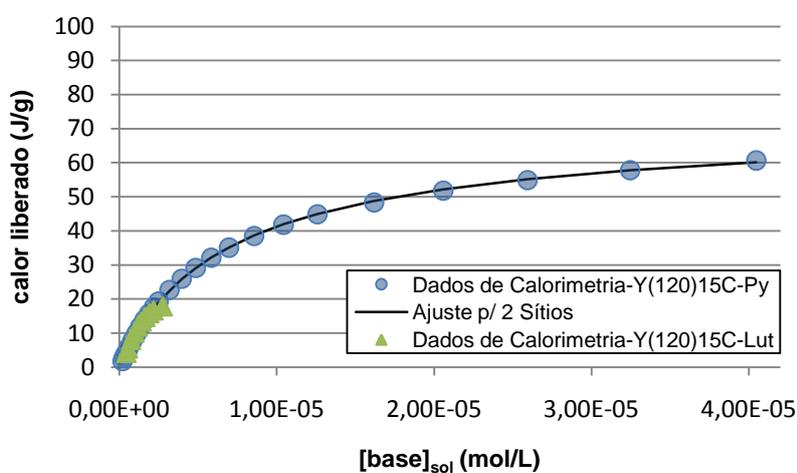


Figura 98: Calor de Adsorção de piridina (o) e 2,6-lutidina (Δ) *versus* a concentração dessas bases em solução para a zeólita Y(120)15C.

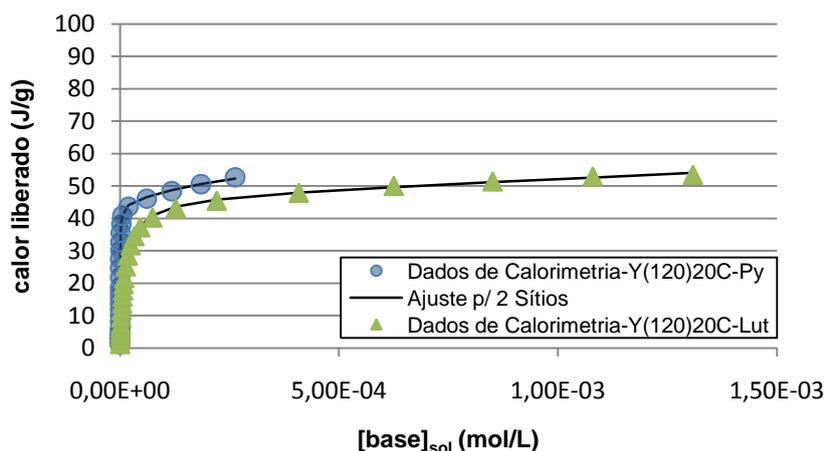


Figura 99: Calor de Adsorção de piridina (o) e 2,6-lutidina (Δ) versus a concentração dessas bases em solução para a zeólita Y(120)20C.

Os gráficos referentes à DTBPy sem os ajustes podem ser vistos nos Anexos desse trabalho. O gráfico do calor liberado pela zeólita Y pura ao longo da titulação com 2,6-lutidina foi mais alto com relação à piridina e isso não foi observado para a maioria das amostras desaluminizadas. Todavia, a titulação de Py na Y(pura)C ultrapassa o calor liberado pela Lut nessa mesma amostra nos pontos finais adsorvidos. Dessa forma, percebe-se que, para a zeólita Y de partida, a presença de mais base volumosa em solução dificulta o acesso da mesma aos sítios ácidos da zeólita Y, o que não ocorre com a Py, menos volumosa.

O processo de desaluminização, apesar de diminuir a quantidade de sítios ácidos totais, ressalta a acidez daqueles remanescentes e também aumenta o tamanho dos poros da zeólita. Por isso, o acesso das bases mais volumosas aos sítios é favorecido. Mesmo assim, a Lut e a DTBPy, igualmente como visto nas isotermas de adsorção, possui uma maior dificuldade de se ligar aos sítios ácidos da zeólita e acabam por consumir energia para se reorganizarem na estrutura zeolítica. Assim, ainda que a Lut seja mais básica que a Py, o calor liberado por ela foi menor do que aquele liberado pela piridina, apresentando-se mais na solução do que adsorvida nas zeólitas desaluminizadas. Apenas para as amostras Y(80)10C e Y(80)20C os calores de adsorção encontrados foram iguais ou um pouco superiores para a Lut do que para a Py.

Dados sobre número de sítios ácidos (n), constante de equilíbrio (K) e entalpia (ΔH) puderam ser obtidos para cada zeólita titulada com moléculas-

prova por meio dos cálculos Cal-Ad (vide item 2.5.2.3), os quais podem ser visualizados nas Tabelas 13, 14 e 15. Os parâmetros termodinâmicos K e ΔH possibilitaram, por sua vez, o cálculo da energia livre (ΔG) e da entropia (ΔS) de cada titulação (Anexo C).

Tabela 13: Parâmetros termodinâmicos obtidos via método Cal-Ad por meio da titulação de piridina nas zeólitas pura e desaluminizadas em ciclohexano.

Amostra	Parâmetros					
	n_1 (mmol/g)	K_1 (L/mol)	$-\Delta H_1$ (kJ/mol)	n_2 (mmol/g)	K_2 (L/mol)	$-\Delta H_2$ (kJ/mol)
Py						
Y_puraC-Py-L	0,57	$1,21 \times 10^8$	136,61	2,02	$8,55 \times 10^4$	89,54
Y(80)5C-Py-L	0,46	$3,34 \times 10^8$	135,02	1,37	$3,18 \times 10^4$	78,95
Y(80)10C-Py-L	0,33	$1,44 \times 10^6$	110,63	1,45	$3,66 \times 10^4$	29,16
Y(80)15C-Py-L	0,45	$3,65 \times 10^7$	132,22	2,04	$2,47 \times 10^5$	40,96
Y(80)20C-Py-L	0,25	$6,68 \times 10^7$	69,25	1,64	$9,84 \times 10^4$	33,47
Y(100)5C-Py-L	0,49	$4,58 \times 10^7$	119,41	1,29	$6,02 \times 10^4$	75,94
Y(100)10C-Py-L	0,55	$5,26 \times 10^8$	136,53	1,27	$2,68 \times 10^4$	84,02
Y(100)15C-Py-L	0,51	$1,55 \times 10^6$	113,05	1,61	$6,81 \times 10^4$	38,87
Y(100)20C-Py-L	0,54	$8,50 \times 10^8$	140,17	0,98	$5,26 \times 10^4$	85,77
Y(120)5C-Py-L	0,46	$8,46 \times 10^6$	114,44	1,38	$2,82 \times 10^4$	56,07
Y(120)10C-Py-L	0,47	$7,87 \times 10^6$	91,17	1,11	$3,56 \times 10^4$	37,07
Y(120)15C-Py-L	0,54	$6,21 \times 10^5$	91,21	0,89	$1,20 \times 10^4$	50,63
Y(120)20C-Py-L	0,49	$1,89 \times 10^5$	90,29	0,64	$4,35 \times 10^3$	27,28

Tabela 14: Parâmetros termodinâmicos obtidos via método Cal-Ad por meio da titulação de 2,6-lutidina nas zeólitas pura e desaluminizadas em ciclohexano.

Amostra	Parâmetros					
	n_1 (mmol/g)	K_1 (L/mol)	$-\Delta H_1$ (kJ/mol)	n_2 (mmol/g)	K_2 (L/mol)	$-\Delta H_2$ (kJ/mol)
2,6-Lut						
Y_puraC-Lut-L	0,62	$1,14 \times 10^8$	134,78	0,81	$8,13 \times 10^4$	70,12
Y(80)5C-Lut-L	0,61	$1,42 \times 10^8$	91,85	0,92	$2,00 \times 10^4$	45,47
Y(80)10C-Lut-L	0,62	$1,41 \times 10^8$	91,18	0,98	$3,48 \times 10^4$	41,68
Y(80)15C-Lut-L	0,55	$1,49 \times 10^8$	120,50	0,47	$9,44 \times 10^3$	48,35
Y(80)20C-Lut-L	0,51	$1,53 \times 10^8$	96,41	0,38	$1,55 \times 10^6$	49,06
Y(100)5C-Lut-L	0,64	$1,39 \times 10^8$	110,15	0,92	$1,24 \times 10^4$	58,58
Y(100)10C-Lut-L	0,67	$9,89 \times 10^7$	94,36	0,80	$1,72 \times 10^4$	47,00
Y(100)15C-Lut-L	0,60	$1,42 \times 10^8$	106,86	0,75	$1,92 \times 10^4$	54,57
Y(100)20C-Lut-L	0,68	$9,02 \times 10^7$	109,15	0,65	$3,86 \times 10^3$	52,18
Y(120)5C-Lut-L	0,59	$1,33 \times 10^8$	137,59	0,94	$1,45 \times 10^4$	70,17
Y(120)10C-Lut-L	0,58	$1,54 \times 10^8$	105,64	0,80	$1,84 \times 10^4$	53,21
Y(120)15C-Lut-L	0,28	$3,42 \times 10^8$	112,73	0,75	$3,52 \times 10^4$	42,67
Y(120)20C-Lut-L	0,69	$8,49 \times 10^7$	90,73	0,36	$1,06 \times 10^1$	25,90

Tabela 15: Parâmetros termodinâmicos obtidos via método Cal-Ad por meio da titulação de 2,6-di-terc-butilpiridina nas zeólitas pura e desaluminizadas em ciclohexano.

Amostra	Parâmetros		
	n_1 (mmol/g)	K_1 (L/mol)	$-\Delta H_1$ (kJ/mol)
2,6-DTBPpy			
Y_puraC-DTBPpy-L	0,40	$2,1 \times 10^5$	101,6
Y(80)5C-DTBPpy-L	0,43	$4,9 \cdot 10^4$	69,0
Y(80)10C-DTBPpy-L	0,68	$7,4 \cdot 10^4$	43,5

A análise das zeólitas através do método Cal-Ad fornece informações sobre o número e a entalpia de interação dos diferentes tipos de sítios presentes no sólido. Além disso, a titulação com bases de diferentes tamanhos estabelece possíveis localizações para os sítios na superfície da zeólita. Os resultados de Cal-Ad serão primeiramente discutidos para a zeólita Y pura com as três bases (Py, Lut e DTBPpy) para posterior comparação com os materiais desaluminizados. A combinação dos resultados obtidos por Cal-Ad (Tabela 13) e FT-IR (Figura 52) para a zeólita Y pura adsorvida com piridina, mostram que ambos os sítios encontrados (n_1 e n_2) estão relacionados a centros de Brønsted de forças diferentes. Essa heterogeneidade dos sítios da zeólita Y está de acordo com resultados descritos na literatura para essa zeólita.^{4,48,79,80} Embora a Lut ($pK_a = 6,67$) seja uma base mais forte que a Py ($pK_a = 5,17$), as restrições estéricas devido ao seu maior tamanho podem reduzir a entalpia de interação dessa base com os sítios ácidos da zeólita. Além disso, a Lut é uma base mais específica para sítios de Brønsted, visto que os grupos metila impedem que esta base se aproxime o suficiente de sítios ácidos de Lewis para se coordenar eficientemente. Os valores obtidos por Cal-Ad para a Lut (Tabela 14) mostram que a base titulou a mesma família de sítios fortes de Brønsted (n_1) encontrados pela Py, o que sugere que estes sítios estejam localizados na supercavidade α da zeólita Y, onde ambas as moléculas poderiam ter acesso. A titulação com DTBPpy (Tabela 15), devido ao seu maior efeito estérico, evidencia os sítios de Brønsted localizados próximos à superfície externa do sólido. O valor da entalpia de interação ($\Delta H_1 = 101,6$ kJ/mol) encontrado para este sítio sugere que o segundo sítio (n_2) determinado pelas bases Py e Lut contém, além dos sítios de Brønsted da superfície externa evidenciados pela DTBPpy, uma pequena quantidade de sítios fracos de ligação hidrogênio.

A Tabela 13 evidencia que houve uma redução do número total de sítios, como era esperado, para todas as amostras desaluminizadas. Observou-se ainda uma redução da força de ambos os sítios para todas as amostras, exceto para a Y(100)20C, onde o primeiro sítio apresentou uma entalpia superior à encontrada para a zeólita pura. De acordo com os dados de Cal-Ad para a piridina (Tabela 13) e para a 2,6-lutidina (Tabela 14), percebe-se que a entalpia de interação no primeiro sítio da zeólita (n_1) é sensivelmente superior à interação no segundo sítio (n_2), sendo o segundo sítio então mais fraco que o primeiro. Mesmo sendo mais básica que a Py, a Lut liberou menos energia nas titulações, já que, como discutido anteriormente, o acesso aos sítios ácidos é dificultado devido ao tamanho da molécula. A desaluminização a 80 °C parece indicar que a remoção de alumínio da rede zeolítica é mais evidente nos sítios mais fracos do material (segundo sítio). A amostra Y(80)5C apresenta uma pequena redução em número e força do primeiro sítio, mas a redução do segundo sítio é mais considerável. O primeiro sítio da amostra Y(80)10C já pode ser considerado uma média dos dois primeiros sítios de Brønsted da Y(80)5C e seu segundo sítio indica a titulação ou de uma nova família de sítios de Brønsted fracos ou de grupos silanóis, visto que a entalpia de interação resultante está próxima dos valores encontrados para os sítios de ligação hidrogênio da sílica gel ($\Delta H_1 = -52,7$ kJ/mol e $\Delta H_2 = -22,2$ kJ/mol). O mesmo parece acontecer para a amostra Y(80)15C, mas em menor intensidade que na amostra anterior. Já na amostra Y(80)20C, ambos os sítios fortes da zeólita foram desaluminizados. Na temperatura de 100 °C, este processo de desaluminização parece se tornar mais brando e apenas a amostra Y(100)15C apresenta o segundo sítio com entalpia próxima aos da sílica gel. Dentre as amostras desaluminizadas nessa temperatura, a Y(100)20C apresentou um primeiro sítio com entalpia superior à encontrada para a zeólita pura. Como o aumento de entalpia foi acompanhado de uma perda considerável no valor do segundo sítio (n_2) e não do primeiro (n_1), a remoção de sítios de alumínio no processo de desaluminização deve ser iniciado pelos sítios mais fracos presentes na superfície da zeólita, como observado para as amostras desaluminizadas a 80 °C. Além disso, caso esses sítios estejam nas proximidades dos sítios mais ácidos, é de se esperar, como discutidos anteriormente, que os sítios n_1 se tornem ainda mais fortes. A 120 °C, todos os

sítios se tornaram mais fracos. Vale lembrar ainda que, embora o processo de desaluminização seja acompanhado pela formação de espécies EFAl, *i.e.*, possíveis sítios ácidos de Lewis, essas espécies parecem não participar na distribuição dos sítios mais ácidos do catalisador, vistos que não foram claramente observadas nos espectros de FT-IR. Desse modo, a redução de entalpia observada para a maioria das amostras tituladas com Lut quando comparadas com a Py sugere que as amostras desaluminizadas apresentam alguma contribuição de sítios mais fracos. Todas as amostras, com exceção da Y(120)5C tiveram o seu segundo sítio com a entalpia próxima a sítios de ligação hidrogênio. O que pode indicar também que os sítios mais ácidos possam estar tendo os seus valores de entalpia reduzidos devido à presença de sítios de ligação hidrogênio sendo titulados junto com os fortes, o que explicaria o aumento do número de sítios (n_1) em relação à piridina. Analisando os calores liberados nas zeólitas desaluminizadas a 80 °C, percebe-se que a amostra Y(80)15C, que sofreu lixiviação ácida durante a reação com o agente desaluminizante, foi aquela que liberou maior calor, tanto na titulação com Py quanto naquela feita com Lut. Assim, percebe-se que uma alta cristalinidade dos materiais não foi fator preponderante na adsorção das bases estudadas. Mais importante parece ser o acesso e a distribuição dos sítios ácidos fortes ao longo da rede zeolítica.

No caso da DTBPy, em que somente os sítios mais externos estão acessíveis, os valores de energia liberada ficaram bem abaixo daqueles encontrados para a Py e para a Lut, tratando-se, portanto, de um sítio mais fraco. Corma e colaboradores⁵¹ relataram a baixa interação da 2,6-di-terc-butilpiridina com os sítios externos da zeólita Y, mostrando que há uma inacessibilidade a alguns sítios localizados no prisma hexagonal e nas unidades sodalitas, além da inabilidade dessa molécula-prova, devido ao seu tamanho, em neutralizar todos os sítios potencialmente acessíveis. No caso das zeólitas desaluminizadas, esse acesso poderia ser facilitado com a formação de novos e maiores canais na estrutura do sólido, entretanto a diminuição do número de sítios de Brønsted parece ter sido fator determinante na adsorção da Lut e da DTBPy, já que valores menores de ΔH foram encontrados para as zeólitas desaluminizadas em relação à zeólita Y de partida.

Nos cálculos de Cal-Ad feitos para a piridina, em todos os casos a quantidade de sítios ácidos fortes (n_1) foi menor que a de sítios mais fracos (n_2). O mesmo ocorreu para grande parte das zeólitas tituladas com 2,6-lutidina, com exceção das amostras Y(80)15C, Y(80)20C, Y(100)20C e Y(120)20C, aquelas com maior grau de desaluminização. Nesses casos, em que mais alumínio de rede foi retirado com o aumento da quantidade de agente desaluminizante, é possível que o acesso da Lut aos sítios mais fortes tenha sido facilitado. A comparação do número de sítios ácidos totais calculados via Cal-Ad e via TG (Tabela 12) não é simples e irá depender das entalpias encontradas para n_1 e n_2 pelo método Cal-Ad. Caso n_1 e n_2 sejam fortes (maiores que 80 kJ/mol), então sua soma se aproximará do valor encontrado por TG. Mas, se apenas um dos sítios for forte, então o valor desse único sítio é que deverá se aproximar daquele encontrado por TG.

2.1. Reação-Modelo

A zeólita Y de partida e as amostras que apresentaram melhor manutenção da integridade estrutural (desaluminizadas a 80, 100 e 120 °C) foram submetidas a um teste catalítico. Os sólidos ácidos foram utilizados como catalisadores da reação de esterificação do ácido acético com etanol e o produto da reação foi então analisado por CG. Dessa forma, foi necessária a construção de uma curva analítica (vide Cap. 2, item 2.6.2.1), mostrada na Figura 100:

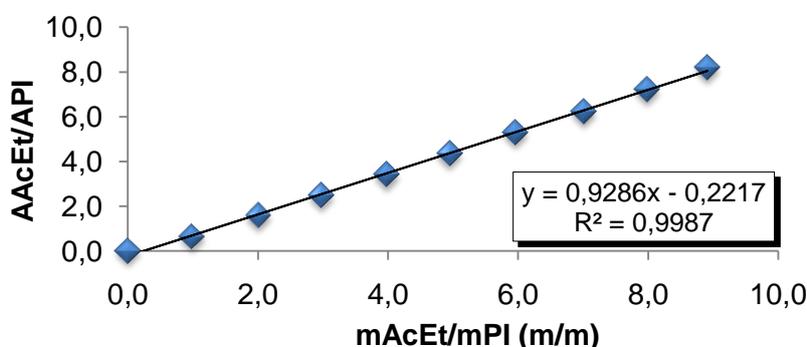


Figura 100: Curva de calibração para o acetato de etila obtida por CG. O gráfico foi construído a partir do quociente das áreas obtidas para o acetato de etila e para o padrão interno (acetato de butila) *versus* o quociente da massa de acetato de etila e da massa do padrão interno (0,1 g).

Três proporções entre os reagentes ácido acético (HAc) e etanol (EtOH) foram estudadas para a reação a 80 °C, durante 1 h, com a zeólita Y de partida: 2HAc:1EtOH; 1HAc:2EtOH; e 1HAc:1EtOH. Como se trata de uma reação reversível (vide mecanismo da Figura 101), um excesso de um dos reagentes gerou mais produtos do que a reação feita na proporção 1:1. A Tabela 16 mostra os resultados de conversão encontrados para cada uma das proporções.

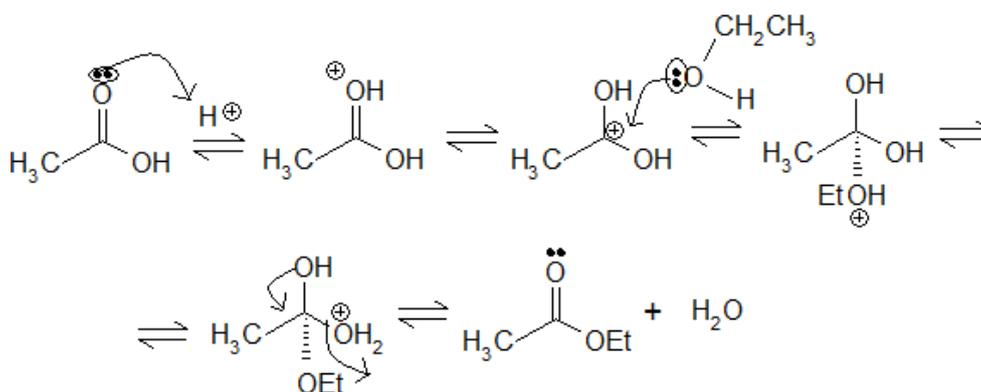


Figura 101: Mecanismo proposto para a reação de esterificação do ácido acético com etanol via catálise ácida. Como a reação é reversível, o excesso de um dos reagentes ou a retirada de um dos produtos desloca o equilíbrio para a formação de mais produtos.

Tabela 16: Porcentagem de Acetato de Etila formado para a reação de esterificação feita em três diferentes proporções de reagentes utilizando a zeólita Y pura como catalisador.

Proporção estudada	% Acetato de Etila (m/m)
1HAc : 1EtOH	14,5
1HAc : 2EtOH	16,7
2HAc : 1EtOH	20,3

Como pode ser observado na Tabela 16, um excesso do ácido favoreceu mais a formação de acetato de etila do que o excesso de álcool. Dessa maneira, todas as reações catalisadas com os materiais desaluminizados foram feitas nessa proporção de 2HAc:1EtOH. Os baixos rendimentos obtidos são justificáveis, já que um dos produtos da reação de esterificação é a água, que desativa o catalisador.

Zeólitas com baixa concentração de silício são altamente hidrofílicas, enquanto que aquelas com grandes quantidades de silício são mais hidrofóbicas. Assim, a zeólita Y, por ter uma quantidade apreciável de

alumínios em sua rede, e, portanto, uma alta concentração de cátions, possui também uma superfície bastante heterogênea, o que gera uma hidrofiliidade alta. Esse caráter hidrofílico ou hidrofóbico da superfície zeolítica influencia na atividade do catalisador em processos que envolvem água, como é o caso da reação de esterificação.⁷⁸ Sendo assim, é de se esperar que, com a desaluminização, a superfície da zeólita se torne mais hidrofóbica e, conseqüentemente, que os materiais apresentem maior atividade catalítica para essa reação em questão.

Os resultados de conversão e de eficiência catalítica para os sólidos desaluminizados podem ser vistos na Tabela 17. A eficiência é mostrada em Turnover Frequency (TOF – velocidade de reação em unidades de mol de produto formado, por hora, por mol de catalisador utilizado). Os dados de reutilização dos catalisadores também são mostrados nessa tabela. O segundo ciclo reacional, como já explicado na parte experimental desse trabalho, foi feito sem tratamento químico dos materiais. Estes foram reativados apenas mediante aquecimento em mufla a 300 °C, por 1 h.

Tabela 17: Dados de conversão e eficiência catalítica para o primeiro e para o segundo ciclo da reação de esterificação, feita a 80 °C, utilizando a zeólita Y de partida e as amostras desaluminizadas a 80, 100 e 120 °C como catalisadores.

AMOSTRA	Conversão 1º Ciclo (% m/m)	Conversão 2º Ciclo (% m/m)	TOF 1º Ciclo (mol _{ACEt} /h.mol _{cat})	TOF 2º Ciclo (mol _{ACEt} /h.mol _{cat})
Y(pura)C	21,7	18,7	17,2	14,8
Y(80)5C	21,5	20,7	76,2	73,4
Y(80)10C	20,8	20,2	41,5	41,4
Y(80)15C	19,6	20,5	76,0	79,3
Y(80)20C	23,1	17,7	26,8	20,7
Y(100)5C	19,2	20,5	52,7	56,2
Y(100)10C	23,8	17,5	33,1	24,4
Y(100)15C	22,3	16,6	22,5	16,8
Y(100)20C	25,0	20,4	47,5	39,2
Y(120)5C	19,4	16,6	21,0	17,9
Y(120)10C	18,7	16,0	74,5	64,2
Y(120)15C	18,0	18,3	49,3	50,1
Y(120)20C	18,0	15,7	66,7	57,5

Apesar de as conversões se mostrarem ainda baixas para os sólidos desaluminizados, algumas amostras apresentaram rendimentos superiores àquele da zeólita Y de partida, com destaque para a amostra Y(100)20C.

Todavia, as zeólitas que foram submetidas ao processo de desaluminização, por serem menos suscetíveis à desativação com a água, mantiveram mais os valores de conversão durante o segundo ciclo do que a zeólita Y(pura)C. Além disso, os materiais desaluminizados apresentaram uma eficiência catalítica bastante superior à zeólita Y pura. Enquanto esta apresentou atividade de 17,2 mol de acetato de etila por hora e por mol de catalisador, algumas zeólitas desaluminizadas mostraram atividades maiores que 70,0 mol de produto por hora e por mol de catalisador. Um destaque pode ser dado para a amostra Y(80)15C, que apresentou grande destruição da rede cristalina, mas que, mesmo assim, mostrou uma eficiência catalítica praticamente igual à zeólita Y(80)5C, que preservou sua cristalinidade durante a desaluminização. Apesar de a conversão ter sido ligeiramente inferior para os materiais com menor grau de cristalinidade, essa característica estrutural parece não influenciar sozinha a atividade dos catalisadores. Um conjunto complexo de fatores deve afetar as propriedades ácidas dos materiais desaluminizados no estado sólido: espécies EFAI e EFSi, espécies de silício fluoradas na estrutura zeólita, tamanho de poro gerado, cristalinidade e quantidade de sítios ácidos de Brønsted remanescentes. Assim, mesmo havendo menor número de sítios ácidos disponíveis após a desaluminização, os sítios remanescentes são incrementados em sua acidez e são capazes de converter os reagentes com eficiência superior à zeólita de partida.

Verificadas as características de conversão e atividade dos materiais a 80 °C, a zeólita Y de partida e o sólido desaluminado que apresentou melhor conversão nessa temperatura (zeólita Y(100)20C, com 25% de conversão) foram testados como catalisadores da mesma reação, também por 1 h, mas a 100 °C. Os resultados podem ser vistos na Tabela 18.

Tabela 18: Dados de conversão e eficiência catalítica para o primeiro e para o segundo ciclo da reação de esterificação, feita a 100 °C, utilizando a zeólita Y de partida e a amostra desaluminizada Y(100)20C como catalisadores.

AMOSTRA	Conversão 1º Ciclo (% m/m)	Conversão 2º Ciclo (% m/m)	TOF 1º Ciclo (mol _{AcEt} /h.mol _{cat})	TOF 2º Ciclo (mol _{AcEt} /h.mol _{cat})
Y(pura)C_100	38,5	18,6	30,8	14,8
Y(100)20C_100	40,3	18,1	76,9	35,1

O que se percebe com o aumento da temperatura de reação é que tanto a zeólita Y pura como a zeólita desaluminizada convertem mais os reagentes e aumentam também sua eficiência catalítica em relação à reação feita a 80 °C. Todavia, na reutilização do catalisador, existe uma perda muito maior de conversão: enquanto que, na temperatura de 80 °C, a perda foi de, no máximo, 6,3%, na temperatura de 100 °C essa perda foi de 19,9 e 22,2% para a zeólita de partida e para a zeólita desaluminizada, respectivamente. Também, ambos os materiais apresentaram valores bastante próximos de conversão, mas, novamente, a zeólita desaluminizada mostrou uma atividade muito superior à zeólita Y pura, tanto no primeiro, quanto no segundo ciclo reacional.

As Figuras 102 e 103 mostram gráficos de contorno gerados a partir do grau de cristalinidade (Tabela 4), TOF 1º Ciclo (Tabela 17) e temperatura (Figura 102) e do grau de desaluminização real (Tabela 10), TOF 1º Ciclo e temperatura (Figura 103). Nesses dois casos, desejou-se entender a alteração da eficiência catalítica de acordo com as variações de temperatura e de porcentagem de cristalinidade ou de desaluminização dos materiais.

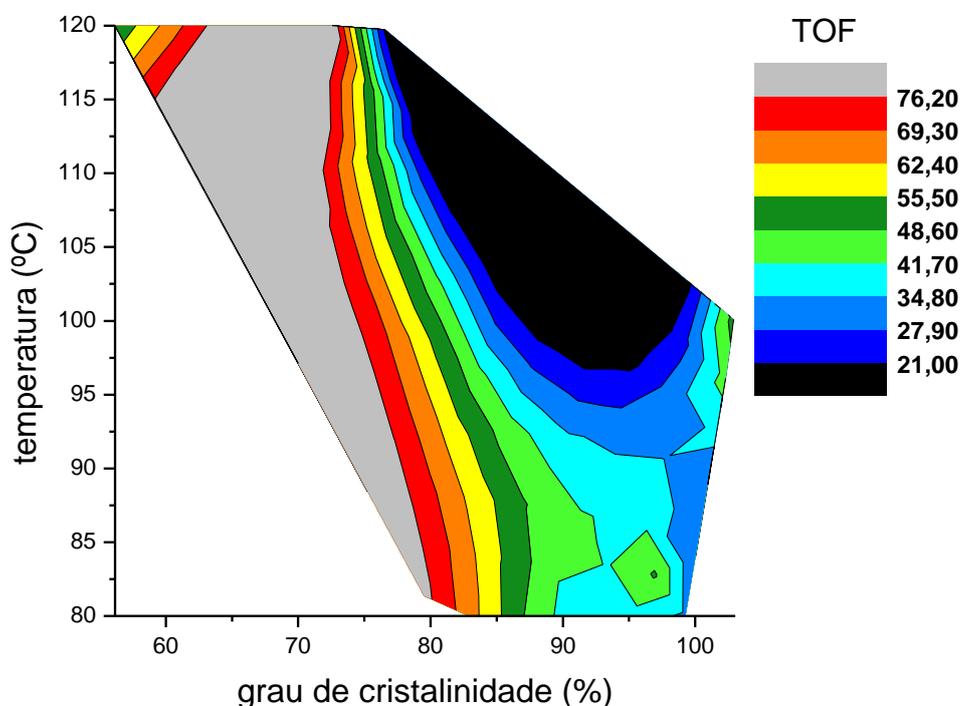


Figura 102: Gráfico de contorno que mostra o efeito da temperatura e do grau de cristalinidade na eficiência catalítica dos materiais desaluminizados.

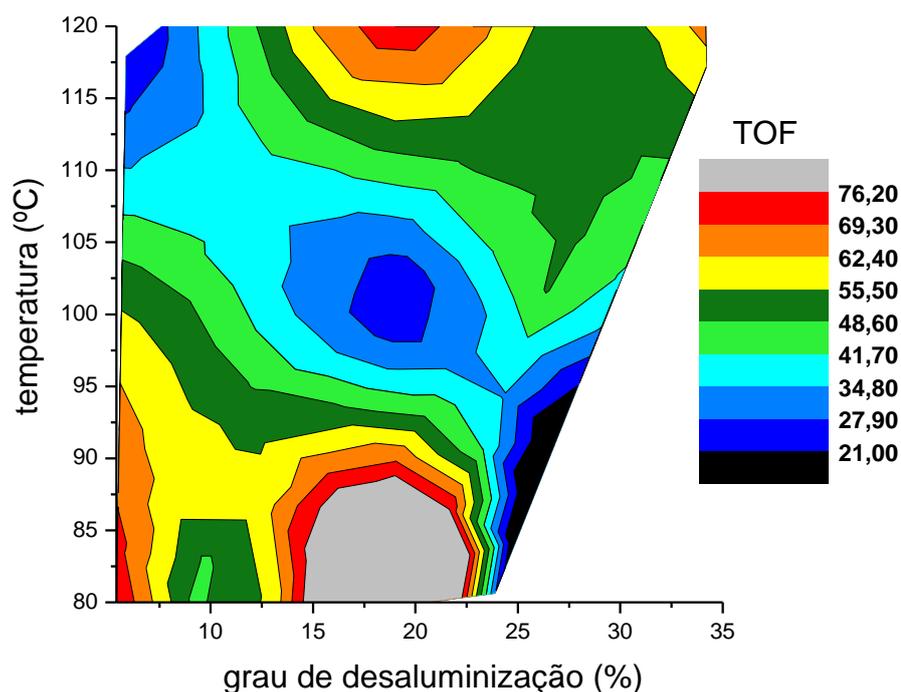


Figura 103: Gráfico de contorno que mostra o efeito da temperatura e do grau de desaluminização na eficiência catalítica dos materiais desaluminizados.

No gráfico da Figura 102, observa-se que o fato da zeólita possuir maior grau de cristalinidade não significa necessariamente que ela terá uma eficiência catalítica maior. Já o gráfico da Figura 103 mostra que, para se obter uma alta eficiência catalítica, a zeólita Y não deve ser desaluminizada nem a baixo nem a alto grau. Os maiores valores de TOF foram encontrados nos materiais desaluminizados em até 20% e em baixas temperaturas (aproximadamente 85 °C). A união desses dois gráficos (4 variáveis) levaria a entender que a maior eficiência do material seria encontrada ao se retirar até 20% de alumínio da zeólita Y, com desaluminização feita entre 80 e 85 °C de forma que o sólido apresentasse um grau de cristalinidade de até 70%.

Capítulo 4

CONCLUSÕES

4. CONCLUSÕES

A desaluminização no estado sólido utilizando o complexo $(\text{NH}_4)_2[\text{SiF}_6]$ como agente desaluminizante mostrou ser um método eficaz para desaluminizar zeólitas Y, preservando a estrutura e a acidez do material de partida em temperaturas na região de decomposição do complexo. Além disso, a metodologia apresentada é mais simples do que aquela reportada na literatura, exigindo baixas temperaturas para a obtenção de uma zeólita mais estável e com maior potencial de acidez.

Para baixas proporções de desaluminização, a cristalinidade dos sólidos se manteve acima de 80% e, em baixas temperaturas (80 e 100 °C), a maioria das amostras não sofreu alteração de cristalinidade, embora a presença de espécies EFAI, EFSi e espécies de alumínio e silício fluoradas dentro e fora da rede tenham sido detectadas pelas técnicas de FT-IR, MAS RMN ^{29}Si e ^{27}Al . A técnica de DRX também foi eficaz para os cálculos propostos, o que pôde ser verificado com os resultados coerentes encontrados para as razões Si/Al e parâmetros cúbico de cela. A retirada de alumínio pôde ser confirmada pelo aumento da proporção Si/Al e pela diminuição de a_0 com relação ao material de partida à medida que se aumentava o grau de desaluminização nos sólidos. Para desaluminizações feitas com razão Si/Al 20% e em temperaturas acima de 140 °C, observou-se o colapso da estrutura, evidenciado pelo desaparecimento da banda referente à vibração dos duplos anéis da zeólita Y no espectro de FT-IR. A razão Si/Al real pôde ser calculada por FRX e os resultados se mostraram bem acima dos valores teóricos deduzidos pela estequiometria da reação em amostras desaluminizadas a partir de 120 °C e em altos graus (15 e 20%). Uma possível causa para esses altos valores de razão Si/Al é a ocorrência de lixiviação ácida no momento da lavagem com água quente, já que a correção de pH não foi feita e espécies HF podem ter sido formadas, desencadeando novas desaluminizações.

Os estudos de acidez via adsorção gasosa de piridina e análises por FT-IR indicaram principalmente a presença de sítios ácidos de Brønsted e de ligação hidrogênio. Além disso, foi detectado a presença de espécies ácidas de Lewis geradas por lixiviação ácida na estrutura zeolítica dos materiais. A perda de parte da acidez dos materiais foi verificada, como esperado, com o aumento no grau de desaluminização, já que átomos de Al foram retirados da estrutura da zeólita Y. Entretanto, somente por meio da técnica de termogravimetria e dos cálculos Cal-Ad é que foi possível diferenciar a força dos sítios ácidos de

Brønsted existentes na rede zeolítica. A adsorção líquida de três moléculas-prova de distintos tamanhos, além de possibilitar a diferenciação de sítios ácidos, permitiu sua quantificação, feita também por meio da técnica de TG e pelo método Cal-Ad. Já com o experimento de calorimetria, a entalpia dos sítios pôde ser medida e uma variação de valores de calor liberado foi encontrada ao se comparar as zeólitas desaluminizadas nas temperaturas de 80, 100 e 120 °C. Um conjunto complexo de fatores parece influenciar na força dos sítios de cada zeólita, o que torna a escolha dos materiais com melhor potencial catalítico difícil. Três famílias de sítios ácidos puderam ser identificadas, a primeira foi localizada dentro das supercavidades α e está relacionada a sítios de Brønsted fortes, a segunda está próxima a superfície externa e foi assinalada como sítios de Brønsted de força intermediária, e a terceira está relacionada a sítios de ligação hidrogênio de grupos Si(OH)Al muito fracos ou de grupos silanóis já existentes na zeólita ou formados pelo processo de desaluminização. Observou-se ainda, através dos valores de entalpia para piridina e lutidina, que a remoção de sítios de alumínio da rede ocorre primeiramente nos sítios mais fracos.

Os resultados de conversão na reação de esterificação utilizando os materiais desaluminizados como catalisadores tornaram a análise desses sólidos ainda mais complicada, já que os maiores rendimentos não foram conseguidos necessariamente com as zeólitas mais cristalinas, ou com aquelas que mais liberaram calor nas titulações com as bases. Contudo, todos os materiais desaluminizados apresentaram eficiência catalítica muito superior àquela da zeólita Y de partida e a substituição de átomos de alumínio por átomos de silício gerou catalisadores mais hidrofóbicos, menos suscetíveis à desativação com água do que a zeólita Y pura.

Por fim, o que pode ser destacado nessa metodologia mais simplificada de desaluminização no estado sólido é que a não neutralização do pH na etapa de lavagem tornou o controle da reação mais complexo e possibilitou a formação de espécies de alumínio e silício fluoradas, além de espécies EFAI e EFSi. Essas, ao contrário do que é encontrado na literatura, não afetaram significativamente a cristalinidade dos materiais e não impediram que atividade dos materiais aumentasse significativamente em relação à zeólita Y de partida. Como também foi discutido nesse trabalho, a presença de diferentes espécies no catalisador contribui para aumentar a incerteza de sua natureza, de sua funcionalidade na catálise e, conseqüentemente, da quantidade de sítios potencialmente ativos para as reações.

REFERÊNCIAS

1. Figueiredo, J. L.; Ribeiro, R. F.; *Catálise Heterogénea*, Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 1989.
2. Giannetto, G.; *Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales*, Editorial Innovación Tecnológica: Caracas, 1990.
3. Luna, J. F *Quim. Nova* **2001**, *24*, 885.
4. Macedo, J. L. de; *Tese de Doutorado*, Universidade de Brasília, Brasil, 2007.
5. Dias, S. C. L.; *Tese de Doutorado*, University of Florida, United States, 1997.
6. Ciola, R.; *Fundamentos da Catálise*, Moderna: Ed. da Universidade de São Paulo: São Paulo, 1981.
7. Braga, A. A. C.; Morgon, N. H. *Quim. Nova* **2007**, *30*, 178.
8. IUPAC: commission on colloid and surface chemistry including catalysis. *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1739.
9. Zdravkov, B. D.; Cermák, J. J.; Sefara, M.; Janku, J. *Cent. Eur. J. Chem.* **2007**, *5*, 385.
10. Gates, B. C., *Catalytic Chemistry*. Nova York: John Wiley & Sons, 1992.
11. Baerlocher, C.; Meier, W. M.; Olson, D. H.; *Atlas of Zeolite Framework Types*. 5th ed., Elsevier: New York, 2001.
12. Corma, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 559.
13. McCusker, L. B.; Liebau, F.; Engelhardt, G. *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 381.
14. <http://www.iza-online.org/>, acessado em 3 de janeiro de 2010.
15. Nassar, E. J.; Serra, O. A. *Quim. Nova* **1998**, *2*, 121.
16. Macedo, J. L. de; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de Brasília, Brasil, 2003.
17. Kaduk, J. A.; Faber, J. *The Rigaku Journal* **1995**, *2*, 14.
18. Nery, J. G.; Mascarenhas, Y. P.; Bonagamba, T. J.; Mello, N. C. *Zeolites* **1997**, *18*, 44.
19. Nery, J. G.; Giotto, M. V.; Mascarenhas, Y. P.; Cardoso, D.; Zotin, F. M. Z.; Aguiar, E. F. S. *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *41*, 281.
20. Fraissard, J., *et al. Colloids and Surfaces A: Physicochem.* **2003**, *220*, 83.

21. Sano, T.; Yamashita, N.; Iwami, Y.; Takeda, K.; Kawakami, Y. *Zeolites* **1996**, *16*, 258.
22. Lutz, W.; Rüscher, C. H.; Heidemann, D. *Microporous Mesoporous Mater.* **2002**, *55*, 193.
23. Boréave, A.; Auroux, A.; Guimon, C. *Microporous Mater.* **1997**, *11*, 275.
24. Kao, H.-M.; Chen, Y.-C.; Ting, C.-C.; Chen, P. T.; Jiang, J.-C. *Catal. Today* **2004**, *97*, 13.
25. Triantafillidis, C. S.; Vlessidis, A. G.; Nalbandian, L.; Evmiridis, N. P. *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *47*, 369.
26. Niwa, M.; Suzuki, K.; Isamoto, K.; Katada, N. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 264.
27. Lutz, W. *et al.* *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, *104*, 171.
28. Maache, M.; Janin, A.; Lavalley, J. C.; Joly, J. F. *Zeolites* **1993**, *13*, 419.
29. Apellian, M. R.; Fung, A. S.; Kennedy, G. J.; Degnan, T. F. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16577.
30. Zaiku, X.; Chen, Q.; Zhang, C.; Bao, J.; Cao, Y. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 2853.
31. Triantafillidis, C. S.; Vlessidis, A. G.; Evmiridis, N. P. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 307.
32. Müller, M.; Harvey, G.; Prins, R. *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *34*, 135.
33. Garralón, G.; Fornés, V.; Corma, A. *Zeolites* **1988**, *8*, 268.
34. Pál-Borbély, G.; Beyer, H. K.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 5544.
35. Pál-Borbély, G.; Beyer, H. K.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 2145.
36. Karge, H. G.; Anderson, P. A.; Weitkamp, J. *Molecular Sieves, Science and Technology: Post-Synthesis Modification I*, v. 3, Springer: Berlin, 2002.
37. Pires, J.; Carvalho, A.; Pinto, M.; Rocha, J. *J. Porous Mater.* **2006**, *13*, 107.
38. Kao, H.-M.; Chen, Y.-C. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 3367.
39. Cherif, L.; El-Berrichi, F. Z.; Bengueddach, A.; Tougne, P.; Fraissard, J. *Colloids Surf. A* **2003**, *220*, 83.
40. Macedo, J. L. de; Dias, S. C. L.; Dias, J. A. *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *72*, 119.
41. Rosenbach Jr., N.; Mota, C. J. A. *Appl. Catal. A* **2008**, *336*, 54.
42. Xu, B.; Bordiga, S.; Prins, R.; Bokhoven, J. A. van *Appl. Catal., A* **2007**, *333*, 245.
43. Lonyi, F.; Lunsford, J. H. *J. Catal.* **1992**, *136*, 566.

44. Stockenhuber, M.; Lercher, J. A. *Microporous Mater.* **1995**, *3*, 457.
45. Li, S. *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11161.
46. Koltunov, K. Y.; Sobolev, V. I. *Appl. Catal. A* **2008**, *336*, 29.
47. Dias, S. C. L.; Macedo, J. L. de; Dias, J. A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 5574.
48. Ghesti, F. G.; Macedo, J. L. de; Parente, V. C. I.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L. *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, *100*, 27.
49. Lercher, J. A.; Gründling, C.; Eder-Mirth, G. *Catal. Today* **1996**, *27*, 353.
50. Thibault-Starzyk, F. *et al.* *J. Catal.* **2009**, *264*, 11.
51. Corma, A.; Fornés, V.; Forni, L.; Márquez, F.; Martínez-Triguero, J.; Moscotti, D.; *J. Catal.* **1998**, *179*, 451.
52. Peng, L.; Grey, C. P. *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *116*, 277.
53. Zscherpel, D.; Brunner, E.; Koch, M.; Pfeifer, H. *Microporous Mater.* **1995**, *4*, 141.
54. Rakic, V.; Dondur, V. T.; Hercigonja, R. V. *Thermochim. Acta* **2001**, *379*, 77.
55. Montanari, T.; Bevilacqua, M.; Busca, G. *Appl. Catal. A* **2006**, *307*, 21.
56. Zhu, J.; Trefiak, N.; Woo, T.; Huang, Y. *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *114*, 474.
57. Jaumain, D.; Su, B.-L. *Catal. Today* **2002**, *73*, 187.
58. Sachsenröder, H.; Brunner, E.; Koch, M.; Pfeifer, H.; Staudte, B. *Microporous Mater.* **1996**, *6*, 341.
59. Lercher, J.; Jentys, A. In *Introduction to Zeolite Science and Practice*; Cejka, J.; Bekkum, H. van; Corma, A.; Schüth, F., eds; Elsevier: Hungary, 3rd ed., 2007, ch. 13.
60. López-Fonseca R.; Gutiérrez-Ortiz J. I.; Aranzabal A.; González-Velasco J. R.; *Appl. Catal. B* **2003**, *41*, 31.
61. Delahay, G.; Coq, B. In *Zeolites for Cleaner Technologies*; Guisnet, M.; Gilson, J.P., vol. 3, Imperial College Press: Cambridge, 2002, ch. 16.
62. George, A. R.; Freeman, C. M.; Catlow, C. R. A. *Zeolites* **1996**, *17*, 466.
63. Navalon, S.; Alvaro, M.; Garcia, H. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *166*, 553.
64. Nesterenko, N. S. *et al.* *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *71*, 157.
65. Engelhardt, G.; Michel, D.; *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*, 1st ed., John Wiley & Sons: New York, 1987.
66. Drago, R. S.; *Applications of Electrostatic-Covalent Models in Chemistry*, 1^a ed., Surfside Scientific Publishers: Gainesville, 1994.

67. Nery, J. G.; Mascarenhas, Y. P.; Bonagamba, T. J.; Mello, N. C.; Souza-Aguiar, E. F. *Zeolites* **1997**, *18*, 44.
68. Miessner, H.; Kosslick, H.; Lohse, U.; Parlitz, B.; Tuan, V.-A. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 9741.
69. Liu, X. In *Zeolite Characterization and Catalysis: a tutorial*; Chester, A. W.; Derouane, E. G.; Springer: New York, 2009, ch. 5.
70. Barros, I. C. L.; *Tese de Doutorado*, Universidade de Brasília, Brasil, 2007.
71. Hartmeyer, G.; Marichal, C.; Lebeau, B.; Caullet, P.; Hernandez, J. *J. Phys. Chem.* **2007**, *111*, 6634.
72. Barabash, R. M.; Zaitsev, V. N.; Kovalchuk, T. V.; Sfihi, H.; Fraissard, J. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4497.
73. Malicki, N.; Mali, G.; Quoineaud, A.-A.; Bourges, P.; Simon, L. J.; Thibault-Starzyk, F.; Fernandez, C. *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *129*, 100.
74. Drago, R. S.; Dias, S. C.; Torrealba, M.; Lima, L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4444.
75. Chronister, C. W.; Drago, R. S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 793.
76. Oumi, Y.; Takahashi, J.; Takeshima, K.; Jon, H.; Sano, T. *J. Porous Mater.* **2007**, *14*, 19.
77. Barrie, P. J.; Klinowski, J. *Studies in Surface Science and Catalysis: recent advances in zeolite science*, vol. 52, Elsevier: Cambridge, 1989.
78. Ribeiro, F. R.; Alvarez, F.; Henriques, C.; Lemos, F.; Lopes, J. M.; Ribeiro, M. F. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, *96*, 245.
79. Morin, S.; Ayrault, P.; Gnep, N. S.; Guisnet, M.; *Appl. Catal. A*, **1998**, *166*, 281.
80. Kuehne, M. A.; Babitz, S. M.; Kung, H. H.; Miller, J. T.; *Appl. Catal. A*, **1998**, *166*, 293.

ANEXOS

A. Isotermas de Adsorção da 2,6-di-terc-butilpiridina

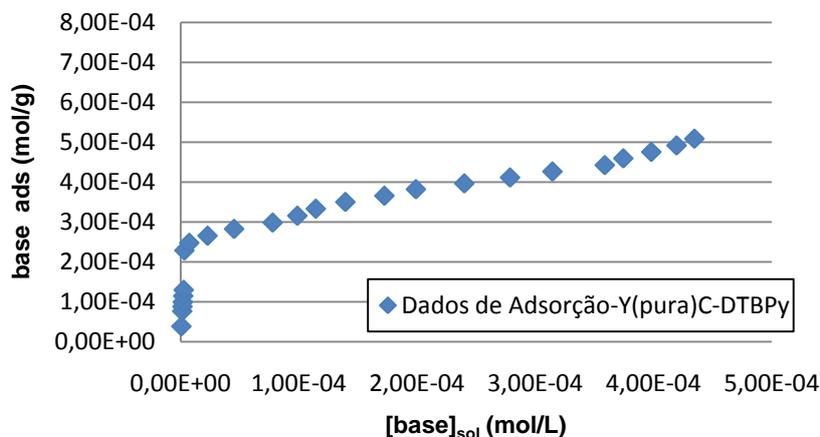


Figura A-1: Isotermas de adsorção de 2,6-di-terc-butilpiridina *versus* a concentração dessa base em solução para a zeólita Y(pura)C.

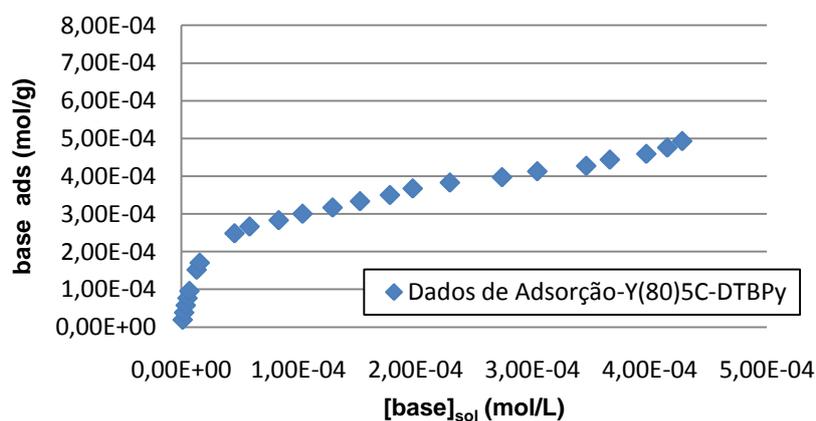


Figura A-2: Isotermas de adsorção de 2,6-di-terc-butilpiridina *versus* a concentração dessa base em solução para a zeólita Y(80)5C.

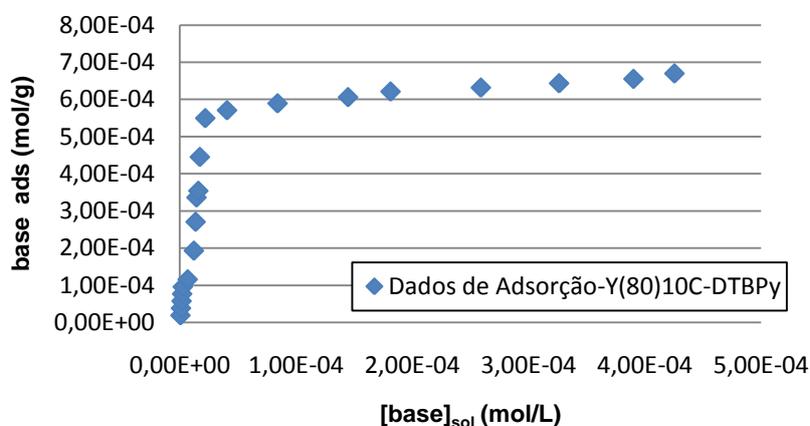


Figura A-3: Isotermas de adsorção de 2,6-di-terc-butilpiridina *versus* a concentração dessa base em solução para a zeólita Y(80)10C.

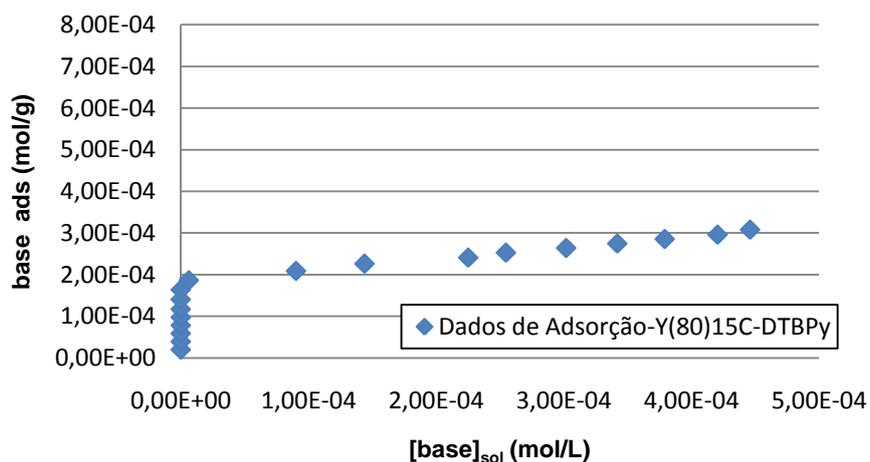


Figura A-4: Isotermas de adsorção de 2,6-di-terc-butilpiridina *versus* a concentração dessa base em solução para a zeólita Y(80)15C.

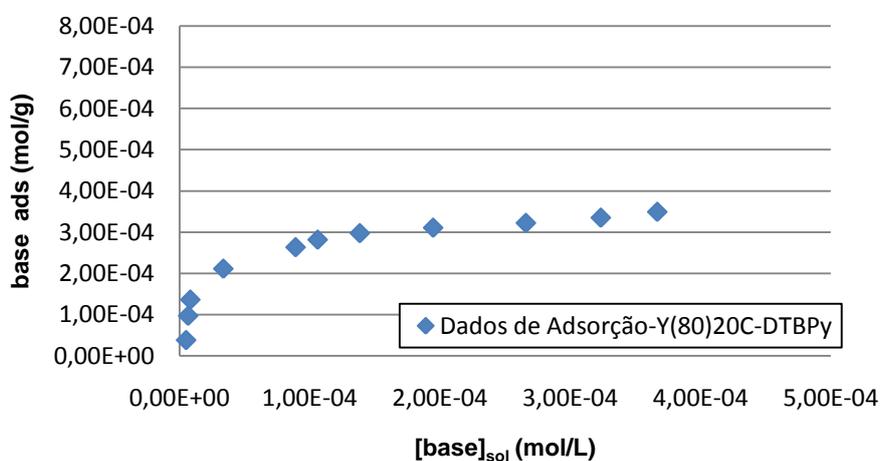


Figura A-5: Isotermas de adsorção de 2,6-di-terc-butilpiridina *versus* a concentração dessa base em solução para a zeólita Y(80)20C.

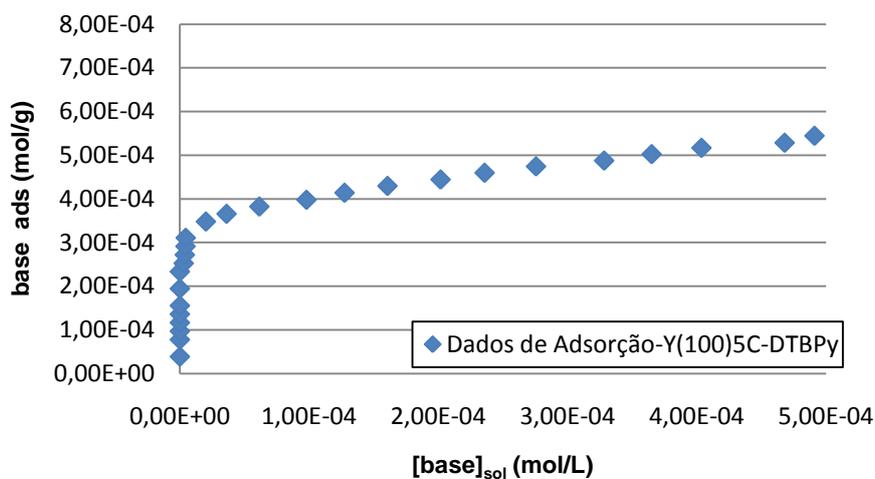


Figura A-6: Isotermas de adsorção de 2,6-di-terc-butilpiridina *versus* a concentração dessa base em solução para a zeólita Y(100)5C.

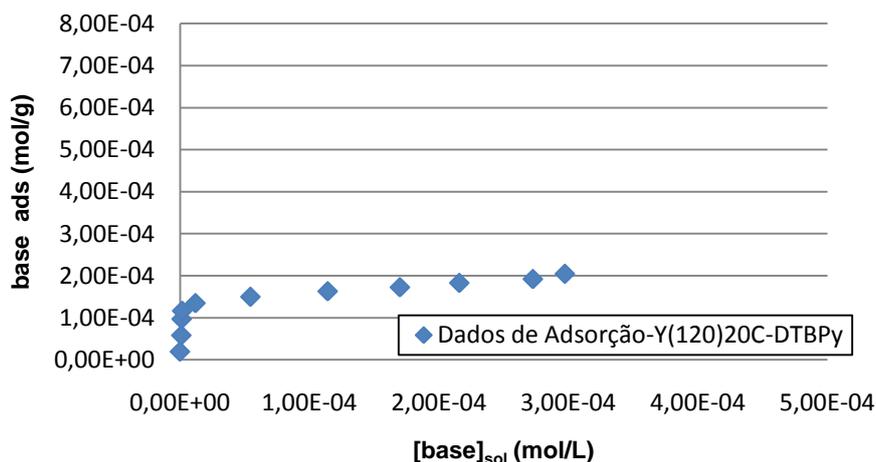


Figura A-13: Isotermas de adsorção de 2,6-di-terc-butilpiridina *versus* a concentração dessa base em solução para a zeólita Y(120)20C.

B. Calores de Adsorção da 2,6-di-terc-butilpiridina

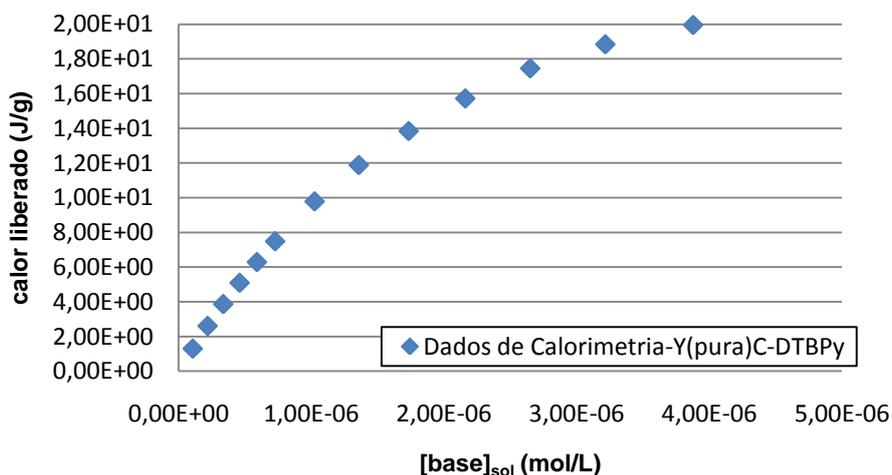


Figura B-1: Calor de Adsorção de 2,6-di-terc-butilpiridina *versus* a concentração dessas bases em solução para a zeólita Y de partida.

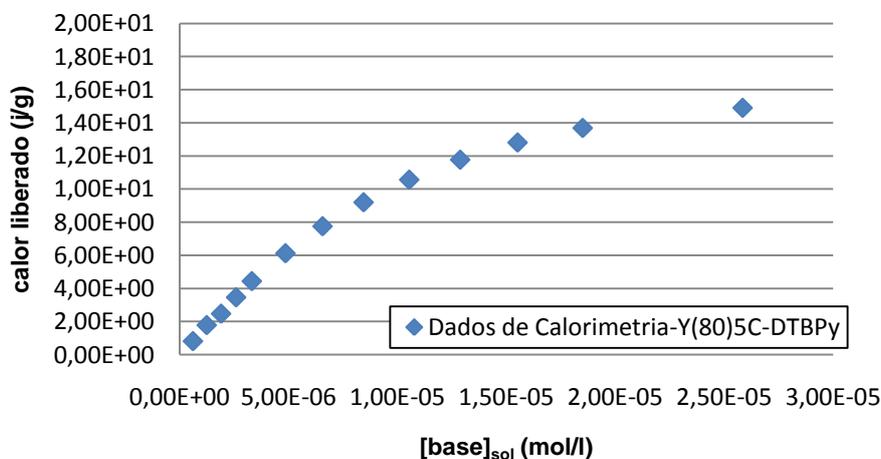


Figura B-2: Calor de Adsorção de 2,6-di-terc-butilpiridina *versus* a concentração dessas bases em solução para a zeólita Y(80)5C.

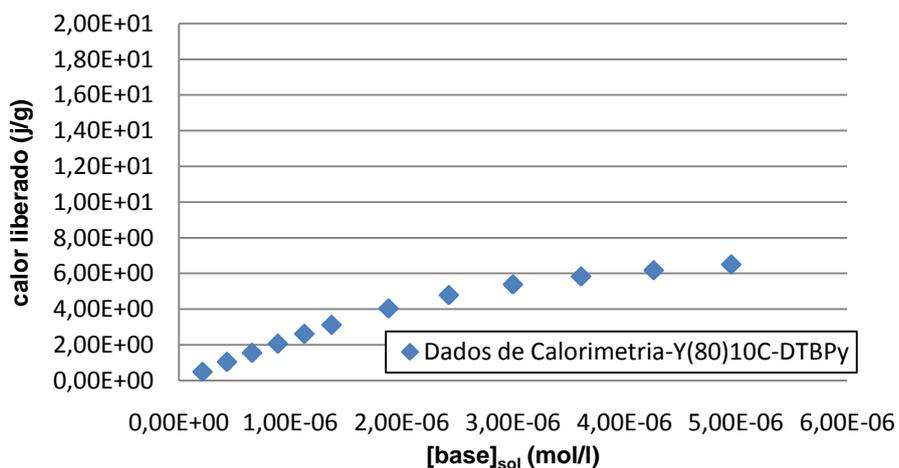


Figura B-3: Calor de Adsorção de 2,6-di-terc-butilpiridina *versus* a concentração dessas bases em solução para a zeólita Y(80)10C.

C. Valores de Energia Interna (ΔG) e de Entropia (ΔS) obtidos para as zeólitas pura e desaluminizadas após titulação em ciclohexano com moléculas-prova

O cálculo da energia livre (ΔG) e da entropia (ΔS) de cada titulação foi feito de acordo com as equações abaixo e os valores encontrados estão descritos na Tabela C-1.

$$\Delta G = -\log(K)$$

$$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S$$

Os valores da constante de equilíbrio, “K”, e da entalpia, ΔH , são aqueles advindos dos cálculos Cal-Ad.

Tabela C-1: Dados de energia interna (ΔG) e de entropia (ΔS) obtidos após titulação em ciclohexano das três bases com as zeólitas pura e desaluminizadas.

Amostra	Parâmetros (ΔG e ΔS)			
	$-\Delta G_1$ (kJ/mol)	$-\Delta S_1$ (J/K.mol)	$-\Delta G_2$ (kJ/mol)	$-\Delta S_2$ (J/K.mol)
Y_puraC-Py-L	46,1	303	28,2	206
Y(80)5C-Py-L	48,7	290	25,7	179
Y(80)10C-Py-L	35,2	253	26,0	10
Y(80)15C-Py-L	43,2	299	30,8	34
Y(80)20C-Py-L	44,7	82	28,5	17
Y(100)5C-Py-L	43,7	254	27,3	163
Y(100)10C-Py-L	49,8	291	25,3	197
Y(100)15C-Py-L	35,3	261	27,6	38
Y(100)20C-Py-L	51,0	299	26,9	197
Y(120)5C-Py-L	39,5	251	25,4	103
Y(120)10C-Py-L	39,4	174	26,0	37
Y(120)15C-Py-L	33,1	195	23,3	92
Y(120)20C-Py-L	30,1	202	20,8	22
Y_puraC-Lut-L	46,0	298	28,0	141
Y(80)5C-Lut-L	46,5	152	24,6	70
Y(80)10C-Lut-L	46,5	150	25,9	53
Y(80)15C-Lut-L	46,7	248	22,7	86
Y(80)20C-Lut-L	46,7	167	35,3	46
Y(100)5C-Lut-L	46,5	214	23,4	118
Y(100)10C-Lut-L	45,6	163	24,2	77
Y(100)15C-Lut-L	46,5	202	24,4	101
Y(100)20C-Lut-L	45,4	214	20,5	106
Y(120)5C-Lut-L	46,4	306	23,8	156
Y(120)10C-Lut-L	46,7	198	24,3	97
Y(120)15C-Lut-L	48,7	215	26,0	56
Y(120)20C-Lut-L	45,3	153	5,9	67
Y_puraC-DTBPY-L	30,4	239	-	-
Y(80)5C-DTBPY-L	26,8	142	-	-
Y(80)10C-DTBPY-L	27,8	53	-	-