



**Universidade de Brasília**  
Instituto de Química



**UnB**

Instituto de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química

Tese de Doutorado

**Zeólita \*BEA modificada com  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  e HPW/HSiW  
como catalisador para a reação de desidratação de etanol**

Laís de Sousa Barbosa  
(Aluna)

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

Brasília, DF  
2021



**Universidade de Brasília**  
Instituto de Química



**UnB**

Instituto de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química

Tese de Doutorado

**Zeólita \*BEA modificada com  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  e HPW/HSiW  
como catalisador para a reação de desidratação de etanol**

Laís de Sousa Barbosa  
(Aluna)

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

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

Brasília, DF  
2021

## Agradecimentos

- A minha orientadora Sílvia Cláudia Loureiro Dias por sua orientação, discussões, preocupação com a qualidade da minha formação e principalmente por sempre ter acreditado em mim. Obrigada professora! A senhora se tornou um dos meus principais exemplos na vida, eu tenho o privilégio de conviver e aprender com a senhora. Levarei sempre comigo o carinho que tenho pela senhora.
- Ao professor José Alves Dias por contribuir com as discussões deste trabalho e principalmente com minha formação acadêmica.
- Obrigada professores, Sílvia e Zeca, por terem me acolhido quando precisei.
- A todos os meus professores (desde os que me alfabetizaram aos que eu conheci na comunidade acadêmica) pela contribuição na minha formação.
- À minha madrinha Elisabete Sousa Freitas que sempre me ajudou, incentivou e se preocupou com os meus estudos. Madrinha, você é o meu maior exemplo como educadora. Sempre tive muito orgulho de ter uma madrinha doutora e quero muito ser igual a você!
- Ao meu padrinho, Sergio Roberto de Freitas, que eu tenho certeza que, de onde ele estiver, está orgulhoso de ver a sua afilhada seguindo os mesmos passos que ele.
- Ao meu primo Romão Adalberto que me serviu de exemplo e me incentivou a fazer o doutorado.
- Aos amigos de laboratório, LabCat/UnB. Todos vocês são importantes para mim! Obrigada por contribuírem tanto para a minha formação e ao mesmo tempo por compartilharem dos mesmos sentimentos doidos que é fazer uma pós-graduação. Estaremos sempre juntos e podem contar comigo para o que precisarem! (Mayara, Juliene, Anna Carolina, Mateus, Deborah, André, Maria Clara, Giovana, João, Gabriel, Pablo, Samy e Elon)
- Aos meus amigos pela força e apoio em momentos de dificuldade, em especial, à Raissa, Arsênio, Tania, Lais e minhas primas Gabriela e Mariana.
- Aos meus familiares agradeço com muito carinho, em especial meus pais (Maurício e Silvia) e minha irmã Nara por todo o apoio, incentivo e a base que sempre me proporcionaram para a vida e em especial meus estudos.
- A minha psicóloga Patrícia por me ajudar a ver como realmente sou. Obrigada por ser essa profissional!
- Agradeço a todos que me apoiaram e acreditaram na minha capacidade, proporcionando o meu crescimento não só na área acadêmica, mas como também um crescimento pessoal, em relação a maturidade e aspectos gerais da vida.
- Aos órgãos de fomento: CAPES, CNPq e FAPDF.

## RESUMO

A catálise ácida proporciona a obtenção de uma variedade de produtos químicos por meio de processos sustentáveis. A reação catalítica de desidratação do etanol é uma alternativa para a formação de etileno, produto que se enquadra nos requisitos da química fina. Neste trabalho, foi realizado o processo de desaluminização em estado sólido da zeólita \*BEA, por meio do hexafluorsilicato de amônio e em seguida os catalisadores modificados foram impregnados (25% m/m) utilizando os heteropoliácidos  $H_3PW_{12}O_{40}$  ou  $H_4SiW_{12}O_{40}$ . Ao final, os catalisadores foram aplicados na reação de desidratação do etanol, visando a obtenção de etileno e éter dietílico. O estudo da variação das condições experimentais de desaluminização indicaram que uma temperatura de 190 °C com remoção teórica de 70 mol % de Al, na presença de umidade e lavagem do catalisador com solução tampão de acetato de amônio à temperatura ambiente, produziram um catalisador com diâmetro de mesoporos maiores, permitindo uma maior difusão dos reagentes e produtos da reação através dos canais da zeólita \*BEA, além de uma maior razão Si/Al, resultando em maior hidrofobicidade deste catalisador. Medidas de FRX/EDS indicaram que 25 mol% de Al foi removido e 13 mol% de Si foi adicionado à zeólita. Para uma alta velocidade espacial horária mássica ( $WHSV = 3247 h^{-1}$ ) e temperatura reacional de 300 °C, a reação de desidratação de etanol apresentou conversão de etanol de 72% com seletividade de 64% para etileno e 8% para éter dietílico, enquanto para uma baixa  $WHSV$  ( $57 h^{-1}$ ), a conversão foi de 88% (49% de etileno e 39% de éter dietílico). A ausência de procedimento de lavagem para o catalisador desaluminizado nas condições descritas acima resultou em bloqueio dos poros, com redução da área superficial e número total de sítios ácidos, o que causou a mais baixa conversão de etanol. Os catalisadores impregnados com heteropoliácidos apresentaram melhores conversões e seletividades para etileno inicialmente (pulso 1), mas a seletividade para o éter dietílico aumentou para o pulso 50. Foi possível determinar que os sítios ácidos de Lewis podem promover a formação intermolecular preferencial do éter dietílico, enquanto os sítios de Brønsted promovem a reação intramolecular, favorecendo a produção de etileno.

**Palavras chaves:** Desaluminização, HFSA, Zeólita \*BEA, Desidratação, Etanol.

## ABSTRACT

Acid catalysis offers a variety of chemicals to be obtained through sustainable processes. The catalytic dehydration reaction of ethanol is an alternative for the formation of ethylene, a product that fits the requirements of modern chemistry. In this work, the solid state dealumination process of \*BEA zeolite was carried out, using ammonium hexafluorosilicate and then the synthesized catalysts were impregnated (25 wt.%) using the  $H_3PW_{12}O_{40}$  or  $H_4SiW_{12}O_{40}$  heteropolyacids. At the end, the catalysts were applied in the reaction of ethanol dehydration, aiming to obtain ethylene and diethyl ether. The study of the experimental conditions of dealumination indicated that a temperature of 190 °C with theoretical removal of 70 mol% of Al, in the presence of humidity and washing the catalyst with ammonium acetate buffer solution at room temperature, produced a catalyst with a diameter of larger mesopores, allowing a greater diffusion of reagents and products through the \*BEA zeolite channels, in addition to a higher Si/Al ratio, resulting in a catalyst with greater hydrophobicity. EDX/XRF measurements indicated that 25 mol% of Al was removed, and 13 mol% of Si was added to zeolite. For a high weight hourly space velocity (WHSV = 3247 h<sup>-1</sup>) and a reaction temperature of 300 °C, the ethanol dehydration reaction showed 72% of conversion of ethanol, with selectivity of 64% for ethylene and 8% for diethyl ether, while for a low WHSV (57 h<sup>-1</sup>), a conversion of 88% (49% ethylene and 39% diethyl ether) was obtained. The absence of a washing procedure for the dealuminated catalyst in the above-mentioned conditions resulted in pore blockage, with reduced surface area and total number of acidic sites, which caused the lowest conversion of ethanol. Catalysts impregnated with heteropolyacids showed initially better conversion of ethanol and selectivity for ethylene (pulse 1), but the selectivity for diethyl ether increased for pulse 50. It was possible to determine that the Lewis acid sites may promote the intermolecular formation preferentially towards diethyl ether, while Bronsted sites promote an intramolecular reaction, favoring ethylene production.

**Keywords:** Dealumination, AHFS, \*BEA Zeolite, Dehydration, Ethanol.

# Índice

Agradecimentos .....	II
RESUMO .....	III
ABSTRACT .....	IV
Lista de Abreviaturas e Siglas.....	VI
Lista de Tabelas e Esquemas.....	VII
Lista de Figuras .....	VIII
Capítulo 1. Introdução.....	1
1. Referências Bibliográficas .....	1
1.1. Breve Histórico sobre catálise .....	1
1.2. Zeólitas .....	5
1.2.1. Composição e definição: zeólitas.....	9
1.2.2. Identificação e Propriedades .....	12
1.2.3. Zeólita Beta (*BEA) .....	16
1.3. Polioxometalatos – Heteropoliácidos (HPA’s).....	19
1.4. Reação de desidratação do etanol .....	23
Capítulo 2. Objetivos .....	26
Objetivos Específicos .....	26
Capítulo 3. Metodologia Experimental .....	27
3.1. Materiais .....	27
3.2. Preparo dos Catalisadores.....	28
3.2.1. Desaluminização .....	28
3.2.2. Impregnação do Catalisador por HPA’s.....	31
3.2.3. Caracterização dos Catalisadores e Condições reacionais .....	31
Capítulo 4. Resultados e Discussões.....	36
4.1. Caracterização dos Catalisadores.....	36
4.2. Caracterização ácida dos catalisadores por adsorção gasosa de piridina.....	45
4.3. Teste Catalítico .....	47
Capítulo 5. Conclusão e Perspectivas .....	56
6. Referências.....	58
Artigo.....	62

## Lista de Abreviaturas e Siglas

ASAP – Sistema acelerado de medição de superfície e poro (*Accelerated Surface Area and Porosimetry Analyzer*)

\*BEA – Zeólita beta

BET – Brunauer - Emmet - Teller

BJH – Barrett - Joiner - Halenda

CCC – Cúbico de corpo centrado

DEE – Éter dietílico

DRX – Difração de raios X

DTG – Termogravimetria Derivada (*Derivative Thermogravimetry*)

EFAL – Espécies de alumínio fora da rede

FCC – Craqueamento catalítico Fluido

FRX/EDX – Fluorescência de raios X por energia dispersiva

FT-IR – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)

HPA's – Heteropoliácidos

HPW – Ácido 12-tungstosfórico ( $H_3PW_{12}O_{40}$ )

HSFA – Hexafluorsilicato de amônio

HPW – Ácido 12- tungstosilícico ( $H_4SiW_{12}O_{40}$ )

IMA – Associação Internacional de Mineralogia

IZA – Associação Internacional de Zeólitas (*International Zeolite Association*)

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

MAS RMN – Ressonância Magnética Nuclear com rotação no ângulo mágico

SBU – Unidades secundárias de construção (*Secondary Building Units*)

TG – Termogravimetria

WHSV – Variação de velocidade espacial mássica

## Lista de Tabelas e Esquemas

**Tabela 1.** Propriedades texturais da zeólitas desaluminizadas: área superficial específica BET ( $S_{\text{BET}}$ ), área superficial externa ( $S_{\text{EXT}}$ , obtida pelo método t-plot), área superficial microporosa ( $S_{\text{Micro}}$ , BET área externa t-plot) e área superficial mesoporosa ( $S_{\text{Meso}}$ , obtida pelo método BJH).

**Tabela 2.** Cristalinidade, dados texturais e razão Si/Al média para \*BEA amoniacal ( $\text{NH}_4\text{B}$ ), \*BEA protonada (HB) e catalisadores desaluminizados.

**Tabela 3.** Proporção de sítios ácidos de Brønsted/Lewis e  $n_{\text{py}}$ : número total de sítios ácidos

**Tabela 4.** Sítios ácidos, conversão de etanol dos catalisadores e coque formado após a reação de desidratação do etanol

**Esquema 1.** reação paralelo competitivo para a Desidratação do Etanol. Fonte: autor

**Esquema 2.** Mecanismo de desidratação catalítica de etanol formando etileno. Fonte: autor

**Esquema 3.** Mecanismo de desidratação catalítica de etanol formando éter dietílico. Fonte: autor

## Lista de Figuras

- Figura 1** Cristal da zeólita de Crönstedt – Foto retirada em mina desativada
- Figura 2.** Tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  formando base para rede estrutural da zeólita. Fonte :autor
- Figura 3.** Formação de estrutura da zeólita faujasita com seus sistemas de microporos e dimensões. Fonte: Imagem modificada<sup>1</sup>
- Figura 4.** Formação de estrutura da zeólita ZSM-5 com seus sistemas de microporos e dimensões. Fonte: Imagem modificada.<sup>1</sup>
- Figura 5** Formação de acidez em estrutura de rede zeólita com aluminossilicatos. Fonte: autor
- Figura 6.** Formação estrutural com unidade secundária formando 4 membros e anéis de 12 membros. (a) Família Beta, paralelo ao eixo **c**, (b) e (c) perpendicular ao eixo **c**. (Figura retirada da IZA)
- Figura 7.** Estruturas polimórficas A e B na direção [001]. (Figura retirada da IZA)
- Figura 8.** Estrutura polimórfica C na direção [001] (Figura retirada da IZA)
- Figura 9.** Estrutura primária de Keggin para a molécula de HPW.<sup>17</sup>
- Figura 10.** Estrutura secundária de Keggin para a molécula de HPW.<sup>17</sup>
- Figura 11.** Estrutura de Keggin com a indicação dos 4 tipos de oxigênios<sup>17</sup>
- Figura 12.** Padrões de DRX dos catalisadores desaluminizados e \*BEA protônica (HB) (a) e impregnados (b); BD70 é o mesmo que HB(190)70.H.RB
- Figura 13.** Espectros de FTIR dos catalisadores; BD70 é o mesmo que HB(190)70.U.TA
- Figura 14.** Isotermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  para os catalisadores HB e HB desaluminizadas.
- Figura 15.** Distribuição de áreas para HB e HB desaluminizadas
- Figura 16.** Espectros de MAS RMN de <sup>27</sup>Al para HB e zeólitas HB desaluminizadas.

**Figura 17.** Distribuição do ambiente de Al obtida pela integração de sinais MAS RMN  $^{27}\text{Al}$ , Td: tetraédrico, I: intermediário (tetraédrico distorcido ou pentacoordenado), Oh: octaédrico.

**Figura 18 .** Espectros de massa contínuos para a desidratação catalítica de etanol em diferentes temperaturas usando diferentes catalisadores

**Figura 19.** Conversão e seletividade de etanol em etileno e éter dietílico para zeólitas HB e HB desaluminizadas.

**Figura 20.** Conversão e seletividade de etanol em etileno e éter dietílico. para os catalisadores estudados. Temperatura: 250°C e 300 °C, Pulso 1 e 50 (WHSV = 57 h<sup>-1</sup>)

**Figura 21.** Representação porosa da zeólita \*BEA antes e depois da reação com HSFA, mostrando a formação de espécies de alumínio fora da rede (EFAL) na \*BEA/sem lavagem e a seletividade do produto dependendo de WHSV.

# Capítulo 1. Introdução

Considerando as propriedades físico-químicas dos compostos zeolíticos e sua capacidade catalítica, este trabalho apresenta como objetivo geral:

O desenvolvimento de um catalisador heterogêneo baseado em zeólita \*BEA aplicado a processos sustentáveis, como a reação de desidratação catalítica de etanol e sendo uma alternativa para a produção de olefina (etileno) e éter dietílico.

## 1. Referências Bibliográficas

### 1.1. Breve Histórico sobre catálise

O termo Catálise surgiu por volta de 1835, quando o químico sueco Jöns Jacob Berzélius propôs a existência de substâncias as quais, quando adicionadas em pequenas quantidades em uma reação, geravam transformações químicas sem serem consumidas ao final do processo analisado. Para ele, essas forças estavam ligadas “*a uma nova manifestação das afinidades eletrônicas da matéria*”, denominando-as de forças catalíticas.<sup>1,2</sup>

Na década de 1880, o químico Friedrich Wilhelm Ostwald<sup>3</sup> desenvolveu a primeira investigação entre a natureza cinética e catalítica de reações. O assunto foi discutido no trabalho “*Sudien Zur Chemischen Dynamik*” (Estudo sobre dinâmica química), com o objetivo de investigar a velocidade das reações químicas considerando medidas relevantes, como afinidade química e o fenômeno da autocatálise.<sup>4,5</sup>

Nestes estudos, as reações investigadas incluíam a presença de ácidos e bases. Uma delas, foi a reação de hidrólise de ésteres catalisadas por ácidos inorgânicos. A partir dos resultados obtidos, Ostwald pode estabelecer uma relação de proporção entre a medida de condutividade elétrica dos catalisadores ácidos e a velocidade da reação, constatando que a natureza dos ânions dos ácidos não interfere na velocidade de reação.<sup>4,6</sup>

Apesar destas observações, Ostwald considerou estas informações insuficientes para explicar o que de fato estava proporcionando essas características. Somente em 1894, através de correspondências científicas e parceria com trabalhos de Arrhenius (Teoria ácido/base), ele conseguiu interpretar adequadamente os resultados obtidos, contribuindo

para o desenvolvimento da catálise. Ambos reconheceram que a concentração do ácido interferia na velocidade e que a atividade catalítica aumentava conforme a ionização do ácido fosse maior.<sup>4</sup>

A maior contribuição de Ostwald para a área de catálise baseia-se na sistematização e definição de termos importantes, como o catalisador e catálise. Segundo o site do *The Nobel Prize*<sup>7</sup>, Ostwald revelou que “uma substância – um catalisador – pode afetar a velocidade de uma reação química, mas não é incluída em seus produtos finais”, permanecendo intacta ao final do processo. Com esta relação estabelecida, Ostwald se opõe a ideia proposta por Berzélius<sup>2</sup>, que considera a catálise um fenômeno de natureza puramente mecânica.

Em 1909, Ostwald foi laureado com o prêmio Nobel de química “em reconhecimento ao seu trabalho em catálise e por suas investigações sobre os princípios fundamentais que regem o equilíbrio químico e as taxas de reações”.<sup>7</sup>

No âmbito destas investigações, o químico Paul Sabatier junto com colaboradores, em especial Jean Baptiste Senderens, propôs um novo conceito geral para o fenômeno da catálise.<sup>8</sup>

Seu estudo começou a partir da década de 1880, após a descoberta do composto volátil tetracarbonilníquel  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  por Mond, Langer e Quincke<sup>8,9</sup>, produto obtido da reação direta de monóxido de carbono (CO) sobre o níquel (Ni) em pó. Este produto despertou o interesse para averiguar se outras moléculas gasosas e insaturadas apresentariam comportamento similar, se aplicadas nas mesmas condições de reação, com expectativas de obter produtos característicos.<sup>8</sup>

Com isso, Sabatier e Senderens<sup>10</sup> deram início a diversas pesquisas e as primeiras não corresponderam com os resultados esperados. Como por exemplo, os estudos de metais nitrados, através de tentativas de fixar óxido nítrico (NO) em metais como ferro (Fe), níquel (Ni), cobre (Cu), cobalto (Co) e a investigação da reação do níquel em etileno, que só obteve os resultados esperados tempo depois por Fischer.<sup>8</sup>

Em seu trabalho seguinte, Sabatier e Senderens, conseguiram obter etano a partir da reação de etileno e etino na presença de níquel metálico, identificando-o como um catalisador notável para a aplicação na reação de hidrogenação de hidrocarbonetos. Observaram também um comportamento catalítico semelhante para os outros metais. A partir destas pesquisas, outros experimentos foram realizados em diversas moléculas orgânicas, sendo publicado mais de 200 trabalhos sobre este tipo de hidrogenação.<sup>8</sup>

Segundo o site *The Nobel Prize*, Sabatier<sup>11</sup> desenvolveu um método para fazer com que substâncias insaturadas absorvessem hidrogênio e formassem novos compostos orgânicos. O método utiliza principalmente o níquel, mas também outros metais, como catalisador. Demonstrou em seus trabalhos a seletividade da ação catalítica e também a seletividade de catalisadores aos venenos, além de introduzir o uso de suportes e mostrar a atividade catalítica potencializada.

Com essa trajetória, em 1912, o químico Sabatier propôs que, durante o processo catalítico em uma reação, surgiriam compostos intermediários instáveis junto à superfície do catalisador aplicado. Sabatier recebeu o prêmio Nobel<sup>8,11</sup> em 1912, ao identificar um aumento da concentração de uma substância durante o processo catalítico entre a interface de uma fase líquida ou gasosa e a interface de uma fase sólida, considerando as forças da superfície responsáveis pela estabilidade do processo. Unindo estes conceitos, surge o termo chamado de adsorção química.

A catálise pode ser classificada de acordo com o seu estado físico, sua natureza química ou os tipos de reações que os catalisadores atuam. A partir deste raciocínio, criou-se uma subclasse com os seguintes termos: catálise homogênea, heterogênea e enzimática (biocatálise).<sup>12-15</sup>

No primeiro processo, o catalisador e os reagentes estão dispersos numa única fase, proporcionando uma melhor interação entre eles e um bom rendimento de reação. Geralmente é um processo seletivo, para a obtenção do produto desejado, e apresenta alta atividade catalítica devido, em princípio, ao fato que as moléculas presentes no catalisador são acessíveis aos reagentes. Porém, o uso deste tipo de catálise torna-se restrito algumas vezes à aplicação industrial, devido às desvantagens que o processo possui, como por exemplo, a necessidade de utilizar uma maior concentração de catalisador, sem ser possível regenerá-lo ao final do processo (tornando o procedimento economicamente mais dispendioso) e a necessidade de utilização de solventes gerando a formação de subprodutos não desejados. Além destas questões, a separação entre o catalisador e o produto final do processo é muito mais complicada, exigindo mais passos a serem realizados, como primeiro a separação de fases e depois a destilação da fase orgânica.<sup>12-16</sup>

Na catálise enzimática (biocatálise), processo altamente seletivo, as enzimas são proteínas que se comportam como catalisadores em reações nos organismos vivos e que sustentam as atividades vitais destes. Um exemplo é a reação da hidrólise de uréia, onde a enzima urease produz a formação de amônia e dióxido de carbono.<sup>13,14,17</sup>

Já na catálise heterogênea, o catalisador e os reagentes estão em fases diferentes, ocorrendo as interações por meio da interface estabelecida entre fase líquida/gasosa com a fase sólida. Proporcionando ao término da reação, a separação do catalisador da substância final e possibilitando a viabilidade do processo. Devido a estas características, essa subclasse da catálise vêm se tornando importante aos olhos da indústria química, visando um grande impacto econômico e ambiental.<sup>14,17</sup>

As vantagens da utilização destes catalisadores são: suportam grandes condições de operação, pois são mais resistentes a temperaturas elevadas, a realização da reação catalisada sem a presença de solventes, o procedimento de separação entre catalisador e produto é economicamente viável e a regeneração do catalisador também, possibilitando a reutilização, além de apresentar um bom rendimento do produto desejado e com alta pureza.<sup>13,15,17</sup>

Os catalisadores heterogêneos podem apresentar grande área superficial e são classificados em uniformes, quando toda a massa do material atua como catalisador e multifásicos, com grande área superficial servindo como suporte para outro catalisador ativo que será depositado nele.<sup>13,15,17</sup>

Na classe desses catalisadores, surgem as zeólitas<sup>18-22</sup>, que constituem em um grupo de minerais que apresentam porosidade e seus sítios ativos se encontram principalmente na superfície interna (poros e cavidades) da sua estrutura. Podem ser encontrados na natureza ou sintetizados.

Segundo os autores Millini e Bellussi<sup>20</sup>:

“nas últimas décadas, a introdução de catalisadores zeolíticos tem permitido uma diminuição progressiva de sistemas catalíticos homogêneos à base de ácidos minerais e cloro-derivados, trazendo relevantes benefícios econômicos e ambientais decorrentes de melhorias substanciais no rendimento e seletividade dos processos, na qualidade dos produtos, e a eficiência energética.”<sup>20</sup>

## 1.2. Zeólitas

Em 1756, o químico e mineralogista sueco Alex Fredrik Crönstedt<sup>23</sup> descreveu as propriedades particulares observadas em um novo mineral (Figura 1) encontrado em uma mina de cobre em Svappavari na Lapônia, Suécia.<sup>1,19-23</sup>

Crönstedt relatou que ao aquecer o mineral este parecia “ferver”, característica nunca observada em um composto deste tipo. Assim, foi descoberta uma nova subclasse dos óxidos minerais, denominada como zeólitas (do termo grego *zeo* = *ferver* e *lithos* = *pedra*, ou seja, pedra que ferve). O mineral encontrado por ele foi a *Stilbita*, um silicato proveniente de veios de rochas vulcânicas ou depósitos sedimentares<sup>21,23</sup>.



**Figura 1.** Cristal da zeólita de Crönstedt – foto retirada em mina desativada.<sup>23</sup>

No século 19, pesquisadores começaram a relatar novas descobertas de minerais ocorrentes na natureza com as mesmas propriedades que caracterizavam as zeólitas. Em 1857, Damour alegou que cristais de diferentes zeólitas naturais (como faujasita, chabazita e entre outros) ao serem aquecidos desorviam água, sem indicar alteração aparente na transparência e morfologia do mineral.<sup>20-22</sup>

Friedel (1896) estudou detalhadamente a desidratação reversível da analcima e como resultado, notou que as moléculas de água eram simplesmente incluídas (processo de sorção – termo utilizado posteriormente) e não ligadas quimicamente ao cristal. Relatou que, após estarem desidratadas, os compostos eram capazes de adsorver moléculas gasosas de amônia, dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio, álcool, clorofórmio e benzeno.<sup>19,21,24</sup>

Em 1925, Weigel e Steinhoff observaram que o comportamento de adsorção da chabazita desidratada poderia adsorver facilmente metanol, etanol, ácido fórmico e reverter a adsorção de água na estrutura, porém para outros compostos como éter dietílico, acetona e benzeno, este procedimento não era possível.<sup>19-21,24</sup>

Sendo assim, uma das propriedades fundamentais relatadas e relacionadas às zeólitas seria a adsorção seletiva de compostos químicos, propriedade estudada mais detalhadamente por McBain (1932), resultando na proposta do termo Peneira Molecular.<sup>19-21,24</sup>

Corroborando com o conceito de peneira molecular, o trabalho de Barrer e Ibbitson teve o objetivo de analisar o equilíbrio de sorção de sistemas formados entre hidrocarbonetos (polar e apolar) e zeólitas.<sup>1,19-21,24</sup>

Com base neste estudo, eles puderam classificar as zeólitas em três tipos: estruturas com redes tridimensionais “robustas” (chabazita e analcima), estrutura com rede laminar (heulandita) e estrutura com rede fibrosa (natrolita e escolecita). Como resultado, observou-se que as estruturas com redes tridimensionais foram as únicas que mantiveram moléculas apolares retidas, isto devido ao tipo da estrutura apresentar canais com interseção adequadas. Todos os três tipos de estruturas retiveram moléculas polares pequenas, porém, as de características do tipo laminar e fibrosa apresentaram mudanças de rede nas estruturas finais dos produtos que saem das zeólitas, agindo como peneiras moleculares.<sup>1,20,24</sup>

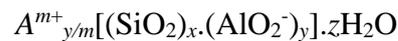
Um período importante para a história das zeólitas ocorreu em 1930, quando os estudos relacionados a este tipo de mineral tiveram um impulso devido a primeira caracterização experimental das estruturas cristalinas de algumas zeólitas (analcima, por Taylor e natrolita, davynita-cancrinita e sodalita por Pauling) por meio de análises de difração de raios X. Com isso, as principais características desta classe puderam ser definidas<sup>1,20,24</sup>:

- Estrutura tridimensional construída a partir do compartilhamento de tetraedros formados por moléculas de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4^-$ ;
- Identificação de canais e cavidades regulares (microporos) com dimensões que variam de uma zeólita para a outra. (faixa ~ 3-12 Å);

- A estrutura apresenta carga negativa, devido à presença do  $\text{AlO}_4^-$  tetraédrico, com a carga compensada por cátions alcalinos e/ou alcalinos terrosos localizados nos microporos; estes cátions possuem ligações fracas com a estrutura, facilitando a possível troca catiônica;

- Presença de moléculas de água na estrutura dos microporos, que podem ser reversivelmente desorvidas após tratamento térmico adequado;

- Composição química geral<sup>1,24</sup>:



Onde:

A: corresponde o cátion de carga  $m$ ,

$(x + y)$ : número de tetraedros por unidade de cela cristalográfica,

$(x/y)$ : Razão  $\text{Si}/\text{Al}$ .

A partir destas características, Hey descreveu a primeira versão de definição generalizada para este tipo de mineral, levando em consideração a falta de esclarecimento em algumas questões apresentadas em sua pesquisa. Somente em 1963, Smith propôs a primeira definição geral para o termo zeólitas como sendo<sup>1,20,24</sup>:

“aluminossilicatos com uma estrutura de rede (*framework*) envolvendo cavidades ocupadas por íons de grande volume (*by large ions*) e moléculas de água, ambos com grande liberdade de movimento permitindo uma troca iônica e reação de desidratação reversível.”<sup>20</sup>

Com o surgimento de novos compostos característicos, algumas discordâncias apareceram proporcionando uma redefinição da classificação de uma zeólita pelo comitê da Associação Internacional de Mineralogia (IMA)<sup>20</sup>:

“Substância cristalina com uma estrutura caracterizada em uma estrutura de rede (*framework*) formada por tetraedros interligados, no qual, cada um consiste em 4 átomos de oxigênio circundando um cátion. Esta estrutura de rede contém cavidades abertas em formas de canais e cavidades. Estes estão geralmente ocupados por moléculas de água e cátions fora de rede (*extra-framework*) que são comumente

trocados. Os canais são largos o suficiente para permitir a passagem de espécies químicas desejadas. Na fase hidratada, a desidratação ocorre geralmente a temperatura abaixo de 400 °C e amplamente reversível. A estrutura pode ser interrompida por grupos (OH e F), estes ocupam o ápice dos tetraedros que não são compartilhados com tetraedros adjacentes.<sup>20</sup>

As zeólitas naturais, de grande interesse para a área de catálise, em geral possuem impurezas indesejadas na sua fase, a composição química pode variar de um depósito para o outro (ou até dentro de um extrato no mesmo depósito) e um fato importante a ser considerado é que a natureza não irá otimizar as propriedades para a aplicação catalítica dos materiais. Sendo assim, a partir de 1948 a 1955 houve um avanço significativo no desenvolvimento de zeólitas sintéticas (inspirados pelo trabalho pioneiro de Barres e Milton). A partir destes, as zeólitas (materiais porosos) passaram a ter um papel mais visado para a catálise.<sup>1,20,21,24</sup>

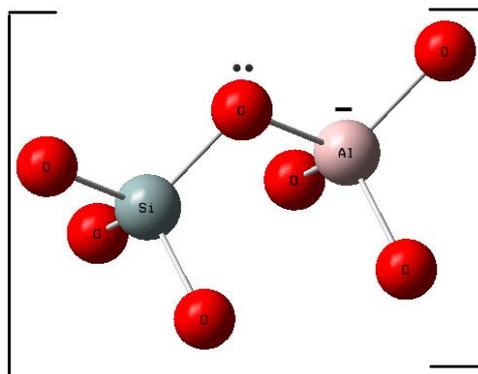
Um marco para as zeólitas sintéticas foi a realização da síntese das zeólitas X e Y a partir da faujasita (zeólita natural) em escala industrial para o FCC<sup>24</sup> (craqueamento catalítico fluído) de destilados de petróleo em 1962. Este tipo de catalisador zeolítico sintético, além de ser mais ativo comparado aos catalisadores amorfos baseados em sílica–alumina, também gerou um aumento significativo no rendimento da gasolina, produto valioso obtido a partir do FCC de combustíveis fósseis e biomassa.<sup>1,24</sup>

A relação econômica entre a indústria e a catálise proporcionou um desenvolvimento extremamente relevante para processos relacionados ao refino de petróleo e petroquímica em geral.<sup>1,25</sup> Estima-se que o rendimento obtido em decorrência do aprimoramento desta técnica baseada em catalisadores sintéticos, resulta em ganho na ordem de bilhões de dólares americanos por ano.<sup>1</sup>

Além do impacto econômico que os catalisadores zeolíticos causam, o impacto ambiental apresenta importante relevância em questões mundiais. Novas aplicações vem sendo desenvolvidas constantemente, com o objetivo de obter processos sustentáveis (matéria prima renovável/evitar reagentes tóxicos), principalmente na área de produção de intermediários orgânicos (evitar a formação de organoclorados) e química fina.<sup>1,19,22,24</sup>

### 1.2.1. Composição e definição: zeólitas

A partir das características pré-definidas do grupo das zeólitas, sabe-se que a unidade de composição elementar (Figura 2) é composta pelo compartilhamento de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  ( $\text{TO}_4$  – onde T = Si e/ou Al), formando os aluminossilicatos. Os tetraedros adjacentes são interligados pelos seus vértices por meio de átomos de oxigênios em comum, formando moléculas inorgânicas com estruturas tridimensionais distintas.<sup>1,20,21,24,26,27</sup>



**Figura 22.** Tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4^-$  formando base para rede estrutural. Fonte :autor

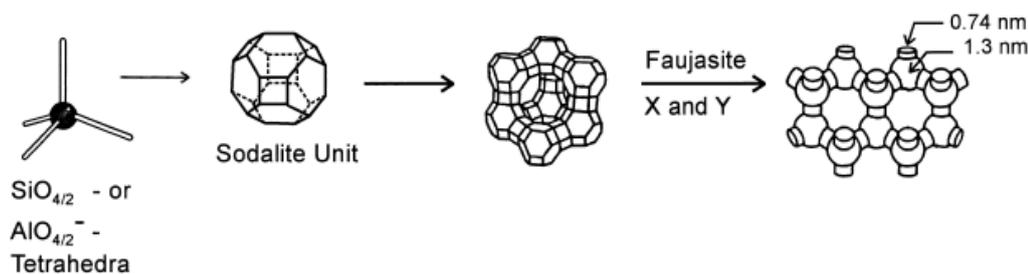
Devido a este princípio de construção, a fórmula correspondente ao tetraedro será apresentada com  $\text{SiO}_2$  e  $\text{AlO}_2^-$ . A carga negativa da estrutura estará presente em cada tetraedro que tiver um alumínio em seu centro. Pela Regra de Lowenstein, têm-se também, a garantia de que não deverá ocorrer a formação de tetraedros adjacentes apresentando alumínio em coordenação tetraédrica; portanto ligações do tipo  $\text{Al-O-Al}$  ou a razão  $\text{Si/Al} = 1$  não seriam esperadas devido à repulsão gerada pela carga negativa do alumínio.<sup>1,20,21,24,27</sup>

Seguindo este arranjo, a estrutura de rede (*framework*) da zeólita apresenta a formação porosa constituída de canais e a interseção destes formam as cavidades (dimensões ~ 0,2 a 1 nm). Dentro destes poros estão presentes moléculas de água e cátions de compensação (carga positiva para contrabalancear a negativa – rearranjo eletrônico).<sup>1,20,24,26,27</sup>

Através das possibilidades de combinação de rearranjos entre as unidades elementares de uma zeólita, destacam-se importantes unidades secundárias (SBU – *Secondary Building Units*) e a partir delas ganha-se um amplo campo para o desenvolvimento de novos aluminossilicatos. (Figuras 3 e 4) Em geral, as unidades de construção baseiam-se na combinação de uma mesma SBU, porém, existem alguns casos em que os esqueletos da estrutura derivam da interação entre SBU's diferentes.<sup>21,24,26,27</sup>

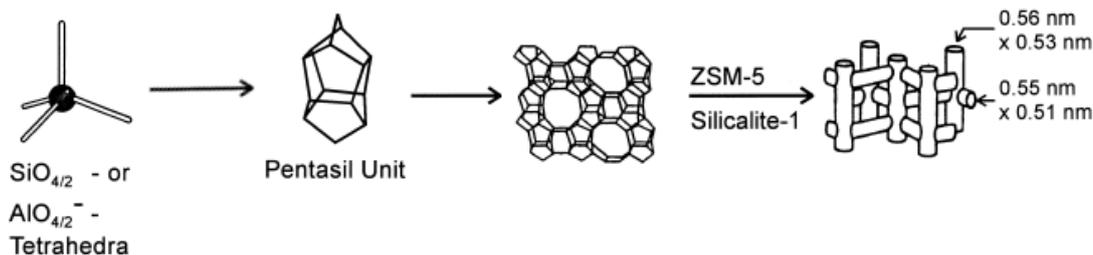
Se 24 tetraedros forem interligados, obtêm-se a formação de uma unidade secundária, com geometria representada por um cubo-octaédrico, identificada como Sodalita (cavidade- $\beta$ ). Um exemplo de estrutura derivada desta unidade é a faujasita (zeólita X e Y), onde a construção da estrutura ocorre conectando-se as unidades de sodalita através de suas faces hexagonais, sendo a razão Si/Al para a zeólita X igual a  $1 \leq \text{Si/Al} \leq 1,5$  e para a zeólita Y  $\text{Si/Al} > 1,5$ .<sup>1,24,26</sup>

A zeólita Y, como dito anteriormente, tem um valor representativo para o campo da catálise. Seu sistema de poros é relativamente grande e consiste em cavidades esféricas podendo ser caracterizadas como super-cavidades, possuindo diâmetro de poro no valor de 1,3 nm. Estas super-cavidades estão conectadas, através de uma coordenação tetraédrica, com outras quatro cavidades de diâmetro de 0,73 nm. Ao final, a estrutura da zeólita Y apresenta em sua composição um sistema de poros de anéis de 12 membros com estrutura tridimensional.<sup>1,24,27</sup>



**Figura 3.** Formação de estrutura da zeólita faujasita com seus sistemas de microporos e dimensões.  
Fonte: Imagem modificada<sup>1</sup>

Outra unidade secundária comum entre algumas zeólitas é a pentasil. Ela é constituída de um sistema com interseção entre os poros formados por anéis de 10 membros, sendo um canal reto e o outro senoidal. Um exemplo de zeólita com esta unidade de construção é a ZSM-5, que também possui um destaque relevante para aplicação catalítica. Utilizada a nível industrial nas sínteses de etilbenzeno, isomerização de xilenos e muitas vezes também utilizada como protótipo para desenvolvimento de catalisadores seletivos (aplicação na *Shape – Catalysts*).<sup>1,24,27</sup>



**Figura 4.** Formação de estrutura da zeólita ZSM-5 com seus sistemas de microporos e dimensões. Fonte: Imagem modificada.<sup>1</sup>

Estas possibilidades combinatórias entre as unidades secundárias são responsáveis pela formação porosa, uma das principais características dos materiais zeolíticos. Por isso, segundo Weitkamp, é extremamente importante a investigação da influência da largura e dimensionalidade dos poros na seletividade da reação aplicada.<sup>1,24</sup>

Comparando as estruturas zeolíticas com outros tipos de catalisadores sólidos/suporte catalíticos, destacam-se as vantagens dos diâmetros de poros das zeólitas serem estritamente uniformes e a largura dos poros serem da ordem de dimensões moleculares, caracterizando-o como um sistema regular de poros e larguras uniformes.<sup>1,20,24,26,27</sup>

Devido a esta variedade de sistemas porosos, a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*)<sup>28</sup> criou uma classificação onde pode-se distingui-los por uma faixa de valor correspondente ao diâmetro de poro ( $d_p$ ) da estrutura.<sup>1,20,21,24</sup>

Nomeiam-se:

- Microporos:  $2,0 \text{ nm} \geq d_p$
- Mesoporos:  $2,0 \text{ nm} < d_p \leq 50,0 \text{ nm}$
- Macroporos:  $d_p > 50,0 \text{ nm}$

As zeólitas se encaixam na classificação dos microporos, já os sólidos porosos mais convencionais apresentam um  $d_p$  na faixa de 10 nm ou mais. Com isso, a faixa inferior dos mesoporos apresentava uma lacuna desconhecida. Hoje, esta faixa corresponde à família dos materiais mesoporosos M41S.<sup>1,24,26,27,29</sup>

Considerando todo o contexto histórico e as características descobertas/desenvolvidas dos materiais zeolíticos (naturais e sintéticos), desencadeou-se um debate perante a comunidade científica.<sup>20,21,24</sup>

Para os mineralogistas, as zeólitas são restritas a materiais compostos por aluminossilicatos representados pela composição:  $A^{m+}_{y/m}[(\text{SiO}_2)_x(\text{AlO}_2^-)_y] \cdot z\text{H}_2\text{O}$ .

“São aluminossilicatos cristalinos com uma estrutura formando canais regulares com diâmetro de até 1 nm. Estes canais contêm cátions (frequentemente íons Na<sup>+</sup>), que compensam a carga negativa da estrutura e são móveis, e água, que pode ser desorvida com aquecimento sem comprometer a estrutura.”<sup>1</sup>

De acordo com a outra parcela de pesquisadores, o desenvolvimento de novas sínteses de materiais microporosos, que apresentam similaridade correspondente às características das zeólitas (aluminossilicatos), permitiu que o conceito de estrutura zeolítica fosse aplicado de forma generalizada para se referir a uma nova classe de materiais. Diferenciando-os em sua composição, onde os átomos T (originalmente Si e Al) pudessem ser substituídos por Ti, Co, Ga, Va, P, etc.<sup>1,19,20,24</sup>

Portanto, Dyer<sup>1</sup> propôs o uso do termo zeótipos, tornando-o aplicável às zeólitas aluminossilicatos, materiais microporosos e peneiras moleculares, indicando que o princípio comum entre estas substâncias baseia-se nas características observadas dos microporos, estruturas com matriz regular e dimensão bem definida. Um exemplo de zeótipo são os aluminofosfato (AlPO<sub>5</sub>). Devido a estes aspectos, os zeótipos vêm ganhando espaço e visibilidade na área de aplicação catalítica, sendo constantemente discutidos em trabalhos de congressos internacionais.<sup>1,20,21,24</sup>

### 1.2.2. Identificação e Propriedades

Neste trabalho já foram citados diferentes tipos de estruturas zeolíticas e atualmente têm-se um amplo número de compostos descritos na literatura, com grande parte já patenteados. Portanto, para facilitar a identificação destas estruturas (novas e variantes) o IZA (*Structure Commission of the International Zeolite Association*)<sup>30</sup>, composto por uma comissão especializada em cristalografia, examina as propostas de estruturas zeolíticas. Após aprovação, a estrutura recebe uma identificação global composta por um código de três letras e em seguida é incluída no *Database* de estruturas zeolíticas. Exemplo: Faujasita – FAU, ZSM-5 – MFI e Beta – \* BEA.<sup>1,20,21,24</sup>

Em 1999, a comissão organizadora do IZA<sup>30</sup> aprovou um estudo que investigou a relação entre o diâmetro dos poros cristalográficos em função do número de tetraedros (TO<sub>4</sub>) que os circundavam. Como resultado, pode-se relacionar o poder catalítico de um material com o número de sistemas de poros de cada um, de modo que, quanto mais sistemas porosos a zeólita apresentar, maior será a ação catalítica desta.<sup>1</sup>

Outra informação importante deste trabalho foi a classificação dos poros em função do número de membros (8,10 e 12) compostos pelos anéis e o potencial catalítico. Para chegar a este resultado, foi adicionada à primeira análise ( $d_p$  versus  $n^\circ$  TO<sub>4</sub>) o valor do diâmetro cinético (probabilidade de uma molécula gasosa colidir com outra, o que possibilita medir o tamanho da molécula alvo).<sup>1,30</sup>

Observou-se que, das 126 estruturas zeolíticas (estruturas catalogadas em 1999), 13 apresentavam comportamento típico de um composto clatrato (agregado supramolecular) com formação de poros a partir de anéis de 6 membros. Estes compostos apresentaram poros muito estreitos ( $d_p \sim 0,2$  nm), dificultando a aplicação destes materiais em reações catalíticas. As 113 zeólitas restantes corresponderam a uma ampla faixa de poros que coincidem com várias estruturas. Dentro desta faixa, encontram-se poros com anéis de 8, 10 e 12 membros, sendo classificados, respectivamente, como poros: pequeno, médio e grande. Os anéis acima de 12 membros e com número ímpar de tetraedros são denominados “poro super grande”, porém são estruturas que aparecem pouco na literatura. Esta classificação possibilita mensurar o potencial catalítico das zeólitas, onde estruturas com anéis acima de 8 membros ( $d_p \sim 0,2$  a  $0,6$  nm) apresentam um potencial catalítico restrito, já as que possuem poros médios e grandes (10 e 12 -  $d_p \sim 0,3$  a  $0,9$  nm) são majoritariamente mais aplicadas a processos catalíticos.<sup>1,30</sup>

Com a caracterização de um material, tem-se um campo de possibilidades que permite a realização de adaptações nas estruturas, otimizando-as para uma aplicação catalítica específica. Com este intuito, técnicas de modificação de tratamentos pré-síntese e pós-síntese<sup>31</sup> são constantemente desenvolvidas.

As zeólitas formadas por aluminossilicatos são sintetizadas correspondendo a uma ampla faixa na razão Si/Al. Uma forma de trabalhar a atividade catalítica de uma estrutura é manuseando a disponibilidade de alumínio que há nela, usando o procedimento de desaluminização que significa a retirada de alumínio da estrutura de rede. O procedimento pode ser realizado dos seguintes modos: tratamento térmico, hidrotérmico, com a retirada de alumínio em meio ácido ou com a troca de alumínio por silício através de reações com halogenetos de silício ou hexafluorsilicato amônio [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>].<sup>1,20,21,24</sup>

Após a aplicação deste procedimento, algumas propriedades correspondentes a estrutura são alteradas: a densidade de carga negativa da estrutura, a capacidade de troca iônica, a densidade e força dos sítios ácidos de Brønsted/Lewis, a estabilidade térmica, as propriedades das superfícies hidrofílicas e hidrofóbicas e as dimensões das células unitárias serão todas influenciadas.<sup>1,20,21,24,26,29,32</sup>

Por exemplo, a capacidade de troca iônica está relacionada à presença de cargas iônicas disponíveis na estrutura de rede (carga negativa proveniente do alumínio e carga positiva do cátion de compensação). Zeólitas que apresentam alta capacidade de troca iônica possuem um valor de razão Si/Al baixo, portanto maior disponibilidade de alumínio na estrutura. Com a retirada de alumínio, a capacidade de troca iônica deve abaixar.<sup>1,20,21,24,29</sup>

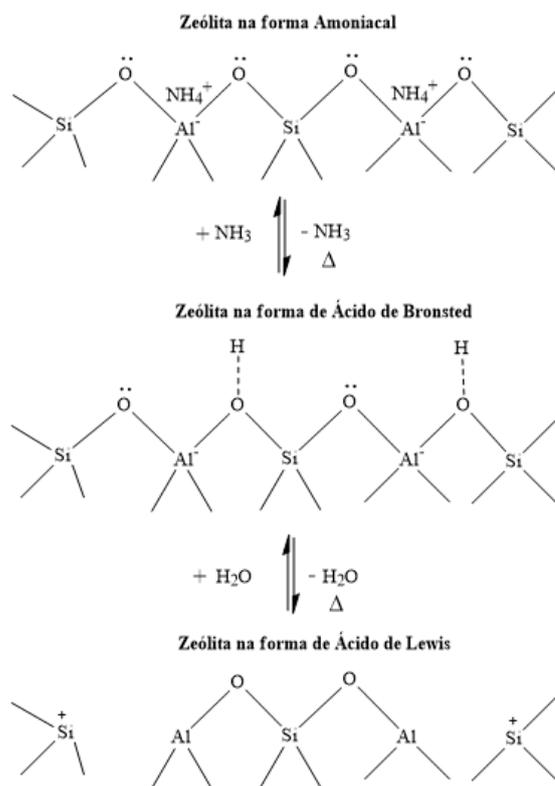
As propriedades mencionadas acima são de extrema importância para a aplicação catalítica de uma zeólita do tipo aluminossilicatos, sendo elas codependentes. Uma relação entre as propriedades de troca iônica e sítios ácidos, por exemplo, baseia-se, em alguns casos, na troca iônica entre o cátion de compensação e o cátion de uma solução específica, resultando na geração de sítios ácidos de Brønsted na estrutura.<sup>1,20,21,24</sup>

Com base no conhecimento da superfície ácida de uma zeólita, o potencial catalítico desta pode ser manipulado buscando um aumento significativo na eficiência do catalisador. Para compreender e caracterizar uma acidez, analisam-se as seguintes propriedades: a natureza dos sítios ácidos (Brønsted/Lewis), a densidade/concentração dos sítios, a força que estes apresentam na estrutura e suas localizações (acessibilidade) precisas.<sup>1,20,21,24</sup>

São dois os tipos de sítios ácidos, os de Brønsted (grupos hidroxilas entre os átomos tetraédricos de Si e Al) que apresentam comportamento característico de um ácido de Brønsted e os de Lewis, que se comportam como ácidos de Lewis (átomos na estrutura (Al, Si) ou espécies de alumínio fora da rede – EFAL – quando apresentam orbitais vazios).<sup>1,20,21,24</sup>

Para obter os sítios ácidos de Brønsted, a zeólita deve ser adicionada às soluções contendo cátions para a troca (íons amônio, soluções ácidas, etc.) que sejam capazes de disponibilizar íons H<sup>+</sup> para a estrutura, através de hidroxilas (OH), pertencentes a um oxigênio estrutural tetraedro (AlO).<sup>1,20,21,24</sup>

Após o procedimento, a zeólita (aluminossilicatos) pode passar por um tratamento térmico, processo que induz a degradação desses sítios, ocasionando a desidroxilação da estrutura. (Figura 5) Alguns átomos de silício passam a atuar como sítios de Lewis (com um orbital vazio) e grande parte dos alumínio da estrutura são convertidos em coordenação octaédrica, bem como, as estruturas EFAL –  $[AlO]_n$  – que são removidas aagem como sítios ácidos de Lewis.<sup>1,20,21,24</sup>



**Figura 5.** Formação de acidez em estrutura de rede zeólita aluminossilicatos. Fonte: autor

Estes sítios de Lewis (EFAL), por meio de efeito indutivo, podem alterar a força dos sítios de Brønsted. De acordo com o produto que se deseja obter da reação, este efeito poderá modificar a acidez e induzir a caminhos diferentes de reação, favorecendo produtos diferentes (resultado observado no presente trabalho). Porém, estas estruturas também podem formar cátions poliméricos, com possibilidade de bloqueio dos poros e inativação do catalisador.<sup>1,20,21,24,29</sup>

A partir do momento que se caracteriza a natureza dos sítios ácidos, a relação principal entre força ácida, densidade/concentração e localização destes sítios baseia-se na quantidade de alumínio presente na estrutura zeolítica e na análise de eletronegatividade desta.<sup>1,20,21,24</sup>

A acidez zeolítica irá corresponder à capacidade da estrutura cristalina em obter o mínimo de distorção na estrutura de rede após a troca iônica, onde será formada a ligação OH, tornando as forças de ligação entre Al–O e Si–O equivalentemente fortes (reajuste global das ligações do cristal) e conseqüentemente, enfraquecendo a ligação entre O–H (favorável desprotonação – aumento da força ácida). Devido à maior eletronegatividade do Si em relação ao Al, o sítio ácido mais forte corresponde à localização dos AlO tetraedros isolados e o máximo de sítios protônicos numa estrutura corresponde ao número de Al tetraédricos na rede. Nesta região, o ganho de força catalítica compensa a diminuição dos sítios ácidos de Brønsted.<sup>1,20,21,24</sup>

Outra forma de se analisar a acidez de uma superfície é considerando que a força ácida irá depender da densidade dos sítios na estrutura, que por sua vez, dependem da quantidade de alumínio disponível. Quanto menor a quantidade de alumínio (Si/Al alto), menor será a densidade de carga negativa na estrutura, portanto, menor a interação entre o grupo hidroxila (OH) e a estrutura de rede da zeólita, ocasionando numa ligação OH mais fraca e favorável à desprotonação, proporcionando maior acidez na superfície.<sup>1,20,21,24</sup>

Um parâmetro importante a ser considerado é a acessibilidade destes sítios ácidos. Em virtude da área superficial de uma zeólita, a maioria dos sítios ácidos (~70%) está localizada nos microporos e assim a concentração na superfície externa será pequena.<sup>1,20,21,24</sup>

Assim, aplicando o procedimento de desaluminização em uma estrutura zeolítica, espera-se que a acidez desta aumente conforme a retirada de alumínio, relação analisada em uma tese de doutorado do grupo de Laboratório de Catálise da UnB (LabCat/UnB), proporcionando um ponto de partida para este trabalho.<sup>31</sup>

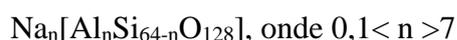
### **1.2.3. Zeólita Beta (\*BEA)**

A primeira síntese realizada com sucesso referente à zeólita Beta ocorreu em 1967, patenteada pela *Mobil Oil Corporation* e a caracterização estrutural foi publicada em 1988.<sup>33</sup>

Por um período, acreditava-se que esta síntese dependia da presença de um composto orgânico atuando como agente direcionador, porém, foi proposta uma nova rota de síntese, livre do uso de compostos orgânicos, onde o agente direcionador foi substituído por cristais da zeólita Beta calcinados. Por ser um material renovável não

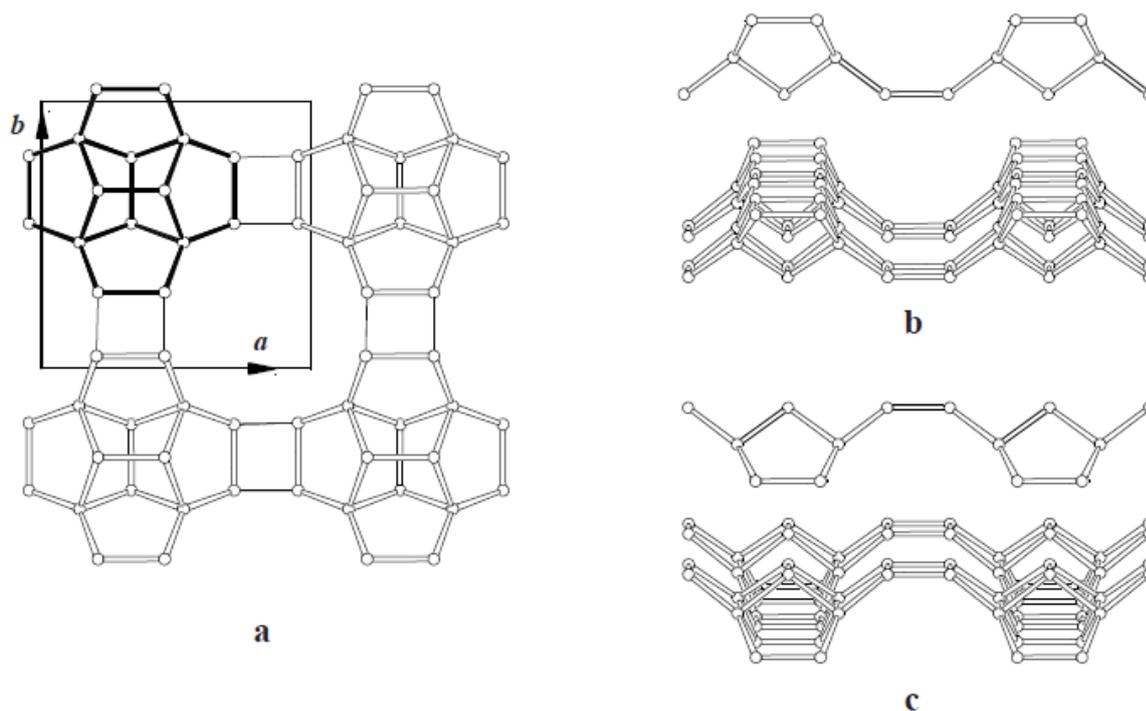
natural, o desenvolvimento desta zeólita se tornou vital para a química verde.<sup>34,35</sup> As principais características observadas deste composto são: estabilidade térmica e hidrotérmica; comportamento estável ante um tratamento ácido; elevada força ácida e particular hidrofobicidade. Além destas, ela apresenta alta capacidade adsortiva (alta área superficial), tornando-a muito estudada para aplicação catalítica.<sup>20,24,36</sup>

A composição química deste composto segue a seguinte fórmula de célula unitária<sup>20,33,37</sup>:



No *Database* de estrutura zeolíticas do IZA<sup>30</sup>, a representação da zeólita Beta é dada pela sigla \*BEA e a presença deste asterisco indica que há uma desordem na estrutura. O arranjo estrutural final corresponde a uma série de estruturas polimorfos (A, B e C) pertencentes à família da zeólita Beta.<sup>20,24,38</sup>

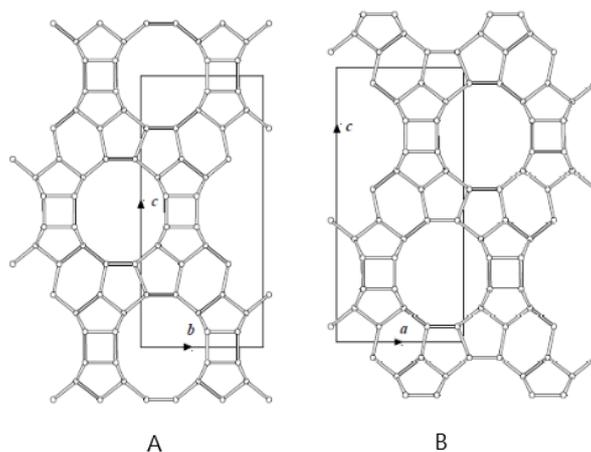
Para a formação estrutural, primeiro ocorre a formação da unidade secundária (SBU): 2 anéis de 6 membros serão conectados através de 2 anéis de 4 membros e 4 anéis de 5 membros. A conexão ocorrerá por suas faces pentagonais formando cadeias ao longo do plano [001]. Estas cadeias serão interligadas por ciclos de 4 membros (SBU-previamente formada) originando uma camada com anéis de 12 membros.<sup>24,33,36-38</sup>



**Figura 6.** Formação estrutural com unidade secundária formando 4 membros e anéis de 12 membros. (a) Família Beta paralelo ao eixo *c*, (b) e (c) perpendicular ao eixo *c*. (Figura retirada IZA)

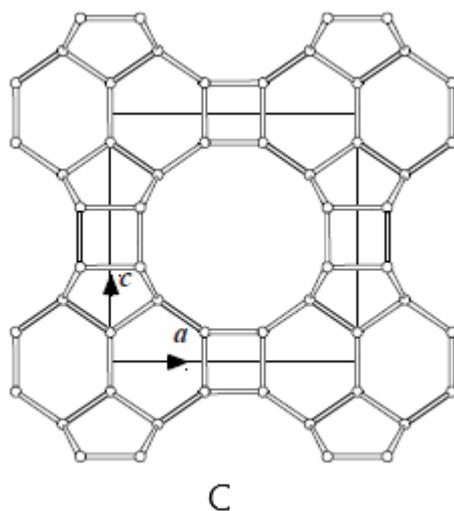
A desordem, característica deste material, ocorre devido aos possíveis rearranjos durante o processo de formação da camada com o anel de 12 membros, levando à mistura das estruturas polimorfas.<sup>24,33,37,38</sup>

No polimorfo A, as camadas adjacentes estão interligadas através de uma rotação de 90°, no sentido horário, em torno do eixo quadruplo cristalográfico resultando numa estrutura quiral e ordenada. O polimorfo B corresponde a um enantiômero do polimorfo A, com a rotação de 90° ocorrendo no sentido anti-horário em torno do eixo cristalográfico.<sup>24,33,37,38</sup>



**Figura 7.** Estruturas polimorfas A e B na direção [001]. (Figura retirada IZA)

Com o polimorfo C, o rearranjo das camadas ocorre com rotações alternadas entre o sentido horário e anti-horário. Este modo de empilhamento não foi observado ainda na literatura.<sup>24,33,37,38</sup>



**Figura 8.** Estrutura polimorfa C na direção [001] (Figura retirada IZA)

A partir destes empilhamentos, o sistema de canais da zeólita é constituído por uma rede tridimensional de canais de interseção com anéis de 12 membros, sendo dois canais retos mutuamente perpendiculares nas direções c – b (0,76 x 0,64 nm) e um canal senoidal paralelo na direção a (0,55 x 0,55nm). A interconexão entre esses canais é que possibilita a formação da estrutura 3D da zeólita, proporcionando a alta acessibilidade desta.<sup>20,24,33,36–38</sup>

### 1.3. Polioxometalatos – Heteropoliácidos (HPA's)

No contexto da química dos sólidos surge uma subclasse formada pelos sólidos ácidos, os quais seguem a definição de Brønsted (“um sólido ácido demonstra uma tendência de doar prótons, H<sup>+</sup>) e Lewis (receber um par de elétrons). Exemplos destes materiais são as zeólitas (como visto no item anterior) e outros óxidos/sulfetos (metais, sais e misturas de óxidos).<sup>18,39</sup>

Em virtude da força ácida dos sítios presentes na área superficial externa em um composto zeolítico ser pequena em relação à força dos sítios ácidos internos, a

impregnação dos heteropoliácidos foi uma alternativa para aumentar os sítios ácidos externos da zeólita no presente trabalho.<sup>18,39</sup>

Os heteropoliácidos (catalisadores ácidos) derivam de uma subclasse dos polioxometalatos, que são aglomerados poliméricos formados pela combinação de dois ou mais oxianions (poliânion). Estes são caracterizados por um centro metálico coordenado por ligações de átomos de oxigênio,  $MO_n$ , onde M= metal e n= número de coordenação do metal. As possíveis formas de condensação deste poliânion são divididas em dois tipos: o isopoliânion (constituído por um único tipo de oxianion –  $[M_nO_y]^{p-}$ ) e o heteropoliânion (oxianions que apresenta um heteroátomo na estrutura –  $[X_xM_nO_y]^{q-}$ , onde  $n \geq x$ , M = metal e X = heteroátomo).<sup>18,39</sup>

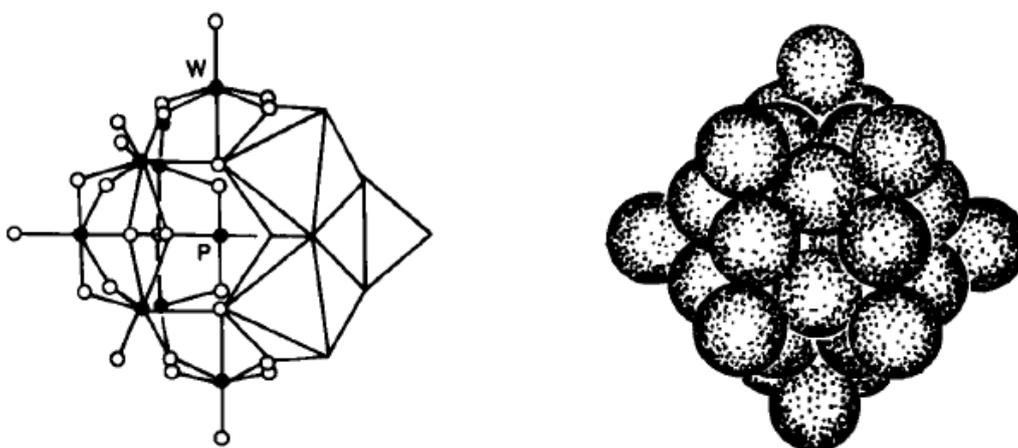
O estudo dos polioxometalatos teve início em 1826 com Berzelius, porém este composto ainda não tinha a sua estrutura cristalina caracterizada. Somente em 1933 Keggin conseguiu determiná-la, por meio da técnica de difração de raios X (DRX), Keggin conseguiu demonstrar que o  $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 5H_2O$  – ácido 12-tungstofosfórico (HPW) era constituído por octaedros  $WO_6$  coordenados entre si, através de arestas e vértices, compartilhando átomos de oxigênio.<sup>18,39</sup>

Na representação estrutural dos polioxometalatos, cada átomo do metal (M) estará na posição central se ligando a 6 átomos de oxigênio formando 12 octaedros  $MO_6$  divididos em 4 grupos. Em cada grupo, 3 octaedros  $MO_6$  irão se juntar, dois a dois, compartilhando arestas e formando uma tríade de  $M_3O_{13}$ . Com isso, o heteroátomo central ficará envolvido pelas tríades através de um compartilhamento entre vértices, formando uma geometria tetraédrica e compartilhando com cada tríade um átomo de oxigênio.<sup>18,39</sup>

Com base nesta representação, novas possibilidades de estruturas de heteropoliânions foram desenvolvidas por Anderson, Silverton e Waugh, sendo todas classificadas de acordo com a razão entre o número de heteroátomo e de poliátomos, inclusive a estrutura de Keggin. Porém, a de Keggin é a que apresenta maior estabilidade térmica entre elas (o volume molecular e a densidade da espécie contribuem para a estabilidade do heteroátomo – favorecidos pela combinação entre as propriedades de raio atômico, a carga do metal e a acessibilidade proporcionada pela ligação  $\pi$  do orbital vazio dos átomos de oxigênio não compartilhados), e por isso é a mais usada em aplicações catalíticas.<sup>18,39</sup>

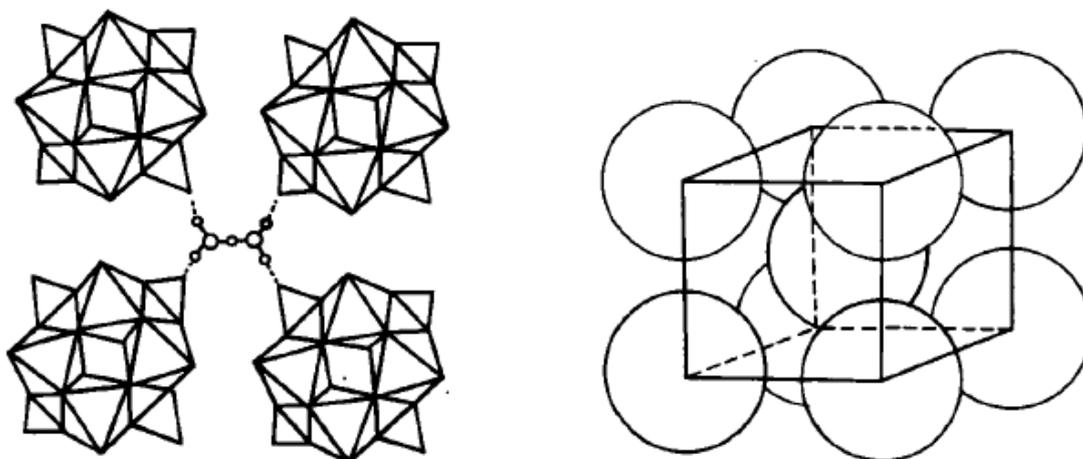
A fórmula geral do ânion de Keggin é dada por  $[XM_{12}O_{40}]^{(x-8)}$ , onde X representa o átomo central ( $Si^{4+}$ ,  $P^{5+}$ ,  $Ge^{4+}$  ou  $As^{5+}$ ), M o metal (W ou Mo),  $(x-8)$  representa a carga do ânion de Keggin e  $(x)$  é o número de oxidação do heteroátomo central. Exemplos de HPA's com esta estrutura são:  $H_3PW_{12}O_{40}$  (HPW) e  $H_4SiW_{12}O_{40}$  (HSiW).<sup>18,39</sup>

A estrutura completa de Keggin pode ser descrita através de estruturas hierárquicas: primária, secundária e terciária. A primária consiste no poliânion com simetria tetraédrica, onde o heteroátomo central ( $XO_4$ ) estará rodeado por quatro grupos de tríades ( $M_3O_{13}$ ), interligados a estrutura central por compartilhamento de átomos de oxigênio pelos vértices.<sup>18,39</sup>



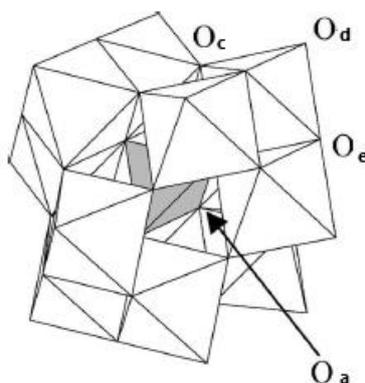
**Figura 9.** Estrutura primária de Keggin para a molécula de HPW( $PW_{12}O_{40}$ ).<sup>17</sup>

A estrutura secundária apresenta uma geometria tridimensional com rede cristalina formada pelo empacotamento de uma estrutura cúbica de corpo centrado (ccc), onde os poliânions obtidos anteriormente estão interligados aos cátions de compensação como água de cristalização presente no composto. O próton coordenado às moléculas de água irá formar a espécie  $H_3O_2^+$  que estará ligada (ligação de hidrogênio) aos oxigênios terminais dos 4 poliânions vizinhos. Ao final, o heteropoliácido apresenta uma estrutura terciária, que irá representar o tamanho das partículas, definindo a área superficial deste composto pela distribuição dos poros e diâmetros apresentados. (Menor área superficial  $\sim 1 - 15 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  e maior área superficial  $\sim 50 - 200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , dependendo do tipo de cátion).<sup>18,39</sup>



**Figura 10.** Estrutura secundária de Keggin para a molécula de HPW ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ).<sup>17</sup>

Para a identificação dos heteropoliácidos, uma das técnicas aplicadas é a de FTIR (espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier) e os espectros deste tipo de composto apresentam bandas características intensas na região de  $1200 \text{ cm}^{-1}$  e  $500 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>18,39</sup>



**Figura 11.** Estrutura de Keggin com a indicação dos 4 tipos de oxigênios<sup>17</sup>

As bandas estão associadas a existência de 4 tipos diferentes de ligações que os oxigênios fazem na estrutura: **Oa**: ligação X–O–M (oxigênio ligado ao átomo central e ao metal), **Oc**: ligação M–O–M entre grupos de tríades, **Oe**: ligação M–O–M entre um mesmo grupo de tríade e **Od**: M=O caráter de ligação dupla, oxigênio terminal.<sup>18,39</sup>

#### 1.4. Reação de desidratação do etanol

A demanda de produtos químicos, como compostos aromáticos e olefinas leves produzidas por processos catalíticos sustentáveis, é de grande interesse para a química fina.<sup>34,35,40</sup> Através da reação de desidratação catalítica do etanol consegue-se obter produtos que viabilizam uma possível transição econômica, baseada em combustíveis fósseis, por uma economia circular (combustíveis alternativos).<sup>25,41</sup>

O etileno, um dos produtos obtidos pela reação de desidratação do etanol, é um dos compostos mais utilizados na indústria petroquímica, se tornando matéria-prima para diversos produtos: acetaldeído, óxido de etileno, ácido acético, etileno glicol, cloreto de vinila e muitos outros. Também é considerado matérias-primas de polimerização para a produção de polietileno, cloreto de polivinila, poliestireno etc. Com isso, a produção de etileno tem se tornado um forte indicador para mensurar o nível de desenvolvimento petroquímico dos países, impulsionando-os à independência da importação de combustíveis fósseis, diversificando as fontes de energia disponíveis e estimulando o desenvolvimento regional e rural de um país.<sup>1,25,40,42,43</sup>

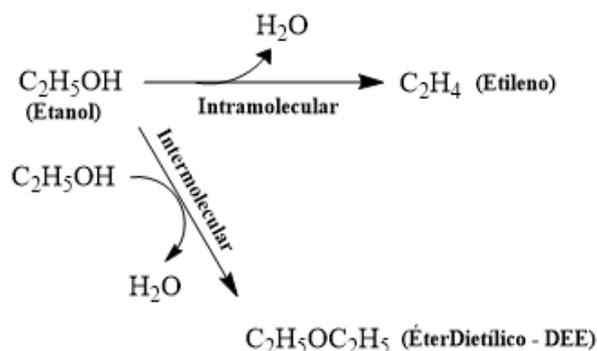
O crescimento populacional demanda uma maior produção de energia a partir de fontes mais limpas e sustentáveis e a disponibilidade de combustíveis fósseis está diminuindo constantemente. Assim, a produção de etileno através do craqueamento térmico do gás liquefeito de petróleo (GLP) ou nafta vêm sendo repensada.<sup>21,24,25,40,44,45</sup>

Além destes métodos exigirem altas temperaturas de reação (reação endotérmica – 600 a 1000 °C), também são responsáveis por emitirem gases que intensificam o efeito estufa. Com isso, a produção catalítica do etileno através da reação de desidratação do etanol (biocombustível) apresenta-se como uma importante alternativa, devido ao processo de obtenção demandar baixas temperaturas de reação, na ordem de 180 a 300 °C, e conseqüentemente, apresentar melhor rendimento e redução de emissão dos gases prejudiciais ao efeito estufa.<sup>41,42,44,46-48</sup>

A reação catalítica do etanol para a produção do etileno é um dos processos mais utilizados na indústria química. Segundo Zhang e Yu<sup>44</sup>, esse processo de produção vem atraindo cada vez mais a atenção de pesquisadores e a elucidação dos possíveis mecanismos de reação. Pesquisas buscam identificar os catalisadores mais eficientes para melhor atender à demanda industrial, buscando alta seletividade e conversão para o produto desejado em temperaturas relativamente baixas.<sup>42,47,49-55</sup>

Durante o processo de desidratação catalítica do etanol, dois caminhos reacionais principais ocorrem de modo competitivo<sup>47,56</sup>:

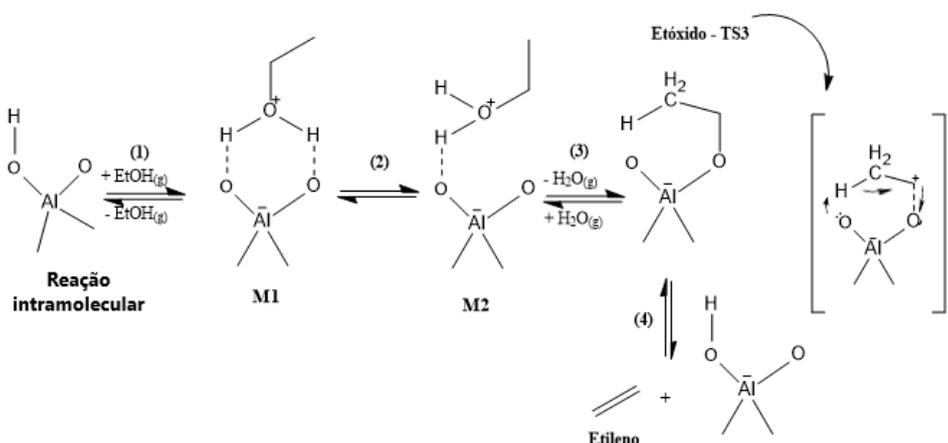
1. Uma desidratação intramolecular endotérmica ( $+44,9 \text{ KJ.mol}^{-1}$ ) na faixa de temperatura de 200-300 °C, gerando etileno;
2. Uma reação intermolecular do etanol exotérmica ( $- 25,1 \text{ KJ.mol}^{-1}$ ) na faixa de 100-200 °C, gerando éter dietílico (DEE).



**Esquema. 1.** Reação paralelo competitivo para a Desidratação do Etanol. Fonte: autor

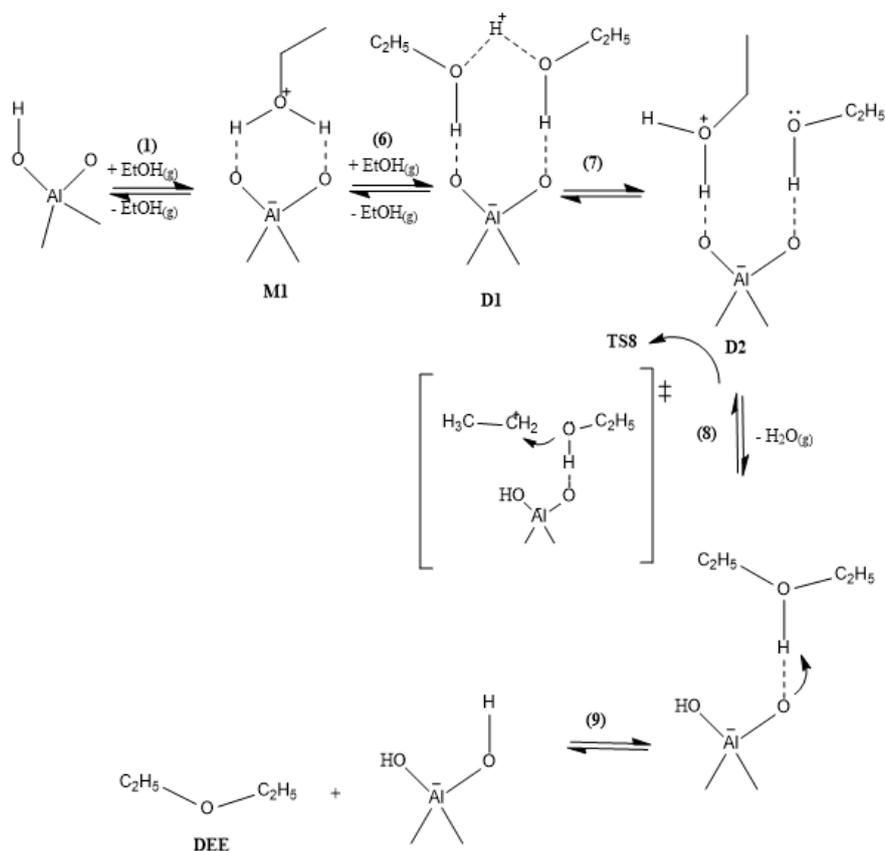
Além destes produtos majoritários, esta reação também pode gerar subprodutos como acetaldeídos, hidrocarbonetos e compostos leves como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ . Porém, como as quantidades formadas destes subprodutos são relativamente pequenas, o foco dos estudos da desidratação é na formação do etileno (produto principal) e do éter dietílico.<sup>47,51,52,56</sup>

O esquema 2 apresenta a proposta de mecanismos para a formação de etileno, o qual consiste nos seguintes passos: primeiro (1), ocorre a adsorção e protonação do etanol formando o monômero M1, este irá se rearranjar formando o monômero M2 (2). Em seguida (3), M2 passará por uma substituição nucleofílica formando o etóxido ligado à superfície (TS3). No passo (4), o etóxido será desprotonado liberando etileno e regenerando o sítio ácido zeolítico.<sup>47</sup>



**Esquema. 2.** Mecanismo de desidratação catalítica de etanol formando etileno. Fonte: autor

Para a obtenção de éter dietílico, o mecanismo (Esquema 3) proposto passa pelos seguintes procedimentos: primeira etapa (1) formando o monômero M1, depois pela etapa (6) onde ocorrerá a reação bimolecular com a adsorção de etanol formando o dímero D1. Em seguida, o dímero protonado passará por um rearranjo formando D2, neste caso, o carbono primário do etanol irá quebrar a ligação com liberação de água e formará uma nova ligação com o oxigênio fisisorvido (8), ocorrendo a formação de éter. Ao final, ocorrerá a desprotonação e dessorção do éter dietílico, regenerando o catalisador.<sup>47</sup>



**Esquema. 3.** Mecanismo de desidratação catalítica de etanol formando éter dietílico. Fonte: autor

## Capítulo 2. Objetivos

Considerando o objetivo geral deste trabalho, ou seja, o desenvolvimento de um catalisador heterogêneo baseado em zeólita \*BEA aplicado a processos sustentáveis, como a reação de desidratação catalítica de etanol e sendo uma alternativa para a produção de olefina (etileno) e éter dietílico; listamos os objetivos específicos a seguir:

### Objetivos Específicos

- Avaliar o processo de desaluminização utilizando o hexafluorsilicato de amônio (HSFA) em estado sólidos na zeólita \*BEA com a retirada teórica de 10 mol% e 70 mol% de alumínio da sua estrutura.
- Avaliar a seletividade dos catalisadores desaluminizados e impregnados com dois tipos de heteropoliácidos nas seguintes porcentagens: 25 % (m/m) de  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  (HPW) e 25 % (m/m) de  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  (HSiW).
- Caracterizar de forma textural, morfológica e acidez os catalisadores sintetizados, avaliando as alterações na zeólita \*BEA após os procedimentos de desaluminização e impregnação.
- Aplicar os catalisadores sintetizados na reação catalítica de desidratação de etanol, elucidando os efeitos da desaluminização, impregnação nos catalisadores suportados e compreender os efeitos dessas condições de reação na conversão e seletividade.
- Estudar a influência da porosidade e acidez na produção de etileno e éter dietílico.

## Capítulo 3. Metodologia Experimental

### 3.1. Materiais

- Zeólita \*BEA (*Zeolyst International*)  
Cátion de compensação:  $\text{NH}_4^+$   
Razão molar:  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$   
Porcentagem de  $\text{Na}_2\text{O}$  (% massa): 0,05  
Área superficial ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ): 680
- Hexafluorsilicato de amônio  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  – *Aldrich* (Pureza: 98%)
- Cloreto de amônio,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  - *Sigma-Aldrich* (pureza >99,5%);
- Acetato de amônio,  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$  - *Sigma-Aldrich* (pureza > 98%);
- Ácido 12-tungstosfosfórico hidratado,  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  - *Sigma-Aldrich* (pureza > 99,9%);
- Ácido 12-tungstosilícico hidratado,  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$  - *Sigma-Aldrich* (pureza > 99,9%);
- Ácido clorídrico,  $\text{HCl}$  - *Vetec* (pureza 37 %)
- Piridina,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  - *Sigma Aldrich* (pureza 99,8%)
- Brometo de potássio  $\text{KBr}$  – *Merck* (pureza > 99%)
- Etanol P. A. ACS - *Vetec* (pureza > 99,8%)
- Peneira molecular 3A em pellets de 3,2 mm - *Sigma-Aldrich*
- Ar sintético (ar comprimido) 5.0, analítico - *White Martins* (pureza 99,999%)
- Hélio comprimido 5.0, analítico - *White Martins* (pureza 99,999%)
- Nitrogênio comprimido 5.0, analítico - *White Martins* (pureza 99,999%)
- Hidrogênio comprimido 5.0, analítico - *White Martins* (pureza 99,999%)
- Oxigênio comprimido 6.0 - *White Martins* (pureza 99,9999%)

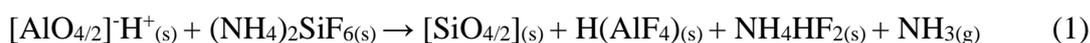
## 3.2. Preparo dos Catalisadores

### 3.2.1. Desaluminização

Como visto no capítulo anterior, a acidez de um composto zeolítico está relacionada a razão Si/Al da estrutura e a angulação entre os ligantes onde estão localizados os sítios ácidos ativos. A técnica de modificação pós-síntese por desaluminização possibilita uma estratégia, para aumentar a acidez catalítica da zeólita, na qual consiste na retirada total/parcial de átomos de alumínio da estrutura de rede zeolítica, buscando manter ao máximo a cristalinidade da estrutura e obtendo ao final um material com maior resistência a tratamentos térmicos e hidrotérmicos.<sup>20,21,24,57</sup>

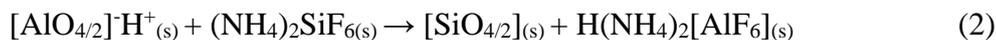
O procedimento de desaluminização pode ser realizado de duas formas: por troca ou remoção. No método por troca, o átomo de alumínio da rede será trocado por átomos de silício fornecidos por um composto externo, o HFSA –  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  – hexafluorsilicato de amônio, por exemplo. Já no método por remoção (e.g., HCl, vapor d'água), o alumínio removido não será substituído gerando a formação de vacâncias nas estruturas, podendo perder cristalinidade.<sup>20,21,24,58-60</sup>

A desaluminização por HFSA de uma zeólita protônica corresponde a seguinte reação<sup>20,21,24</sup>:



onde  $[\text{AlO}_{4/2}]^-$  e  $[\text{SiO}_{4/2}]$  correspondem as unidades tetraédricas da zeólita e os compostos  $\text{H}(\text{AlF}_4)$  e  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  são complexos solúveis em água, que podem ser removidos ao final do procedimento através de uma lavagem da amostra.

A reação 1 pode ser dividida em duas etapas:



Na reação 2 tem-se a formação do produto desaluminizado e na 3 observa-se a formação de complexos solúveis em água mais a liberação de amônia. O controle dos parâmetros (temperatura de reação, tempo de desaluminização, presença de água cristalizada, controle de liberação de amônia) nas etapas envolvidas é de extrema importância para evitar reações secundárias ao procedimento principal. Por exemplo, o

complexo  $H(AlF_4)_{(s)}$  na presença de água poderá sofrer hidrólise formando HF, que pode atacar o alumínio tetraédrico da rede causando desobstrução da rede cristalina.

Neste trabalho, o método utilizado para a desaluminização foi o por troca aplicando o HFSA sólido como agente externo, devido a sua multifuncionalidade (extrair o alumínio, fornece ligantes para o alumínio – formação de complexo solúvel e fornecer fonte de silício), levando a mistura a um tratamento térmico controlado, garantindo a energia de ativação necessária para retirada/inserção dos átomos e evitando a possível degradação da amostra.

A zeólita \*BEA amoniacal (*Zeolyst International*,  $SiO_2/Al_2O_3 = 25$ ) foi previamente calcinada, por 8 horas a uma temperatura de 550 °C, para a obtenção da \*BEA protônica. Em seguida, foi montado um sistema a vácuo, utilizando uma manta de aquecimento para realizar a secagem da \*BEA protônica por 4 horas a uma temperatura controlada de ~ 198°C.

Após a retirada de água da amostra, esta foi submetida a uma reação de desaluminização no estado sólido utilizando como desaluminizante o hexafluorsilicato de amônio –  $(NH_4)_2SiF_6$  – HFSA – em duas porcentagens molares teóricas: 10 mol % e 70 mol %. Para este procedimento, ambos os sólidos foram misturados mecanicamente e macerados (grau e pistilo) por aproximadamente 10 minutos. Em seguida, a nova mistura foi colocada em um copo de teflon e este foi mantido dentro de um dessecador fechado, contendo uma solução saturada de cloreto de amônio a pressão atmosférica, durante o período de 20 horas para que a umidade fosse constante durante este período. Ao final deste processo, o copo de teflon foi imediatamente tampado e colocado dentro de uma mufla a temperatura de 80, 150 e 190°C por 3 horas.

Continuando o procedimento, o material foi depositado em um filtro de placa sinterizada para realizar a lavagem com filtração a vácuo, usando alíquotas de 25 mL (total de 250 mL) com uma das seguintes soluções:

- Solução tampão de acetato de amônio (0,5 M) a temperatura ambiente;
- Solução tampão de acetato de amônio (0,5 M) a 80°C;
- Água destilada aquecida a 80°C;
- Sem procedimento de lavagem com solução tampão (somente água destilada a temperatura ambiente).

Nas alíquotas lavadas, foram realizados testes com uma solução de NaOH (1 M) para verificar a ausência de Al na solução e a estabilização do pH. Ao final, foram adicionados aproximadamente 100 mL de água destilada a temperatura ambiente para que todas as amostras apresentassem as mesmas condições de lavagem.

O sólido pastoso, resultante da lavagem, foi transferido para um cadinho de porcelana e levado a estufa a 120 °C para o procedimento de secagem por 24 horas. Em seguida a amostra foi macerada e calcinada a uma temperatura de 550 °C por 8 horas com uma rampa de aquecimento constante de 10 °C.min<sup>-1</sup>, utilizando um cadinho de platina.

Ao final do procedimento, as amostras foram nomeadas seguindo um padrão de identificação proposto a seguir.

#### Código de identificação para as amostras

Código de identificação	<b>HB(T)g.u.L</b>
<b>HB</b>	Zeólita *BEA na sua forma protônica
<b>T</b>	Temperatura de desaluminização
<b>g</b>	Grau teórico de desaluminização
<b>u</b> (Exposição a umidade de forma alfabética)	<b>A</b> – Ambiente
	<b>S</b> – Seco
	<b>U</b> – Úmido
<b>L</b> (Procedimento de lavagem)	<b>AQ</b> : Água quente
	<b>TQ</b> : Tampão quente
	<b>TA</b> : Tampão em temperatura ambiente
	<b>SL</b> : Sem lavagem
<b>BD70</b>	Notação referente ao catalisador: <b>HB(190)70.U.TA</b> que se refere a zeólita *BEA protônica desaluminizada à 190 °C, considerando um grau teórico de remoção de 70 mol% de Al em um ambiente úmido, seguido por lavagem com tampão à temperatura ambiente.

### 3.2.2. Impregnação do Catalisador por HPA's

No contexto deste trabalho, a impregnação de heteropoliácidos no catalisador modificado surgiu como uma alternativa para aumento dos sítios ácidos externos da \*BEA desaluminizada.

Os HPA's apresentam forte acidez de Brønsted, porém possuem baixa área superficial ( $<10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) e alta solubilidade em solventes polares. De modo a contornar essas características para catálise heterogênea, é comum incorporá-los em aluminossilicatos cristalinos de elevada área específica, tornando possível o preparo de catalisadores que apresentem uma adequada força e distribuição de sítios ácidos, externos e internos, promissores para aplicação em diferentes reações. As zeólitas além de apresentarem alta área superficial, também possuem seletividade de forma e alta estabilidade térmica, propriedades estas que as tornam eficientes no suporte de HPA's.<sup>13,20,21,24,39,61</sup>

O método de impregnação aplicado foi em meio aquoso, onde foram impregnados os heteropoliácidos (HPA's) às zeólitas desaluminizadas nas seguintes porcentagens: 25 mol % de  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  (HPW) e 25 mol % de  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  (HSiW).<sup>13,39,62</sup>

Para a impregnação, 1 grama de BEA desaluminizada foi adicionado em um balão de fundo redondo e misturado a 10 mL de solução aquosa de HCl 0,1M contendo a quantidade de HPA desejada para ser impregnada. A suspensão foi mantida sob agitação magnética em banho a 80 °C até a completa evaporação do solvente. Por fim, o catalisador foi macerado e calcinado a 300 °C por 4 horas. Após o catalisador ficar pronto, ele foi aplicado na reação de desidratação do etanol.

### 3.2.3. Caracterização dos Catalisadores e Condições reacionais

Após a preparação dos catalisadores envolvidos nesta pesquisa, estes foram submetidos a algumas técnicas para caracterização com o intuito de analisar suas estruturas antes e depois do procedimento de desaluminização e impregnação dos heteropoliácidos.

A partir da técnica de difração de raios X (DRX)<sup>13,18,19,21,24,39,63</sup>, os difratogramas analisados foram montados com os dados obtidos por meio da utilização de um difratômetro de pó de *Bruker*, modelo D8 *focus* (configuração  $\theta$ - $2\theta$ ). Foi utilizado um tubo de Cu com  $K\alpha$  de 1.5406 Å, operando nas condições de voltagem e corrente do tubo

de 40 kV e 30 mA a uma taxa de varredura de  $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ , com os valores de  $2\theta$  variando de 2 a  $50^\circ$ , com um incremento de  $0,02^\circ$  para todas as amostras analisadas.

O cálculo da cristalinidade (C %) foi possível pela comparação do padrão do DRX da \*BEA protônica desaluminizada e da \*BEA protônica padrão, calculada pela integração da área sob os picos ( $2\theta$  de 5 a  $50^\circ$ ), conforme a equação abaixo:

$$C(\%) = \left[ \frac{\sum \text{picos} * HBEA \text{ desaluminizada}}{\sum \text{picos} * HBEA \text{ padrão}} \right] \times 100 \quad \text{eq. (1)}$$

Para as análises de FT-IR<sup>13,20,21,24,39,63</sup> (Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier) foi utilizado um espectrômetro de FT-IR *Thermo Nicolet 6700*, no qual foram realizados 128 scans com resolução espectral de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Cada amostra foi diluída na presença de KBr, seguindo a proporção em massa (mg) de 1:100 m/m % (relação amostra/KBr). Os dados obtidos foram analisados utilizando programa computacional software OPUS da *Bruker*.

As isotermas de adsorção<sup>13,21,24</sup>, para realizar a análise textural dos materiais, foram obtidas utilizando o equipamento ASAP 2020 (*Accelerated Surface Area and Porosimetry System- Micromeritics*) com base na fisissorção de  $\text{N}_2$  gasoso –  $196^\circ\text{C}$ . Para realizar a análise, a amostra passa por um procedimento conhecido com degas com evacuação (pressão a  $10 \mu\text{mHg}$ ) a  $300^\circ\text{C}$  por 4h. Para a descrição quantitativa das isotermas experimentais foram utilizados os métodos *Brunauer – Emmette – Teller* (BET) na faixa de pressão parcial ( $P/P_0$ ) de 0 a 0,1, para o cálculo da área superficial específica. O método t-plot foi utilizado para calcular a área de microporos, área externa e o volume de microporos. Foi utilizado o método *Barrett-Joyner-Halenda* (BJH) para a determinação da área de mesoporos.

A microporosidade relativa da estrutura (micro%) também foi fornecida pelo volume de  $\text{N}_2$  adsorvido (a baixas pressões relativas) pela amostra com o volume de  $\text{N}_2$  adsorvido de um padrão ( $\text{NH}_4\text{BEA}$ ) de acordo com a literatura<sup>64</sup>.

$$\text{micro}\% = \frac{\text{volume de } \text{N}_2 \text{ adsorvido pela amostra}}{\text{volume de } \text{N}_2 \text{ adsorvido pelo padrão (NH}_4\text{BEA)}} \times 100 \quad \text{eq. (2)}$$

Para realização da análise de fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX/EDX)<sup>13,20,21,24</sup> foi utilizado um espectrômetro da *Shimadzu*, modelo EDX 720, para determinar a quantidade de átomos de silício e alumínio. A faixa de análise deste

equipamento é feita entre o sódio ( $^{11}\text{Na}$ ) e o urânio ( $^{92}\text{U}$ ), e utiliza o ródio (Rh) como alvo dos raios X. As amostras foram preparadas com filme de polipropileno e analisadas sob vácuo.

As análises de ressonância magnética nuclear no estado sólido com rotação no ângulo mágico (MAS RMN)<sup>13,20,24</sup> foram obtidas utilizando um espectrômetro *Bruker Avance III HD Ascend* de 14,1 T, referente a 600 MHz para o núcleo de  $^1\text{H}$  e a sonda CP/MAS de 14,1 mm e 4 mm com taxa de rotação de 10 kHz, 0,4 $\mu\text{s}$  duração de pulso e intervalo de pulso de 1s. Realizando cerca de 2000 aquisições para cada espectro, a referência externa utilizada foi o tricloreto de hexa(aqua)alumínio III,  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ .

A acidez foi medida pela técnica de adsorção de piridina<sup>13,20,21,24</sup>, no qual, antes de ocorrer a adsorção de piridina gasosa (Py), cada amostra (ca. 20 mg) foi colocada em um cadinho de alumínio e inserida em um tubo de vidro dentro de um forno tubular (*Thermolyne*, modelo F21100). Os catalisadores foram desidratados em fluxo seco de  $\text{N}_2$  (100 mL  $\text{min}^{-1}$ ) a 300 °C por 1 h, em seguida, o sistema foi resfriado a 150 °C para iniciar a passagem de Py gasosa através das amostras por 1 h para saturá-las, ao final deste período a temperatura foi mantida a 150 °C em um ambiente  $\text{N}_2$  por 1 h, com o intuito de remover qualquer Py fisicamente absorvida. Imediatamente após o resfriamento do sistema, cada amostra foi analisada usando análise térmica e FT-IR (a amostra foi preparada com uma mistura de 1:100 em peso de amostra/KBr). As curvas termogravimétricas (TG) e termogravimétricas derivadas (DTG) foram obtidas com o sistema TG-DSC simultâneo (*TA Instruments*, modelo SDT 2960) sob condições de elevação de temperatura, da temperatura ambiente até 1000 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C  $\text{min}^{-1}$ , e em um fluxo de nitrogênio de 100 mL  $\text{min}^{-1}$ .

Após a caracterização das amostras, os catalisadores foram aplicados na reação de desidratação do etanol. Análises elementares foram realizadas, para quantificar a quantidade de coque formado após a reação de desidratação, com equipamento de CHN (*PerkinElmer*, série II, modelo 2400). Cada amostra de 2,5 mg foi pesada em cadinhos dobráveis de estanho usando uma Auto - balança *PerkinElmer* AD-6 (ultra- micro balança eletrônica com sensibilidade de 0,1  $\mu\text{g}$ ).

Para a caracterização da reação na presença das amostras, os seguintes procedimentos foram aplicados:

Primeiro foi testada a reação de desidratação do etanol na presença da zeólita \*BEA desaluminizada. Para este procedimento foi utilizado um detector de ionização de chama (*Shimadzu* GC-FID, modelo 2010; coluna *Restek Rtx phase-Wax*® com dimensões

de  $30\text{m} \times 0,25\text{ mm} \times 0,25\text{ }\mu\text{m}$ ) em um microrreator de leito fixo de fluxo pulsado acoplado a um sistema de cromatografia em fase gasosa. Uma quantidade de 10,0 mg da amostra (na forma de grânulos de dimensões entre 355 e 710  $\mu\text{m}$ ) foi colocada dentro do reator e ativada a  $300^\circ\text{C}$  por 15 min. Uma sequência de 10 injeções de etanol (previamente secas com peneiras moleculares 3A) foi realizada a uma temperatura de reação de  $300^\circ\text{C}$ . As condições de programação experimental foram: pressão de 146,1 kPa, vazão total de 231  $\text{mL min}^{-1}$ , vazão de coluna de 2,24  $\text{mL min}^{-1}$ , velocidade linear de 44  $\text{cm s}^{-1}$ , vazão de purga de 5  $\text{mL min}^{-1}$  e razão de partição de 100; temperatura da coluna a  $70^\circ\text{C}$  durante 2,25 min. O gás transportador utilizado foi o hélio e a temperatura da chama (FID) era de  $250^\circ\text{C}$ . O catalisador foi tratado *in situ* a  $300^\circ\text{C}$  por 20 min. O WHSV (Variação da velocidade espacial horária mássica) foi calculado assumindo: a alimentação de massa a 0,079 mg (0,1  $\mu\text{L}$ ) de etanol; o tempo de contato calculado a partir do fluxo de gás hélio em 226  $\text{mL min}^{-1}$  e o volume de etanol na fase gasosa (gás ideal) a  $300^\circ\text{C}$ , atingindo  $2,4 \times 10^{-6}$  h e 10 mg de catalisador. O WHSV calculado foi de cerca de  $3247\text{ h}^{-1}$ .

As amostras impregnadas foram testadas no mesmo modelo de reação, porém seguindo condições diferentes. Primeiramente, para identificar e confirmar os produtos da desidratação do etanol, foi utilizado um sistema de temperatura de reação programado da *Altamira Instruments* (AMI-90R) acoplado a um espectrômetro de massa *Dycor Ametek* (0-100 m/e) com detecção contínua e simultânea em oito canais. O catalisador (10 mg) foi colocado em um reator de quartzo “U” acoplado ao equipamento e pré-tratado a  $250^\circ\text{C}$  por 30 min com uma rampa de aquecimento de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  sob fluxo de argônio (Ar) a  $5\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ . Um pulso de 1  $\mu\text{L}$  de etanol foi injetado no sistema, mantendo o mesmo fluxo de ar durante a reação a 250 e  $300^\circ\text{C}$ .

Os produtos da reação foram verificados por meio de seus respectivos fragmentos de massa (m/e): 18 (pico base de água), 28 (pico base de etileno), 29 e 44 (pico base e pico 80% de acetaldeído, respectivamente), 31 e 45 (pico de base e pico de 55% de etanol, respectivamente) e 59 e 74 (pico de 80% e 50% de éter dietílico, respectivamente). O padrão de fragmentação por ionização eletrônica foi seguido e comparado com o Data Center do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST)<sup>65</sup>. Todos os cuidados foram tomados para determinar, em experiências separadas, os possíveis picos do padrão de fragmentação de outros produtos comuns (por exemplo, CO e CO<sub>2</sub>) para não fazer a atribuição inequívoca.

A conversão e seletividade do etanol em etileno e éter dietílico (DEE) segue as seguintes equações, onde n corresponde ao número de mols:

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{n_{\text{etanol inicial}} - n_{\text{etanol final}}}{n_{\text{etanol inicial}}} \times 100 \quad \text{eq. (3)}$$

$$\text{seletividade}_{\text{etileno}} (\%) = \frac{n_{\text{etileno}}}{n_{\text{etanol inicial}} - n_{\text{etanol final}}} \times 100 \quad \text{eq. (4)}$$

$$\text{seletividade}_{\text{DEE}} (\%) = \frac{n_{\text{DEE}}}{n_{\text{etanol inicial}} - n_{\text{etanol final}}} \times 100 \quad \text{eq. (5)}$$

Para verificar a vida útil do catalisador na reação (de 1 a 50 pulsos), foram realizados testes em um micro-reator de pulso acoplado a um sistema de cromatografia em fase gasosa (*Shimadzu*, GC-FID 2010) com uma coluna *Shimadzu* CBP1 PONA-M50-042 (50 m × 0,15 mm × 0,33 μm). Em cada análise, 0,5 μL de etanol foram injetados no reator contendo 10 mg do catalisador. Os experimentos foram realizados sob as seguintes condições: pressão a 95,6 kPa, vazão total de 6 L min<sup>-1</sup>, vazão de coluna de 0,1 mL min<sup>-1</sup>, velocidade linear de 6,4 cm s<sup>-1</sup>, vazão de purga de 1 mL min<sup>-1</sup> e separação proporção de 49; temperatura da coluna a 35 °C por 26 min. O hélio foi o gás transportador e a temperatura da chama (FID) foi de 250 °C. O catalisador foi tratado *in situ* a 250 °C por 30 min. O WHSV foi calculado em cerca de 57 h<sup>-1</sup>, pressupondo que a alimentação em massa fosse de 0,394 mg (0,5 μL) de etanol; o tempo de contato foi calculado a partir do fluxo de gás hélio (5 mL min<sup>-1</sup>) e do volume de etanol na fase gasosa (gás ideal) a 300°C, atingindo 6,9 × 10<sup>-4</sup> h e utilizando-se 10 mg de catalisador. Todos os resultados cromatográficos também foram comparados com substâncias padrão (etileno, dietileter e acetaldeído) para confirmar os tempos de retenção.

## Capítulo 4. Resultados e Discussões

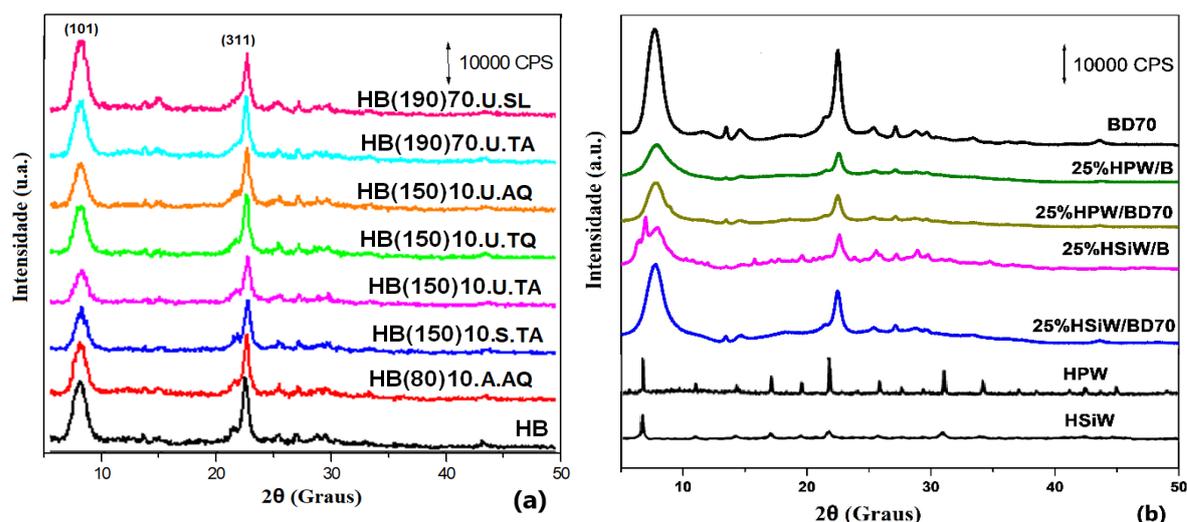
### 4.1. Caracterização dos Catalisadores

A seguir, serão discutidos os resultados obtidos para a caracterização dos catalisadores, onde analisou-se suas características morfológicas em função dos procedimentos de desaluminização e impregnação dos heteropoliácidos (HPA's) aplicados na zeólita \*BEA.<sup>66</sup>

A partir da análise de fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX/EDX), os resultados indicaram um aumento no valor da razão Si/Al dos catalisadores após o procedimento desaluminização. A amostra HB(190)70.U.TA (zeólita NH<sub>4</sub>BEA submetida a remoção teórica de 70 mol% de alumínio, à 190 °C, na presença de umidade e lavagem com solução tampão em temperatura ambiente) apresentou a maior discrepância para o valor da razão Si/Al (18,7) em relação a zeólita NH<sub>4</sub>BEA (12,5). Os resultados indicam que, experimentalmente, somente 25 mol% de Al foi retirado e que 13 mol% de Si (fornecido pelo HFSA) foi adicionado a estrutura zeolítica. Isso indica que vários procedimentos de desaluminização em estado sólido seriam necessários para uma remoção de um percentual maior de alumínio da zeólita, conforme já evidenciado para outras estruturas zeolíticas na literatura.<sup>57,67,68</sup>

Através das técnicas de difração de raios X (DRX) de pó e espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) foram obtidos os difratogramas e espectros de infravermelho das amostras representados nas Figuras 12 e 13.

A partir deles, pode-se observar que a estrutura da zeólita \*BEA permaneceu preservada mesmo após a realização do procedimento de desaluminização e impregnação dos HPA's. Observou-se nos difratogramas (Figura 12) para todas as amostras (desaluminizadas e impregnadas) a presença dos picos característicos ao polimorfo A (\*BEA), com  $2\theta$  no valor de 7,9° e 22,8°, correspondentes aos planos cristalográficos (101) e (311), respectivamente.<sup>69</sup>

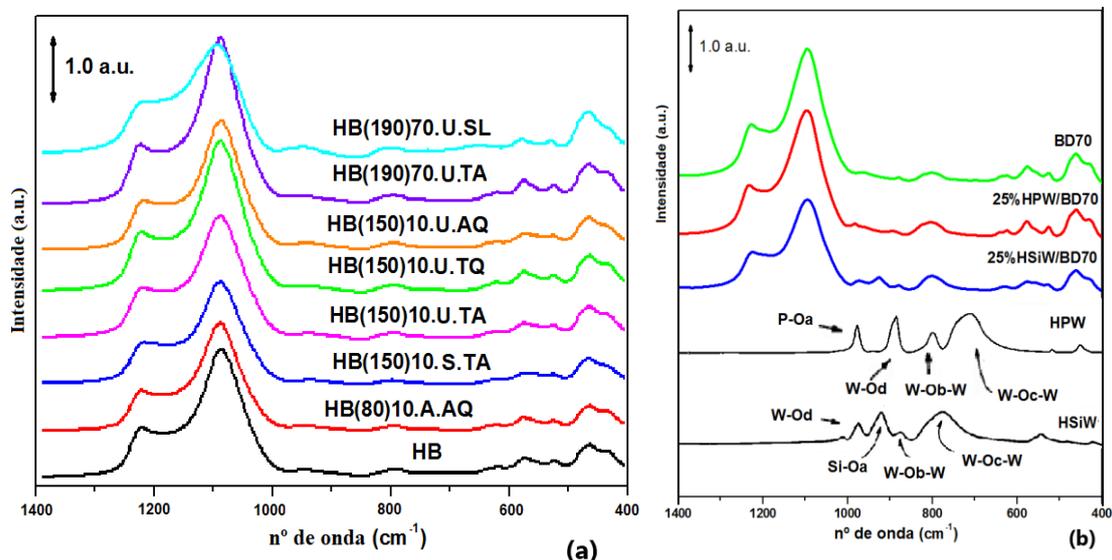


**Figura 12.** Padrões de DRX dos catalisadores desaluminizados e \*BEA protônica (HB) (a) e impregnados em BD70 e HB (b); BD70 é o mesmo que HB(190)70.H.TA

Analisando as amostras impregnadas, pode-se supor que os HPA's (HSiW e HPW) apresentaram possivelmente uma boa dispersão no suporte zeolítico devido à ausência dos picos característicos dos HPA's. Caso tenha ocorrido a formação de nanocristais, pode-se dizer que estes apresentaram tamanhos tão pequenos que os tornaram imperceptíveis a técnica de DRX. Porém, na amostra 25%HSiW/B, nota-se a presença dos picos originais característico da zeólita \*BEA em  $7,9^\circ$  referente ao plano (111) e o pico do HSiW em  $8,2^\circ$  referente ao plano (110)<sup>62</sup>. Este comportamento pode ser atribuído a possível formação de nanocristais correspondentes a interação entre o HSiW com o plano cristalográfico (111) da zeólita \*BEA, cujo tamanho do domínio cristalino médio foi determinado utilizando a equação de Scherrer's e obteve-se o valor de 23 nm.

Podemos identificar no espectro de FTIR da amostra HB (Figura 13a) as bandas características de vibração assimétrica nos tetraedros  $\text{SiO}_4$  ( $n^\circ$  de onda  $\approx 1220 \text{ cm}^{-1}$ ), a vibração assimétrica entre os tetraedros e os átomos de oxigênio da zeólita (TO –  $n^\circ$  de onda  $\approx 1089 \text{ cm}^{-1}$ ) e as bandas de vibração referentes a ligação Si–O ( $n^\circ$  de onda  $\approx 940 \text{ cm}^{-1}$ ). Observou-se um pequeno deslocamento para números de onda maiores após o procedimento de desaluminização, referente ao aumento da razão Si/Al, em concordância com a literatura.<sup>58</sup> Comportamento similar foi observado para as bandas de vibração simétrica das ligações Si–O–Si ( $n^\circ$  de onda  $\approx 799 \text{ cm}^{-1}$ ) da rede zeolítica e as vibrações que ocorrem nos anéis de 6 membros ( $n^\circ$  de onda  $\approx 628 \text{ cm}^{-1}$ ,  $572 \text{ cm}^{-1}$ ,  $526 \text{ cm}^{-1}$ ) da estrutura, resultando em uma modificação pouco perceptível, indicando que o

procedimento de desaluminização não comprometeu a estrutura zeolítica.<sup>70-73</sup> A amostra HB(190)70.U.SL, foi a que apresentou maior deslocamento na faixa do infravermelho, provavelmente devido a presença de espécies EFAL que não foram removidas devido à ausência de procedimento de lavagem do referido catalisador.

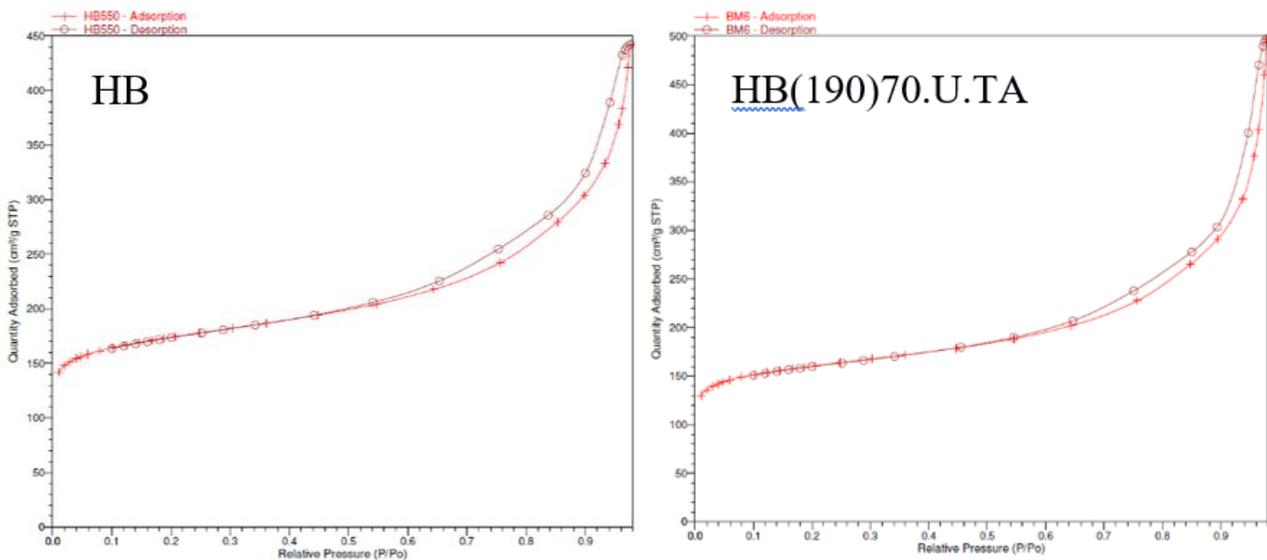


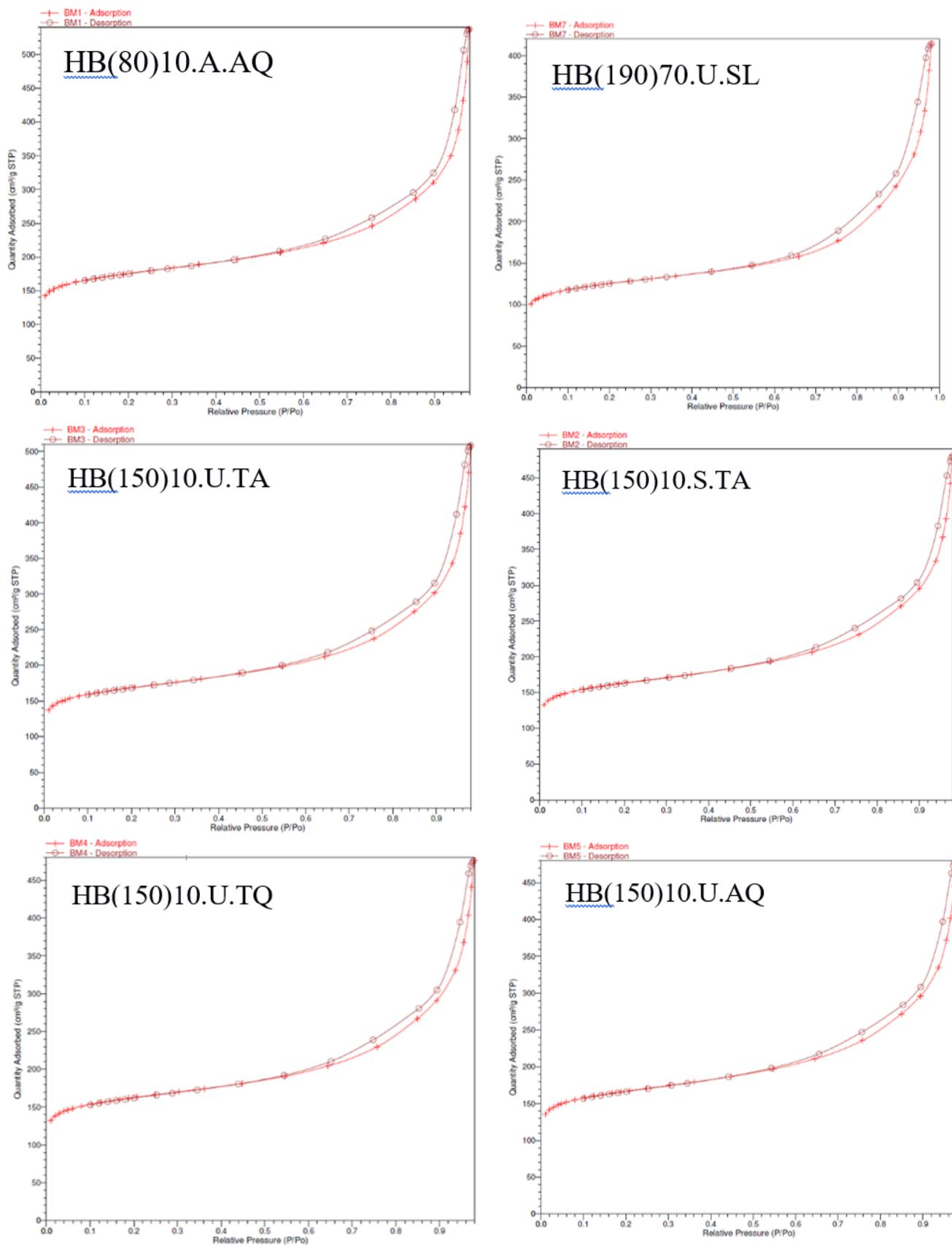
**Figura 13.** Espectros de FTIR dos catalisadores; BD70 é o mesmo que HB(190)70.U.TA

Em relação aos espectros FTIR (Figura 13b) obtidos da \*BEA desaluminizada e impregnada com os HPA's (HSiW e HPW), as amostras apresentaram bandas referentes aos HPA's e a \*BEA. No entanto, no espectro associado ao HPW na amostra suportada, temos a presença de bandas em menor intensidade com aproximadamente  $1080\text{ cm}^{-1}$  para o estiramento P-O<sub>a</sub>, a qual está encoberta pela banda de vibração assimétrica entre os tetraedros da zeólita em  $1089\text{ cm}^{-1}$ , uma banda em  $890\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento W-O<sub>b</sub>-W e outra em  $797\text{ cm}^{-1}$  para o W-O<sub>c</sub>-W, em concordância com a literatura.<sup>62</sup> Na amostra suportada com HSiW, a alteração foi mais evidente no espectro, sendo observada a presença de bandas de baixa intensidade nos valores de aproximadamente  $981\text{ cm}^{-1}$  para o estiramento W-O<sub>d</sub>,  $927\text{ cm}^{-1}$  para o Si-O<sub>a</sub>,  $885\text{ cm}^{-1}$  para o W-O<sub>b</sub>-W e em  $793\text{ cm}^{-1}$  para o W-O<sub>c</sub>-W. A presença dessas bandas, mesmo que de forma mais sutil, em ambos os casos indicam a presença da estrutura de Keggin suportado na \*BEA desaluminizada.

Foram obtidas também as isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> e os parâmetros texturais para todas as amostras (Figura 14 e Tabela 1). Através deles, pode-se dizer que mesmo após a desaluminização, as zeólitas mantiveram suas estruturas microporosas, corroborando os resultados obtidos pelas análises de DRX e FT-IR.

Em relação as isotermas, nota-se o comportamento característico adequado ao material zeolítico analisado, inferindo-se que estas correspondem a uma composição predominante do tipo I (microporoso) e contribuições do tipo IV (mesoporoso) passando por três estágios para sua formação. Primeiro, ocorre a adsorção física de monocamada de N<sub>2</sub> na superfície dos microporos ( $P/P_0 \approx 0 - 0,4$ ), seguida da formação de uma região intermediária caracterizada pelo aumento ( $P/P_0 \approx 0,4 - 0,8$ ) de adsorção correspondente à condensação capilar de N<sub>2</sub> nos mesoporos, resultando na formação de uma histerese do tipo H4 (mesoporos secundários). Finalmente no terceiro estágio, observa-se a adsorção de multicamadas sobre a superfície exterior em decorrência dos mesoporos terem sido totalmente preenchidos na etapa anterior.





**Figura14.** Isothermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> de HB e HB desaluminizadas.

A Tabela 1 apresenta as propriedades texturais das amostras desaluminizadas, onde tem-se os valores calculados para as diferentes áreas superficiais das amostras. Nota-se na segunda coluna da tabela ( $S_{\text{BET}}$  – área superficial específica) uma diminuição nos valores obtidos após o procedimento de desaluminização, podendo indicar a possível obstrução dos poros através da presença de espécies EFAL, que não foram completamente retiradas após os procedimentos de lavagem, explicando o motivo da amostra HB(190)70.U.SL apresentar maior diminuição.

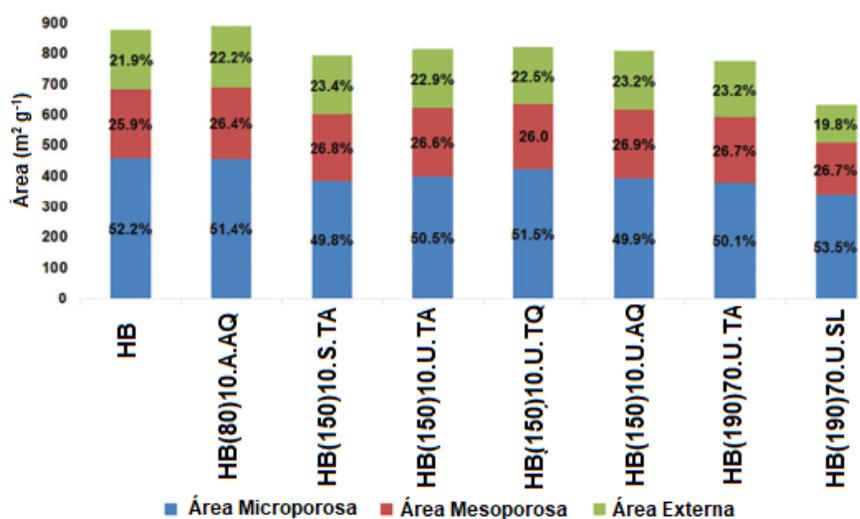
A mesma análise é observada para a terceira coluna ( $S_{\text{Ext}}$  – área superficial externa) da Tabela 1 exceto para o catalisador HB(80)10.A.AQ que apresentou um pequeno aumento, podendo inferir que a amostra não correspondeu a expectativa teórica de grau de desaluminização, possivelmente, devido as condições impostas a amostra. As áreas referentes a micro e mesoporos também apresentaram um decréscimo após o procedimento de modificação, corroborando um possível bloqueio por espécies EFAL.

**Tabela 1.** Propriedades texturais da zeólitas desaluminizadas: área superficial específica BET ( $S_{\text{BET}}$ ), área superficial externa ( $S_{\text{Ext}}$ , obtida pelo método t-plot), área superficial microporosa ( $S_{\text{Micro}}$ , BET área externa t-plot) e área superficial mesoporosa ( $S_{\text{Meso}}$ , obtida pelo método BJH).

Catalisador	$S_{\text{BET}}^a$ (m <sup>2</sup> /g)	$S_{\text{Ext}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$S_{\text{Micro}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$S_{\text{Meso}}$ (m <sup>2</sup> /g)
HB	648	192	457	227
HB(80)10.A.AQ	653	197	456	234
HB(150)10.S.TA	608	190	406	218
HB(150)10.U.TA	626	192	423	223
HB(150)10.U.TQ	607	184	423	213
HB(150)10.U.AQ	619	193	415	223
HB(190)70.U.TA	596	184	400	213
HB(190)70.U.SL	462	125	338	169

<sup>a</sup> Desvio padrão ( $2\sigma$ )  $S_{\text{BET}}$ :  $\pm 10$  m<sup>2</sup>/g

Por meio dos dados obtidos das análises texturais presentes na Tabela 1, observa-se que na maioria das amostras, a soma das áreas de microporos e externa teve uma pequena diminuição no seu valor. No entanto, a amostra que sofreu desaluminização, mas não foi submetida a lavagem, HB(190)70.U.SL, apresentou a menor área externa, indicando a deposição de espécies EFAL na área externa da zeólita.



**Figura 15.** Distribuição de áreas para HB e HB desaluminizadas

A distribuição de áreas de mesoporos e microporos na Figura 15 foi praticamente a mesma para a maioria das amostras, com exceção da HB(190)70.U.SL. Este fato, juntamente com os valores calculados para a cristalinidade relativa (C%) (Tabela 2, obtido por DRX) pode indicar que a desaluminização por troca de Al pelos átomos de Si foi efetiva, pois não foi observado um aumento significativo na área de mesoporos (o que é esperado na desaluminização por outros métodos, como vapor de água ou soluções ácidas). Também é interessante notar que a amostra HB(190)70.U.SL manteve praticamente a mesma proporção meso e microporosa, evidenciando que a possível formação de espécies EFAL (alumínio fora da rede) ocorreu de forma homogênea na estrutura da zeólita.

A Tabela 2 apresenta os dados obtidos sobre cristalinidade, propriedades texturais (microporosidade, diâmetro de mesoporos e volume de microporos) e razão média de Si/Al dos catalisadores deste trabalho. Pela coluna 2, que representa a microporosidade relativa (M %), pode-se afirmar que a estrutura de microporos das amostras não sofreu grandes alterações para a maioria destas, enquanto, a cristalinidade (C %), coluna 3, diminuiu de forma discreta corroborando os dados observados pela técnica de DRX. Como dito anteriormente, a distribuição de áreas meso e microporosas foi aproximadamente a mesma, indicando, além da efetividade do método de desaluminização, a preservação da cristalinidade das amostras. Já a amostra que não passou pelo procedimento de lavagem, HB(190)70.U.SL, apresentou baixo valor de

crystalinidade, indicando a possível formação de espécies EFAL nesta amostra, que resulta num bloqueio dos poros e diminuição do valor final.

O aumento observado no valor do diâmetro mesoporoso médio ( $D_m$ ) da zeólita amoniacal para a zeólitas protônicas, é uma consequência da calcinação inicial da amostra indicando a realização da troca de cátions de compensação ( $NH_4^+$  para  $H^+$ ). Nota-se também que a amostra sem lavagem HB(190)70.U.SL apresentou o mesmo valor de  $D_m$  que a zeólitas amoniacal, evidenciando que a presença de espécies EFAL diminuiu o volume poroso efetivo ( $V_\mu$ ) desta amostra.

Analisando a amostra HB(190)70.U.TA, os resultados indicam que estas condições de trabalho experimentais (elevada temperatura, remoção teórica de 70 mol% de Al, ambiente úmido e lavagem com solução de tampão em temperatura ambiente) favoreceram a formação de diâmetros de mesoporos maiores nos materiais zeolíticos hierárquicos resultantes. A temperatura mais alta pode ter expandido o diâmetro do mesoporo e diminuído o comprimento do poro (mantendo a área mesoporosa constante). Ao mesmo tempo, as moléculas de HSFA ocuparam os poros, reagindo e formando espécies EFAL, preservando a expansão do diâmetro do mesoporo, mesmo quando o sistema retornou à temperatura ambiente. O mesmo pode ter ocorrido com a amostra HB(190)70.U.SL, porém a falta de lavagem gerou um bloqueio dos poros ocultando este mesmo comportamento.

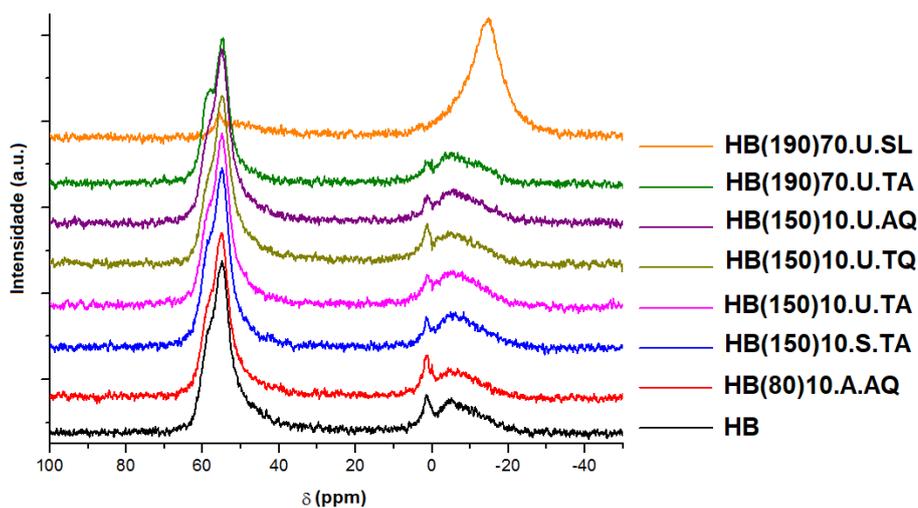
**Tabela 2.** Cristalinidade, dados texturais e razão Si/Al média para BEA amoniacal ( $NH_4B$ ), BEA protonada (HB) e catalisadores desaluminizados.

Catalisador	$M^a$ (%)	$C^b$ (%)	$D_m^c$ (nm)	$V_\mu^d$ ( $cm^3g^{-1}$ )	Razão Si/Al <sup>e</sup> ( $mol_{Si} mol_{Al}^{-1}$ )
$NH_4B$	106	82	9,1	0,18	$12,5 \pm 0,1$
HB	100	100	11,4	0,18	$12,4 \pm 0,3$
HB(80)10.A.AQ	121	84	10,8	0,18	$15,7 \pm 0,2$
HB(150)10.S.TA	108	77	11,3	0,17	$13,7 \pm 0,3$
HB(150)10.U.TA	115	74	10,9	0,18	$13,2 \pm 0,1$
HB(150)10.U.TQ	107	93	10,5	0,17	$13,2 \pm 0,1$
HB(150)10.U.AQ	108	93	11,7	0,17	$15,1 \pm 0,2$
HB(190)70.U.TA	112	87	12,5	0,17	$18,7 \pm 0,1$
HB(190)70.U.SL	94	83	9,1	0,14	$14,3 \pm 0,1$

<sup>a</sup> microporosidade relativa; <sup>b</sup> cristalinidade relativa (DRX); <sup>c</sup> diâmetro médio de mesoporos (BJH); <sup>d</sup> volume de microporos (t-plot); <sup>e</sup> razão Si/Al média (FRX/EDX). O valor de referência fornecido pela Zeolyst foi Si/Al = 12,5 ( $mol_{Si} mol_{Al}^{-1}$ ) para  $NH_4B$ . Desvio padrão ( $2\sigma$ ):  $D_m: \pm 2$  nm

A obtenção da razão Si/Al por fluorescência de raios X (Tabela 2) indicou que a amostra a amostra HB(190)70.U.TA apresentou a mais alta razão média Si/Al. Vale ressaltar que esta técnica calcula a quantidade total de Si e Al da amostra, considerando tanto espécies presentes na rede como fora da rede cristalina da zeólita. Assim, a amostra HB(190)70.U.SL, não apresentou uma variação com valor significativo, pois a falta de lavagem deve ter deixado o Al removido durante a desaluminização em forma de espécies EFAL. O aumento da razão Si/Al para esta amostra pode ser resultado da incorporação de átomos de Si provenientes do HFSA na estrutura do catalisador.

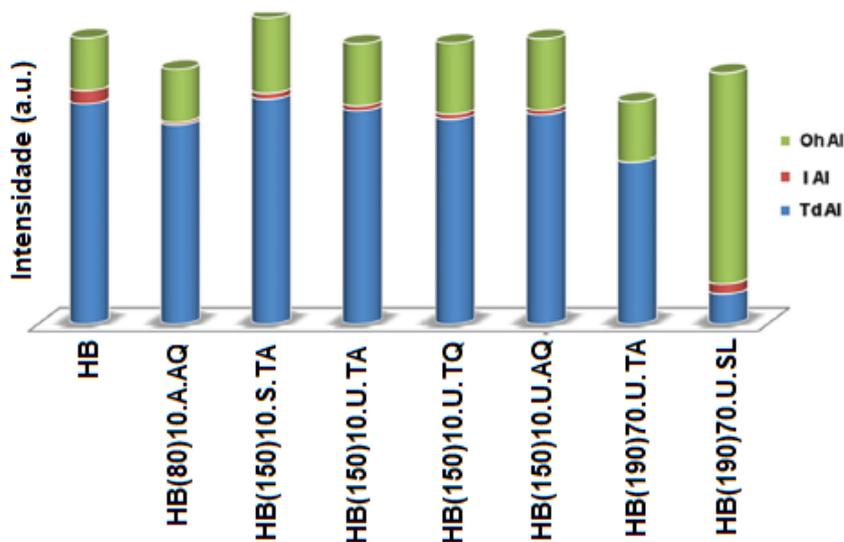
Os sinais obtidos pela técnica de MAS RMN de  $^{27}\text{Al}$  (Figura 16) foram integrados em duas faixas distintas de deslocamento químico, sendo de 40 a 70 ppm (Al tetraédrico:  $T_d$  Al) e -22 a 10 ppm (Al octaédrico:  $O_h$  Al). Os ombros que aparecem nos principais sinais em torno de 60 ppm e 0 ppm são atribuídos aos Al tetraédricos e octaédricos dos polimorfomos A e B da \*BEA.<sup>74</sup> Em relação a distribuição relativa das espécies de Al (tetraédrico e octaédrico), observa-se através do cálculo das áreas dos sinais que após o procedimento de desaluminização, observou-se um aumento dos Al  $T_d$  e uma diminuição dos Al  $O_h$ , o que pode ser uma consequência de uma redistribuição Al octaédricos para uma geometria tetraédrica.



**Figura 16.** Espectros de MAS RMN de  $^{27}\text{Al}$  para HB e zeólitas HB desaluminizadas.

Os resultado obtidos por MAS RMN de  $^{27}\text{Al}$ , nas Figuras 16 e 17, mostram que a amostra HB(190)70.U.SL foi a que apresenta a menor quantidade de Al tetraédrico, portanto, sendo a mais eficaz na desaluminização. No entanto, esta amostra apresentou quantidades enormes de espécies EFAL, como pode ser visto pela presença de grande quantidade de Al octaédrico ( $\text{AlF}_6$ ) o que poderia ter levado a baixa capacidade catalítica.

Os resultados dos testes de fluorescência de raios X mostraram que o catalisador HB(190)70.U.TA é o que apresentou a menor quantidade de átomos de alumínio.



**Figura 17.** Distribuição do ambiente de Al obtida pela integração de sinais MAS RMN  $^{27}\text{Al}$ , Td: tetraédrico, I: intermediário (tetraédrico distorcido ou pentacoordenado), Oh: octaédrico.

#### 4.2. Caracterização ácida dos catalisadores por adsorção gasosa de piridina

Através da técnica de adsorção gasosa de piridina, pode-se analisar a proporção dos sítios ácidos, característicos para cada amostra de catalisador modificado e compará-los ao catalisador em sua forma protônica. A Tabela 3 apresenta a razão entre sítios ácidos de Brønsted/Lewis e o número total de sítios ácidos (Brønsted + Lewis) formados no catalisador.

A partir dos resultados, pode-se inferir que a amostra HB(190)70.U.SL (sem lavagem) apresentou o menor número de sítios ácidos, indicando menor adsorção de piridina durante a análise. Baseado nas caracterizações dos catalisadores no item 4.1, era esperado que esta amostra apresentasse uma baixa quantidade de piridina adsorvida, pois esta zeólita modificada é a que apresenta maior grau de bloqueio dos poros (espécies EFAL), o que resultou na inacessibilidade dos sítios ácidos de Lewis, com isso, deixando um pequeno número de sítios ácidos acessíveis ( $0,06 \text{ mmol g}^{-1}$ ) em comparação aos outros catalisadores ( $\sim 0,5-0,7 \text{ mmol g}^{-1}$ ).

**Tabela 3.** Proporção de sítios ácidos de Brønsted/Lewis e  $n_{py}$ : número total de sítios ácidos

Catalisador	Brønsted/Lewis Razão <sup>a</sup>	$n_{py}$ <sup>b</sup> /(mmol g <sup>-1</sup> )
HB	1,44	0,70
HB(80)10.A.AQ	1,49	0,71
HB(150)10.S.TA	1,89	0,65
HB(150)10.U.TA	2,29	0,69
HB(150)10.U.TQ	1,67	0,70
HB(150)10.U.AQ	1,70	0,67
HB(190)70.U.TA	1,56	0,49
HB(190)70.U.SL	-	0,06

<sup>a</sup> razão obtida pela integração das bandas de infravermelho após a adsorção de piridina (unidades arbitrárias); <sup>b</sup>  $n_{py}$ : quantidades de sítios ácidos determinados por análise termogravimétrica (TG) de piridina adsorvida.

A maioria das amostras desaluminizadas apresentou uma diminuição nas quantidades dos sítios ácidos, mas um aumento na razão Brønsted/Lewis, consequência esperada após o processo de desaluminização, no qual, quando ocorre a perda de um átomo de Al tetraédrico e conseqüentemente de um sítio ácido de Brønsted.

Observou-se um aumento da razão de sítios ácidos de Brønsted/Lewis após as modificações dos catalisadores, indicando a perda de sítios ácidos de Brønsted e o aumento ao acesso dos sítios ácidos de Lewis. Além disso, observa-se que, ao comparar as amostras HB(190)70.U.TA e HB(190)70.U.SL, a diminuição do número de sítios ácidos de Lewis é mais pronunciada do que a redução do número de sítios ácidos de Brønsted, levando em consideração que a diferença entre esses materiais envolve apenas o procedimento de lavagem, podendo-se inferir que a queda de sítios ácidos dependia mais da limpeza dos poros e canais da zeólitas do que da remoção do Al da estrutura.

### 4.3. Teste Catalítico

Após a caracterização dos catalisadores, estes foram aplicados na reação de desidratação do etanol, por meio do microrreator de pulso acoplado em um cromatógrafo gasoso com detector de ionização de chama.

Para selecionar o melhor catalisador entre os catalisadores modificados, primeiro a reação foi submetida a alta condição de WHSV (velocidade espacial horária mássica), o que possibilita menor tempo de contato entre substrato e catalisador, conseqüentemente menor possibilidades de reações entre produtos e/ou reagentes e produtos, gerando altas conversões, porém perdendo em termos de seletividade.

Portanto, analisando os dados da Tabela 4, pode-se dizer que o catalisador HB(190)70.U.TA, que possui uma quantidade intermediária de sítios ácidos ( $n_{py} = 0,49$  mmol  $g^{-1}$ ) e de razão de sítios ácidos de Brønsted/Lewis (razão = 1,56) comparado aos valores da HB, foi o que apresentou melhor valor de conversão de etanol (72%). Indicando que a relação entre o número total de sítios ácidos e a conversão de etanol não é uma característica proeminente, não necessariamente, quando a amostra apresentar maior quantidade de sítios ácidos, ela irá gerar maior conversão de etanol. Pode-se dizer também, que estes valores não apresentam um comportamento linear, podendo estar sujeitos a interferências construtivas e destrutivas da estrutura zeolítica, além das interferências impostas pelas condições catalíticas (WHSV).

A característica de hidrofobicidade<sup>62,75</sup> de um catalisador pode ser bastante relevante durante a reação de desidratação, pois a água liberada na reação pode competir com o etanol pelos sítios ácidos disponíveis. Quando o sistema é mais hidrofóbico, como por exemplo, a amostra HB(190)70.U.TA, a molécula de água pode sair da superfície mais rapidamente, tornando os sítios ácidos mais acessíveis ao etanol.

Seguindo o raciocínio em relação a difusão do etanol no catalisador, uma amostra que apresenta diâmetro de poro maior, também pode apresentar uma resposta catalítica melhor, devido a maior acessibilidade do etanol aos sítios ácidos, como o catalisador HB(190)70.U.TA que apresentou maior diâmetro de mesoporos (Tabela 2 –  $D_m = 12,5$  nm) entre os catalisadores estudados. Assim, a reação de desidratação de etanol para etileno por catálise utilizando a \*BEA desaluminizada parece ser mais dependente das condições de difusão das moléculas de etanol, do que do número de sítios ácidos presentes no catalisador.

**Tabela 4.** Sítios ácidos, conversão de etanol dos catalisadores e coque formado após a reação de desidratação do etanol.

Catalisador	Razão		Conversão etanol <sup>c</sup> (%)	Coque <sup>d</sup> (%)
	Brønsted/Lewis <sup>a</sup>	n <sub>py</sub> <sup>b</sup> (mmol g <sup>-1</sup> )		
HB	1,44	0,70	62	0,2
HB(80)10.A.AQ	1,49	0,71	45	0,4
HB(150)10.S.TA	1,89	0,65	44	0,2
HB(150)10.U.TA	2,29	0,69	58	0,3
HB(150)10.U.TQ	1,67	0,70	54	0,3
HB(150)10.U.AQ	1,70	0,67	54	0,2
HB(190)70.U.TA	1,56	0,49	72	0,6
HB(190)70.U.SL	5,14	0,06	19	0,2

<sup>a</sup> razão obtida pela integração das bandas de infravermelho após a adsorção de piridina (unidades arbitrárias); <sup>b</sup> n<sub>py</sub>: quantidades de sítios ácidos determinados por análise termogravimétrica (TG) de piridina adsorvida; <sup>c</sup> conversão de etanol para produtos (etileno e éter dietílico) obtido pela integração dos picos cromatográficos; <sup>d</sup> coque formado na zeólita após a reação catalítica, obtido através de análise elementar (CHN).

O aprimoramento deste processo catalítico está relacionado com a redução à restrição de difusão do reagente nos mesoporos, pois a zeólita \*BEA tem uma melhor difusão devido à ausência de cavidades, quando comparada por exemplo a zeólita Y.<sup>76</sup> Essa possibilidade é consistente com a conclusão de Phung et al.<sup>76</sup> que afirmaram em estudos que para algumas zeólitas, os efeitos de confinamento influenciam na reação de desidratação, no entanto, a difusão de moléculas não pode ser a única atividade que influencia a reação estudada. Considerando isso, é provável que a extensão da desidratação catalítica do etanol dependa de uma combinação de efeitos de difusão e hidrofobicidade e pode-se afirmar que a amostra HB(190)70.U.TA é a amostra que apresentou a melhor combinação entre esses dois fatores comentados acima.

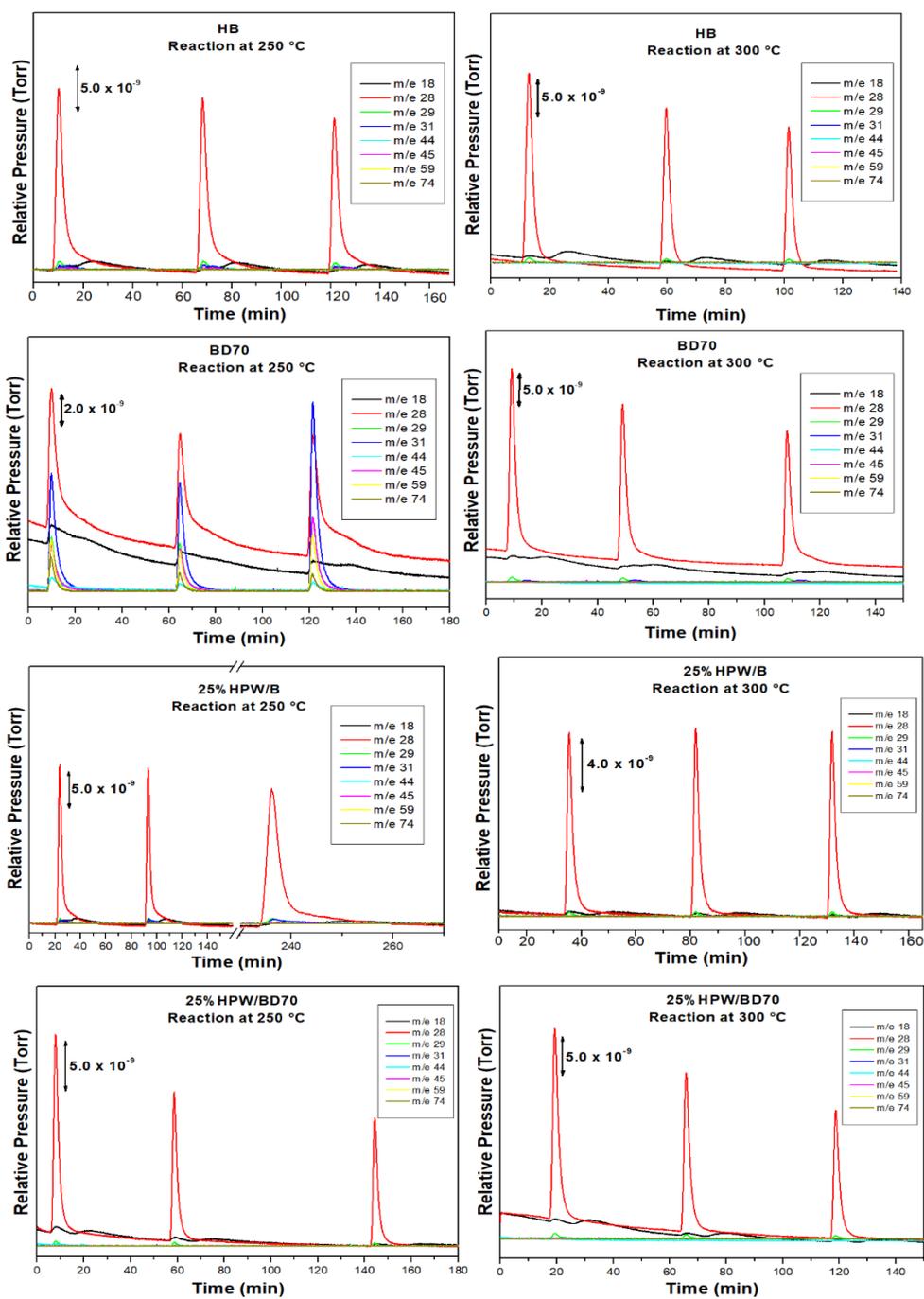
Os materiais zeolíticos com estruturas hierárquicas<sup>77</sup> possuem pelo menos dois tipos de porosidade: os microporos e os mesoporos. Eles oferecem uma solução para o problema de transferência de massa associado às zeólitas tradicionais, pois combinam em um único material, as características catalíticas dos microporos e as propriedades

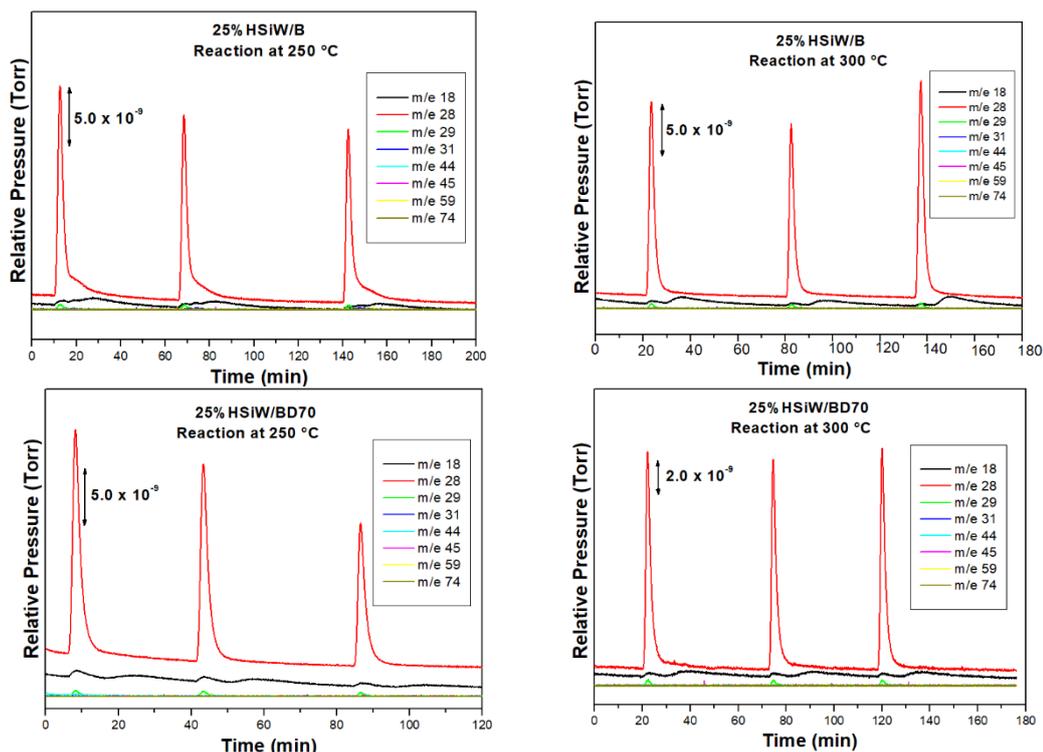
aprimoradas dos mesoporos. Estes cristais hierárquicos podem ser produzidos através do tratamento de desaluminização da \*BEA.

O uso de estruturas hierárquicas possui efeitos positivos nas reações que normalmente são limitadas pela difusão intra-cristalina dos reagentes nos mesoporos. Estas modificações relacionadas aos efeitos de difusão e acidez, explica o porquê da amostra HB(190)70.U.SL apresentar a pior resposta catalítica (19% de conversão de etanol – Tabela 4), devido ao alto bloqueio dos poros e a inacessibilidade dos sítios ácidos, ambos provocados pela falta de lavagem da amostra.

Observa-se na Tabela 4, que a formação de coque (espécies carbônicas – localizadas na superfície interna ou externa da zeólita que podem interferir na desativação do catalisador) após a reação de desidratação do etanol foi praticamente a mesma para todos os catalisadores, exceto para o HB(190)70.U.TA, que promoveu a maior conversão em etileno. Em resultados de outras pesquisas desta mesma reação, a maior taxa de conversão resultou em maiores quantidades de coque.<sup>78</sup>

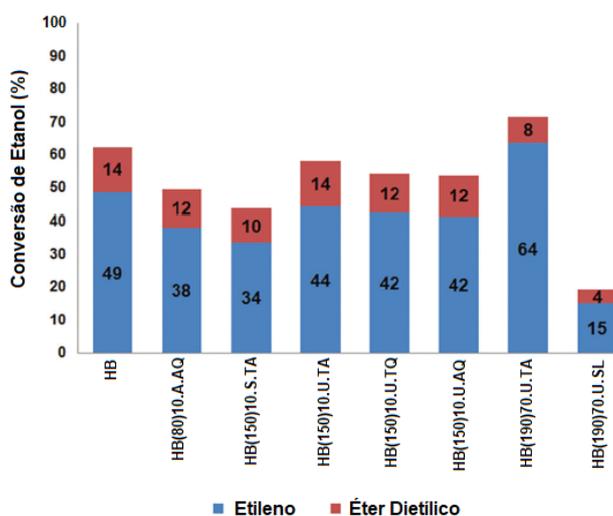
Em relação à seletividade do catalisador, é relevante lembrar que esta reação pode ter como subprodutos<sup>25,41,42,55</sup> acetaldeído e compostos leves, como CO<sub>2</sub>, CO e H<sub>2</sub>, porém, neste trabalho foram detectados apenas os compostos de etileno e éter dietílico. A Figura 18 apresenta os espectros de massa para a desidratação catalítica de etanol em diferentes temperaturas. Os produtos da reação foram determinados via seus respectivos fragmentos de massa (m/e): 18 (pico base para água); 28 (pico base para etileno); 29 e 44 (pico base e 80% de intensidade para acetaldeído, respectivamente); 31 e 45 (pico base e 55% de intensidade para etanol, respectivamente); e 59 e 74 (80% e 50% de intensidade para éter dietílico, respectivamente). O padrão de fragmentação por ionização eletrônica foi comparado ao banco de dados do *National Institute of Standards and Technology* (NIST), *chemistry webook*.<sup>65</sup> Em experimentos separados, os possíveis picos do padrão de fragmentação de outros produtos comuns (e.g., CO, CO<sub>2</sub>) foram determinados, de modo a realizar uma atribuição inequívoca.





**Figura 18.** Espectros de massa contínuos para a desidratação catalítica do etanol em diferentes temperaturas usando diferentes catalisadores.

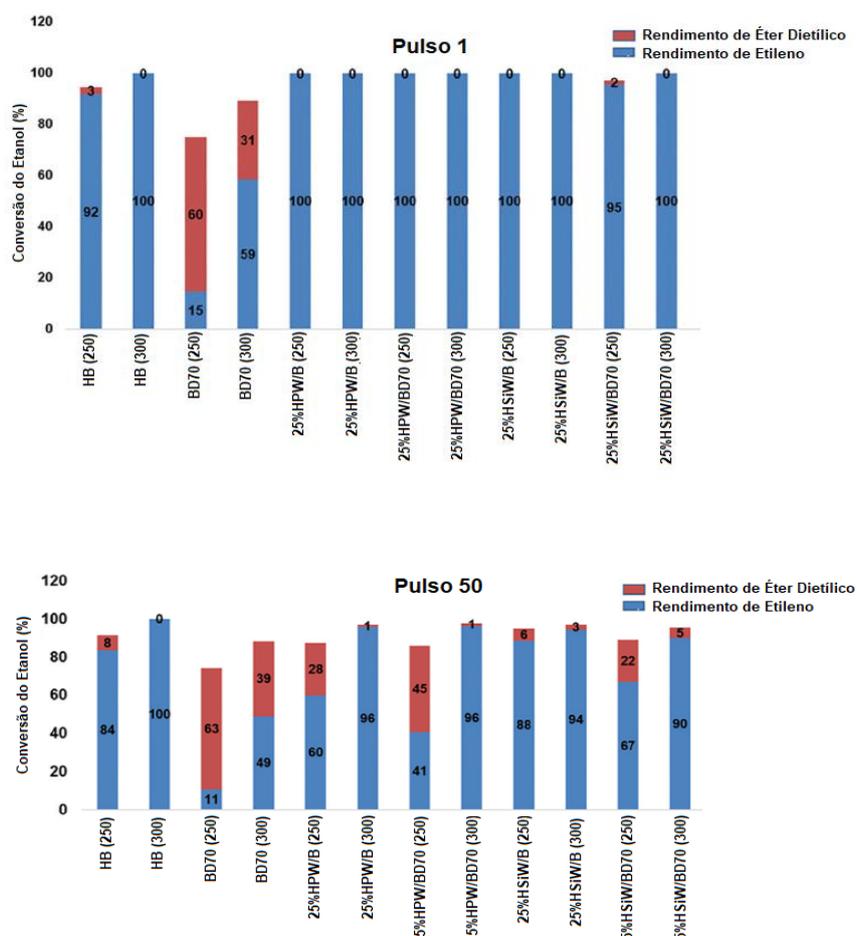
A Figura 19 indica que o catalisador HB(190)70.U.TA apresentou a maior seletividade 89% (considerando a conversão total de 72%  $\rightarrow (64/64 + 8) \times 100$ ) em etileno para a conversão de etanol após 10 pulsos de etanol à uma temperatura de 300 °C e com WHSV = 3247 h<sup>-1</sup>, enquanto a zeólita \*BEA protônica (HB) apresentou apenas 49% de seletividade para etileno.



**Figura 19.** Conversão e seletividade de etanol em etileno e éter etílico para zeólitas HB e HB desaluminizadas.

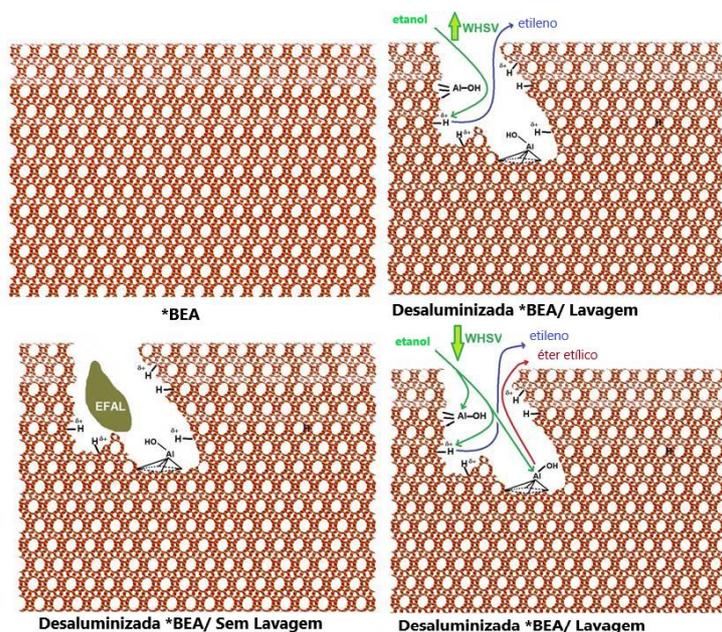
Após o catalisador com melhor rendimento ser determinado, HB(190)70.U.TA, este foi testado na mesma reação de desidratação do etanol sob várias condições e comparado com outros catalisadores previamente sintetizados. A reação foi executada sob baixa condição de WHSV ( $57 \text{ h}^{-1}$ ) e monitorada de 1 a 50 pulsos e os catalisadores foram testados em duas temperaturas: 250 e 300 °C. Para representar o catalisador HB(190)70.U.TA, a notação utilizada foi BD70.

Os resultados da conversão do etanol utilizando o catalisador BD70, a \*BEA protônica (HB) e os catalisadores impregnados com HPA's (HPW e HSiW) em HB e BD70 são apresentados na Figura 20. De acordo com o princípio termodinâmico, em temperaturas mais altas a reação de desidratação de etanol<sup>47,51,52,79</sup> em etileno é conduzida com mais intensidade e este comportamento é observado tanto para o pulso 1 quanto para o pulso 50, quando a reação é realizada na temperatura de 300 °C, observando-se a formação predominante de etileno para a maioria dos catalisadores.



**Figura 20.** Conversão e seletividade de etanol em etileno e éter dietílico, para os catalisadores estudados. Temperatura: 250°C e 300 °C, Pulso 1 e 50 (WHSV =  $57 \text{ h}^{-1}$ )

O procedimento de desaluminização aumentou o diâmetro de mesoporos no catalisador BD70, podendo ter produzido espécies ( $\equiv\text{Al}-\text{OH}$ ), como apresentado na Figura 21.



**Figura 21.** Representação porosa da zeólita \*BEA antes de depois da reação com HSFA, mostrando a formação de espécies de alumínio fora da rede (EFAL) na \*BEA/ sem lavagem e a seletividade do produto dependendo de WHSV.

Sendo assim, comparando as condições de WHSV aplicados aos catalisadores, pode-se dizer, que quando a reação foi submetida à alta condição de WHSV, as moléculas de etanol interagem preferencialmente com os sítios ácidos de Brønsted ao invés dos sítios ácidos de Lewis; isto ocorre devido aos sítios ácidos de Brønsted apresentarem maior energia livre na superfície do catalisador.<sup>80</sup> Por isso, em altas condições de WHSV (3247  $\text{h}^{-1}$ ), o catalisador BD70 apresentou o melhor resultado para a conversão de etanol em etileno. Por outro lado, quando foram impostas baixas condições de WHSV (57  $\text{h}^{-1}$ ) na reação, o principal produto observado foi o éter dietílico, devido aos diferentes efeitos de difusão causados pela baixa condição de WHSV. Nesta condição, os sítios ácidos de Lewis também poderiam ser alcançados e o éter dietílico seria produzido de forma competitiva. Em outro trabalho do nosso grupo de pesquisa<sup>81</sup>, indicou que o melhor catalisador desaluminizado BD70 após impregnação de 18 mol% de pentóxido de níobio apresentou alta seletividade para éter dietílico (97%) com 61% de conversão após 50 pulsos de etanol à 230 °C. Estas condições resultaram em uma ligação proveitosa das

moléculas de etanol à sítios ácidos vizinhos nos canais da zeólita, facilitando a formação bimolecular do éter dietílico, possivelmente através de um mecanismo SN2.<sup>81</sup>

O coque também desempenha um papel importante na desativação dos catalisadores ao observarmos que o rendimento geral diminuiu no pulso 50, embora a seletividade para obtenção do éter dietílico tenha aumentado para a maioria dos catalisadores (Figura 20). Esse resultado pode ser atribuído à força dos sítios ácidos de Brønsted, que provavelmente foram bloqueadas pelo coque, fazendo com que os sítios ácidos de Lewis ganhem a preferência no processo.

Analisando o comportamento catalítico dos catalisadores em geral, a formação de etileno deve estar relacionada a um equilíbrio ótimo entre fatores difusionais, hidrofobicidade e propriedades ácidas de Brønsted. Analisando os resultados do pulso 1 para os catalisadores suportados, os heteropoliácidos (HPW e HSiW) desempenharam o papel de aumentar os sítios de Brønsted, e assim, observou-se apenas a conversão de etanol para etileno. Já, quando a reação ocorre no pulso 50, o éter dietílico começa a ser produzido também. Este comportamento deve-se à degradação do heteropoliácido suportado devido às condições impostas de alta temperatura e por um período maior de reação, com isso, os sítios ácidos de Lewis são favorecidos e podem ser formados a partir de óxidos.

Comparando os catalisadores 25%HPW/BD70 e 25%HSiW/BD70 com o HB nas duas temperaturas reacionais, os catalisadores suportados apresentaram uma menor conversão do substrato sugerindo que os sítios ácidos externos da zeólitas estão sendo inibidos pela impregnação dos heteropoliácidos. Foi demonstrado, através da comparação entre os domínios cristalinos dos HPA's (maiores) e da zeólita HB, podendo-se dizer que os heteropoliácidos foram impregnados na superfície externa das zeólitas e não na parte interna. Considerando que os catalisadores HB e HPA/HB possuem a mesma estrutura da zeólita, a atividade catalítica superior do catalisador HB deve ser atribuída à superfície hidrofóbica, que poderia enriquecer o substrato do álcool, e de uma certa forma, manter a água longe dos sítios ácidos. Essas características são favoráveis às reações de desidratação promovendo assim a mudança do equilíbrio da reação para a formação do etileno. Nota-se que após os 50 pulsos de etanol, o catalisador HB na temperatura reacional de 300 °C ainda mostrou uma conversão de 100% de etanol e 100% de seletividade de etileno, indicando que a hidrofobicidade da superfície se manteve constante após um alto número de pulso.

Ainda em relação a Figura 20, o catalisador BD70, a 300 °C, apresentou uma boa atividade catalítica mesmo em baixas condições de WHSV. A conversão dele, a 50 pulsos, foi no total de 88%, contando 39% de formação de éter dietílico e 49% de etileno. Já, na condição de alto WHSV houve 72% de conversão total, considerando 8% de formação de éter dietílico e 64% de etileno em relação a 10 pulsos. Observa-se que a formação que favorece o éter dietílico é ainda melhor na temperatura de 250 °C a 50 pulsos, onde se tem a conversão de 63% de éter dietílico e apenas 11% de etileno, indicando uma seletividade significativa em relação ao éter dietílico, característica relativa à quantidade dos sítios ácidos de Lewis presentes.

## Capítulo 5. Conclusão e Perspectivas

Materiais renováveis, como o bioetanol, são cruciais para a sustentabilidade das indústrias e a Catálise é importante para a produção de fontes de energia mais limpas por processos sustentáveis, visando a Química Verde. Nesse contexto, a desidratação do etanol é um processo fundamental e o uso de zeólitas como catalisadores heterogêneos tem sido promissor.

A modificação da zeólita \*BEA por um procedimento de desaluminização pós-síntese foi realizada em estado sólido utilizando hexafluorossilicato de amônia (HSFA) e alguns parâmetros reacionais foram avaliados, como temperatura, porcentagem de remoção de alumínio da zeólita, presença de umidade e tipo de lavagem do catalisador. Este procedimento de desaluminização mostrou-se satisfatório já que os catalisadores mantiveram suas estruturas cristalinas e apresentaram uma estrutura hierárquica com micros e mesoporos presentes.

A zeólita \*BEA desaluminizada teve sua atividade catalítica testada na reação de desidratação do etanol, utilizando um microrreator de leito fixo pulsado acoplado a um cromatógrafo em fase gasosa ( $WHSV = 3247h^{-1}$ ). As condições que favoreceram o desenvolvimento do melhor catalisador foram temperatura de 190°C, remoção teórica de 70 mol %, na presença de umidade e lavagem com tampão a 25 °C. De fato, 25 mol% de Al foi removido e 13 mol% foi adicionado. Essas condições produziram a melhor amostra com diâmetro de mesoporos maiores (melhor difusão de reagentes e produtos) e maior hidrofobicidade (maior razão Si/Al). Esta amostra apresentou os melhores resultados para a reação de desidratação do etanol (300 °C, 72% de conversão de etanol, sendo 64% de etileno e 8% de éter dietílico).

Para avaliar a importância do tipo de sítio ácido na zeólita desaluminizada (Brønsted/Lewis), e em especial os sítios de Brønsted, os catalisadores desaluminizados foram impregnados com heteropoliácidos ( $H_3PW_{12}O_{40}$  ou  $H_4SiW_{12}O_{40}$ ) e testados em condição de baixo  $WHSV$  ( $57h^{-1}$ ). Os catalisadores suportados apresentaram melhores conversões e seletividades para etileno no pulso 1, mas a seletividade para o éter dietílico aumentou para o pulso 50. Foi possível determinar que os sítios ácidos de Lewis podem promover a formação intermolecular preferencial do éter dietílico, enquanto os sítios de Brønsted promovem a reação intramolecular, favorecendo a produção de etileno.

Com isso, este trabalho demonstra a importância do design de um catalisador e as condições em que a reação será realizada. A partir da aplicação dos catalisadores

desenvolvidos (protônico, desaluminizado e suportado) neste trabalho, nota-se que as condições reacionais do microrreator interferem na seletividade do catalisador produzido, podendo indicar alta seletividade para a formação de etileno, como também para o éter dietílico. Assim, a produção do produto pretendido pode ser ajustada, o que demonstra a versatilidade do catalisador em condições amenas, sem solvente e em um simples microrreator de pulso.

Como perspectivas para este trabalho, pretendemos repetir o procedimento de desaluminização várias vezes de modo a conseguir remover mais átomos de alumínio e aumentar a mesoporosidade dos catalisadores; realizar a reação de desidratação de isobutanol, visando a polimerização posterior do isobuteno; e realizar experimentos de calorimetria de modo a quantificar em termos de força os sítios ácidos presentes nos catalisadores.

## 6. Referências

1. Weitkamp, J.; *Solid State Ionics* **2000**, *131*, 175.
2. Wisniak, J.; *Educ. química* **2010**, *21*, 60.
3. Zott, R.; *Angew. Chemie Int. Ed.* **2003**, *42*, 3990.
4. Pereira, L. dos S. *Considerações sobre o energeticismo e a catálise na obra de Wilhelm Ostwald*; Salvador, 2015.
5. Laidler, K. J.; *The World of Physical Chemistry*; Oxford University press: New York, 1993.
6. Ostwald, W.; *Zeitschrift für physikalische Chemie* <http://www.chemteam.info/Chem-History/Ostwald-1888.htm> (accessed Aug 12, 2020).
7. MLA style: The Nobel Prize in Chemistry 1909. NobelPrize.org. Nobel Media AB <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1909/summary> (accessed Apr 21, 2021).
8. Che, M. ; *Catal. Today* **2013**, *218–219*, 162.
9. Mond, L.; Langer, C.; Quincke, F. ; *J. Chem. Soc. Trans.* **1890**, *57*, 749.
10. Nye, M. J.; *Isis* **1977**, *68*, 375.
11. MLA style: Paul Sabatier – Biographical. NobelPrize.org. Nobel Media AB 2021. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1912/sabatier/biographical> (accessed Apr 21, 2021).
12. Atkins, P.W.; Jones, L. *Princípios de Química: questionando a vida moderna o meio ambiente.*; bookman, Ed.; 3rd ed.; Porto Alegre, 2006.
13. Ciola, R. *Fundamentos da Catálise*; Moderna, E., Ed.; 1st ed.; São Paulo, 1981.
14. Yuryev, R.; Liese, A.; *ChemCatChem* **2010**, *2*, 103.
15. Stoltze, P. *Introduction to heterogeneous catalysis*; Science, D. of C. and A. E., Ed.; Aalborg University.
16. Dias, F. R. F.;\* Ferreira, V. F.; Cunha, A. C.; *Rev. virtual química* **2012**, *4*, 840.
17. P. W. Atkins; D. F. Shriver *Química Inorgânica*; bookman, Ed.; 2008.
18. Tanabe, Kozo. Misono, Makoto. Ono, Yoshio. Hattori, H.; *NEW SOLID ACIDS AND BASES: THEIR CATALYTIC PROPERTIES*; KOSANSHA, E., Ed.; 1989.
19. Guisnet, Michel. Gilson, J.-P.; *Zeolites for Cleaner Technologies*; Press, I. C., Ed.; London, 2002.
20. Cejka, Jiri. Morris, Russell E. Nachtigall, P.; *Zeolites in Catalysis: Properties and Applications*; The Royal Society of Chemistry, 2017.
21. Cejka, Jiri. Corma, Avelino. Zones, S. *Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications*; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010.
22. Xiao, F.-S. M. X. *Zeolites in Sustainable Chemistry: Synthesis, Characterization and Catalytic Applications*; Springer, Ed.; 2016.
23. Colella, C.; Gualtieri, A. F.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, *105*, 213.

24. Weitkamp, J. Puppe, L. *Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1999.
25. *Bio-Based Chemicals*; 2020.
26. Grecco, S. de T. F.; Rangel, M. do C.; Urquieta-Gonzalez, E. A.; *Química Nov.* **2013**, *36*, 131.
27. Braga, A. A. C.; Morgon, N. H.; *Química Nov.* **2007**, *30*, 178.
28. International Union of Pure and Applied Chemistry <https://iupac.org>.
29. Luna, F. J.; Schuchardt, U.; *Química Nov.* **2001**, *24*, 885.
30. IZA Database of Zeolite Structures <http://www.iza-structure.org/databases/>.
31. Müller, J. M. A Influência do Processo de Desaluminização na Estrutura, Acidez e Propriedade Catalítica de Zeólitas, 2017.
32. Silaghi, M.-C.; Chizallet, C.; Sauer, J.; Raybaud, P.; *J. Catal.* **2016**, *339*, 242.
33. Newsam, J. M.; Treacy, M. M. J.; Koetsier, W. T.; De Gruyter, C. B.; *Proc. R. Soc. Lond. A. Math. Phys. Sci.* **1988**, *420*, 375.
34. Anastas, P. T.; Kirchhoff, M. M.; *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 686.
35. Wilson, K.; *Appl. Organomet. Chem.* **2007**, *21*, 1002.
36. Liu, S.; Wu, J.-F.; Ma, L.-J.; Tsai, T.-C.; Wang, I.; *J. Catal.* **1991**, *132*, 432.
37. Higgins, J. B.; LaPierre, R. B.; Schlenker, J. L.; Rohrman, A. C.; Wood, J. D.; Kerr, G. T.; Rohrbaugh, W. J.; *Zeolites* **1988**, *8*, 446.
38. Sun, J.; Zhu, G.; Chen, Y.; Li, J.; Wang, L.; Peng, Y.; Li, H.; Qiu, S.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, *102*, 242.
39. Misono, M. *Heterogeneous catalysis of mixed oxides : Perovskite and heteropoly catalysts.*; Elsevier, 2013.
40. Morschbacker, A.; *Polym. Rev.* **2009**, *49*, 79.
41. Zhang, X.; Wang, R.; Yang, X.; Zhang, F.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *116*, 210.
42. Takahara, I.; Saito, M.; Inaba, M.; Murata, K.; *Catal. Letters* **2005**, *105*, 249.
43. Bondareva, V. M.; Kardash, T. Y.; Ishchenko, E. V.; Sobolev, V. I.; *Catal. Ind.* **2015**, *7*, 104.
44. Zhang, M.; Yu, Y.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 9505.
45. Narula, C. K.; Li, Z.; Casbeer, E. M.; Geiger, R. A.; Moses-Debusk, M.; Keller, M.; Buchanan, M. V.; Davison, B. H.; *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 16039.
46. Bi, J.; Guo, X.; Liu, M.; Wang, X.; *Catal. Today* **2010**, *149*, 143.
47. Alexopoulos, K.; John, M.; Van der Borgh, K.; Galvita, V.; Reyniers, M.-F.; Marin, G. B.; *J. Catal.* **2016**, *339*, 173.
48. Shantappa S. Jewur; *Quim. Nova* 1984.
49. John, M.; Alexopoulos, K.; Reyniers, M.-F.; Marin, G. B.; *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 1055.

50. John, M.; Alexopoulos, K.; Reyniers, M.-F.; Marin, G. B.; *J. Catal.* **2015**, *330*, 28.
51. Derouane, E. G.; Nagy, J. B.; Dejaifve, P.; van Hooff, J. H. C.; Spekman, B. P.; Védrine, J. C.; Naccache, C.; *J. Catal.* **1978**, *53*, 40.
52. Le Van Mao, R.; Levesque, P.; McLaughlin, G.; Dao, L. H.; *Appl. Catal.* **1987**, *34*, 163.
53. Huang, Y.; Dong, X.; Li, M.; Yu, Y.; *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 1093.
54. Bastianoni, S.; Marchettini, N.; *Fuel Energy Abstr.* **1998**, *39*, 198.
55. Inaba, M.; Murata, K.; Saito, M.; Takahara, I.; *React. Kinet. Catal. Lett.* **2006**, *88*, 135.
56. Chiang, H.; Bhan, A.; *J. Catal.* **2010**, *271*, 251.
57. Pál-Borbély, G.; Beyer, H. K.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 2145.
58. Beyer, H. K.; Borbély-Pálné, G.; Wu, J. In *Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994 - Proceedings of the 10th International Zeolite Conference, Garmisch-Partenkirchen, Germany, 17-22 July 1994*; Weitkamp, J.; Karge, H. G.; Pfeifer, H.; Hölderich, W. B. T.-S. in S. S. and C., Eds.; Elsevier, 1994; Vol. 84, pp. 933–940.
59. Matharu, A. P.; Gladden, L. F.; Carr, S. W.; In *Catalysis by Microporous Materials*; Beyer, H. K.; Karge, H. G.; Kiricsi, I.; Nagy, J. B. T.-S. in S. S. and C., Eds.; Elsevier, 1995; Vol. 94, pp. 147–154.
60. Pál-Borbély, G.; Beyer, H. K.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 5544.
61. Mukai, S. R.; Lin, L.; Masuda, T.; Hashimoto, K.; *Chem. Eng. Sci.* **2001**, *56*, 799.
62. Freitas, E. F.; Araújo, Á. A. L.; Paiva, M. F.; Dias, S. C. L.; Dias, J. A.; *Mol. Catal.* **2018**, *458*, 152.
63. Guisnet, M.; Ribeiro, F. R. *Zeolitos: um nanomundo ao serviço da catálise*; Fundação C.; Lisboa, 2004.
64. Dias, S. C. L.; Dias, J. A.; *Mol. Catal.* **2018**, *458*, 139.
65. NIST National Institute of Standards and Technology <https://www.nist.gov/>.
66. Clemente, M. C. H.; Valadares, D. S.; Lacava, A. B.; Barbosa, L. S.; Martins, G. A. V.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2019**, *30*, 2182.
67. Najar, H.; Saïd Zina, M.; Ghorbel, A.; *Kinet. Catal.* **2010**, *51*, 602.
68. Pires, J.; Carvalho, A.; Pinto, M.; Rocha, J.; *J. Porous Mater.* **2006**, *13*, 107.
69. Lu, T.; Yan, W.; Xu, R.; *Inorg. Chem. Front.* **2019**, *6*, 1938.
70. Patel, A.; Narkhede, N.; *Energy & Fuels* **2012**, *26*, 6025.
71. Narkhede, N.; Patel, A.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 13637.
72. Yuanyuan Wang Xinglong Sun, H. S.; *Chinese J. Catal.* **37**, 2134–2141.
73. Jović, A.; Bajuk-Bogdanović, D.; Nedić Vasiljević, B.; Milojević-Rakić, M.; Krajišnik, D.; Dondur, V.; Popa, A.; Uskoković-Marković, S.; Holclajtner-Antunović, I.; *Mater. Chem. Phys.* **2017**, *186*, 430.
74. Sazama, P.; Wichterlová, B.; Sklenák, Š.; Parvulescu, V. I.; Candu, N.; Sádovská, G.; Dědeček, J.; Klein, P.; Pashkova, V.; Šťastný, P.; *J. Catal.* **2014**, *318*, 22.

75. Xu, S.; Sheng, H.; Ye, T.; Hu, D.; Liao, S.; *Catal. Commun.* **2016**, *78*, 75.
76. Phung, T.K.;Hernández, L.P.;Lagazzo,A.;Busca, G.; *Appl. Catal.*, **2015**, *77*.
77. Feliczak-Guzik, A.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, *259*, 33.
78. Clemente, M. C. H.; Martins, G. A. V; de Freitas, E. F.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; *Fuel* **2019**, *239*, 491.
79. Gołębek, K.; Tarach, K. A.; Filek, U.; Góra-Marek, K.; *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2018**, *192*, 464.
80. Lemos de Macedo, J.; Ferreira Ghesti, G.; Alves Dias, J.; Cláudia Loureiro Dias, S.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 1584.
81. Valadares, D. S.; Clemente, M. C. H.; de Freitas, E. F.; Martins, G. A. V; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; *Nanomater.* **2020**, *10*.



## Catalytic Transformation Conditions of Ethanol on Dealuminated BEA Zeolites

Maria Clara H. Clemente,<sup>a</sup> Deborah S. Valadares,<sup>a</sup> André B. Lacava,<sup>a</sup> Lais S. Barbosa,<sup>a</sup>  
Gesley A. V. Martins,<sup>a</sup> José A. Dias<sup>a</sup> and Sílvia C. L. Dias <sup>\*,a</sup>

<sup>a</sup>Laboratório de Catálise, Instituto de Química, Universidade de Brasília,  
Campus Universitário Darcy Ribeiro, Asa Norte, 70910-900 Brasília-DF, Brazil

Catalysis is an important tool in obtaining a range of derivative products from renewable sources, such as ethanol. Solid-state dealumination using ammonium hexafluorosilicate on the BEA zeolite under the treatment at temperature of 190 °C, 70 mol% dealumination in the presence of humidity and washing with buffer solution at 25 °C generated larger pores. The absence of washing procedure for the same sample resulted in pore blockage. Ethanol dehydration reactions showed conversion of 72% (64% ethylene and 8% diethyl ether) for this sample at 300 °C and high weight hourly space velocity (WHSV, 3247 h<sup>-1</sup>), whereas, at the same temperature but at a low WHSV (57 h<sup>-1</sup>), the conversion was 88% (49% ethylene and 39% diethyl ether). Dealuminated BEA zeolite presented better diffusion conditions, higher hydrophobicity and generated larger pores. Impregnation with H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> explained the selectivity, showing that Lewis acid sites from Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> favored the diethyl ether production.

**Keywords:** BEA zeolite, solid-state dealumination, hierarchically structured catalysts, ethanol dehydration, weight hourly space velocity (WHSV) selectivity effect

DECLARAÇÃO DE ORIGINALIDADE DE DISSERTAÇÃO DE Mestrado OU TESE DE DOUTORADO

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

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

Brasília, (dia) de (mês) de (ano).

Assinatura do/a discente: Luís de Sousa Barbosa

Programa: Pós Graduação em Química (PPGQ/UnB)

Nome completo: Luís de Sousa Barbosa

Título do Trabalho: Zeólita \*BEA modificada com (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> e HPW/HSiW

como catalisador para a reação de desidratação de etanol

Nível: ( ) Mestrado  Doutorado

Orientador/a: Sílvia Cláudia V Mourão Dias