

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**DIFERENTES ROTAS PARA PROMOÇÃO DE MESOPOROSIDADE EM ZEÓLITA
Y PARA APLICAÇÃO EM CATÁLISE**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

JAMES HENRIQUE DOS SANTOS DE MELO

PORTO ALEGRE, RS

2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**DIFERENTES ROTAS PARA PROMOÇÃO DE MESOPOROSIDADE EM ZEÓLITA
Y PARA APLICAÇÃO EM CATÁLISE**

JAMES HENRIQUE DOS SANTOS DE MELO

Dissertação de mestrado apresentada como
requisito parcial para obtenção do título de
Mestre em Engenharia Química

Área de concentração:

Pesquisa e Desenvolvimento de Processos

Orientador:

Prof. Dr. Nilson Romeu Marcilio

Co-orientador:

Dr. Guilherme de Souza

Colaborador:

Profa. Dra. Michèle Oberson de Souza

Porto Alegre, RS

2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a dissertação *Diferentes Rotas para Promoção de Mesoporosidade em Zeólita Y para Aplicação em Catálise*, elaborado por James Henrique dos Santos de Melo como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Comissão examinadora:

Prof. Dr^a. Ana Rosa Costa Muniz – UNIPAMPA

Dr^a. Patrícia Brígida Faustino – UFRGS

Prof. Dr. Márcio Schwaab – UFRGS

Agradecimentos

Primeiramente à minha mãe, Rejane Terezinha Pereira dos Santos, pelo carinho, amor, esforço, por minha excelente educação, pela sua compreensão e, porque não, pela ajuda financeira em algumas situações.

Aos meus irmãos Jeanne e João Marcos pela amizade que cresce e nos une cada vez mais tornando-se os melhores parceiros do mundo.

Ao meu orientador professor Dr. Nilson Romeu Marcilio, meu co-orientador Dr. Guilherme de Souza e a colaboradora desse trabalho professora Dra. Michèle Oberson de Souza, por suas dedicações, tempo gasto, conhecimento transmitido, discussões científicas, por terem acreditado em meu potencial, e, principalmente, pela amizade que foi iniciada. Todas ações sem as quais não teria sido possível a realização dessa dissertação.

Aos meus colegas de laboratório (LPR) Camila, Janice, Patrícia, Débora, Kelin, Felipe, Nathália, Keila e Helena pela amizade e pelo ótimo ambiente de trabalho. Em especial, minha querida Deizi que além de colega de trabalho é minha companheira, parceira, minha melhor amiga. Aproveito para agradecer pela grande ajuda e compartilhamento de conhecimento dentro do laboratório e pelo apoio, amor e compreensão na parte fora dele.

Aos meus amigos do Bagé 42 e ao Tavares que provaram que a amizade pode estar acima de qualquer limitação.

A Dra. Aline Aquino pelo auxílio e empenho na realização de uma parte de minha dissertação. Ao Sr. Otelo pelas análises de DRXs realizadas no Instituto de Física.

Ao professor Dr. Márcio Schwaab e a colega de pós-graduação Karen que disponibilizaram e auxiliaram nas análises de redução à temperatura programada.

Ao professor Dr. Luis Mazzini pela ajuda nas reações de esterificação.

Ao CNPq pelo apoio financeiro e ao programa de pós-graduação pela oportunidade.

A CIENTEC e o LPR pela infraestrutura na confecção da dissertação.

Resumo

As zeólitas são amplamente utilizadas pela indústria em diferentes processos. Nos processos relacionados à conversão térmica do carvão, as zeólitas encontram aplicação, por exemplo, como suporte de catalisadores para a Síntese de Fischer-Tropsch, ou mesmo como adsorventes de efluentes líquidos ou de gases poluentes. No entanto, a microporosidade da zeólita limita a difusão dos produtos e dos reagentes ocasionando um transporte de massa lento e um longo tempo de residência, aumentando a possibilidade de reações secundárias, formação de coque e desativação do catalisador. Uma das maneiras de superar essas limitações é a introdução de um sistema secundário de poros, através da reestruturação da rede cristalina com modeladores de estruturas ou ataques químicos básicos e ácidos nas zeólitas de modo a formar materiais hierárquicos ou mesoporosos. Neste trabalho, foram investigadas três rotas para promover a mesoporosidade em zeólitas do tipo Y. Primeiramente foi realizada a síntese da zeólita hierárquica através da modificação com líquidos iônicos. O segundo método empregado foi o processo de dessilicação, utilizando hidróxido de sódio como base e, por último, a desaluminação com ácido oxálico. As zeólitas mesoporosas foram caracterizadas através de análises de área específica (BET), distribuição de tamanho de poros (BJH), difração de raios X (DRX) e redução à temperatura programada (TPR-H₂). Dentre os métodos adotados, os resultados para DRX e BET mostraram que o tratamento de dessilicação destruiu a cristalinidade da zeólita, acarretando no abandono dessa rota de investigação. A síntese com líquido iônico se mostrou eficiente para a formação de mesoporos e, conforme a distribuição de tamanho de poros, seu sistema apresentou-se ordenado de maneira hierarquizada. A desaluminação não danificou a estrutura da zeólita, porém foi obtido um aumento pouco expressivo em seu número de mesoporos. A reação de esterificação foi utilizada, como modelo, para avaliar o efeito dos mesoporos sobre a atividade catalítica da reação. A reação de esterificação ocorreu a 70°C por 1 h, utilizando ácido acético e álcoois com diferentes tamanhos de moléculas. Em comparação à zeólita de partida (CBV720 - Zeolyst), a criação da mesoporosidade na zeólita através dos líquidos iônicos resultou em um aumento na conversão de ácido acético para os álcoois etílico (em

17,65%), isopropílico (em 8,42%) e isobutílico (em 2%). Para a zeólita mesoporosa sintetizada por desaluminação, houve um acréscimo de 10,93% e 2,11% na conversão para os álcoois etílico e isopropílico, respectivamente. Os resultados mostraram que a presença de mesoporosidade influenciou positivamente o desempenho das zeólitas Y na reação modelo de esterificação, mostrando-se um excelente mecanismo a ser aplicado para facilitar o transporte de massa nos poros da zeólita, especialmente para a síntese feita com o emprego de líquidos iônicos.

Palavras-chave: processos catalíticos; zeólitas; mesoporosidade; líquidos iônicos.

Abstract

Zeolites are widely used by industry in different processes. In processes related to the thermal conversion of coal, the zeolites find application, for example, as catalyst support for the Fischer-Tropsch Synthesis, or even as adsorbents of liquid effluents or pollutant gases. However, the small pore diameter of the zeolite limits the diffusion of the products and the reactants causing slow mass transport and a long residence time that increase the possibility of secondary reactions, coke formation and catalyst deactivation. One of the ways to overcome these limitations is the introduction of a secondary pore system by restructuring the crystal lattice with structural modellers or basic chemical and acidic attacks on zeolites to form hierarchical or mesoporous materials. In this work, three routes were investigated to promote mesoporosity in Y type zeolites. First, the hierarchical zeolite was synthesized through the modification with ionic liquids. The second method used was the desilication process, using sodium hydroxide as the base and, finally, the desalumination method with oxalic acid. The mesoporous zeolites were characterized by specific surface area analysis (BET), pore size distribution (BJH), X-ray diffraction (XRD) and temperature programmed reduction (TPR-H₂). Among the methods adopted, the results for XRD and BET showed that the desilication treatment destroyed the crystallinity of the zeolite, leading to the abandonment of this research route. The synthesis with ionic liquid was efficient for the formation of mesopores and, according to the pore size distribution, its system was hierarchically ordered. The desalumination did not damage the zeolite structure, but a small increase in its number of mesopores was noted. The esterification reaction was used to evaluate the effect of mesopores on the catalytic activity of the reaction. The esterification reaction occurred at 70°C for 1 h using acetic acid and alcohols with different sizes of molecules. Compared to the starting zeolite (CBV720 - Zeolyst), the creation of mesoporosity in the zeolite through the ionic liquids resulted in an increase in the conversion of acetic acid for the reaction conducted with ethyl (17.65%), isopropyl (8.42%) and isobutyl alcohols (2%). For the mesoporous zeolite synthesized by desalumination, there was an increase of

10.93% and 2.11% in the conversion to the ethyl and isopropyl alcohols, respectively. The results showed that the presence of mesoporosity positively influenced the performance of the zeolites Y in the esterification model reaction, showing an excellent mechanism to be applied to facilitate the mass transport in the zeolite pores, especially for the synthesis made with the use of ionic liquids.

Key-words: catalytic processes; zeolites; mesoporosity; ionic liquids.

Lista de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura 2.1 – Zeólita estilbita descrita por Cronstedt. | 21 |
| Figura 2.2 – Balanço de cargas na estrutura tetraédrica da zeólita..... | 23 |
| Figura 2.3 – Zeólitas atuando como peneiras moleculares: (a) moléculas adentram pelos poros das zeólita e (b) moléculas ramificadas não conseguem penetrar nos poros do material. | 24 |
| Figura 2.4 – Esquema mostrando a formação de zeólitas a partir dos tetraedros agrupados em subunidades de construção. | 25 |
| Figura 2.5 – Unidade fundamental Sodalita e prismas hexagonais (a esquerda) e estrutura faujasita (a direita). | 28 |
| Figura 2.6 – Representação dos sítios ácidos de Brønsted. | 29 |
| Figura 2.7 – Representação dos sítios ácidos de Lewis..... | 29 |
| Figura 2.8 – Principais cátions e ânions formadores de LIs encontrados na literatura. Os radicais (R ₁ , R ₂ , R ₃ e R ₄) normalmente são grupos alquil ou átomos de hidrogênio. | 32 |
| Figura 2.9 – Representação da criação de mesoporos em função da relação Si/Al para zeólita ZSM-5..... | 36 |
| Figura 3.1 – Padrões de difratogramas de raios-X para as zeólita a) faujasita; b) ultraestável Y; c) zeólita Y na forma sódica. | 46 |
| Figura 3.2 – Classificação das isotermas de acordo com a IUPAC. | 48 |
| Figura 3.3 – Redução à temperatura programada para o óxido Fe ₂ O ₃ | 50 |
| Figura 3.4 – Redução à temperatura programada para o óxido Co ₃ O ₄ | 50 |
| Figura 3.5 – Equipamento utilizado para reação de esterificação: 1) agitador magnético com aquecimento; 2) recipiente de vidro para água; 3) balão volumétrico de 250 mL; 4) condensador de refluxo; 5) pinça para condensador com mufa e garras revestidas em PVC; 6a) suporte universal com base em aço carbono; 6b) haste de alumínio e 7) mangueiras de silicone..... | 53 |
| Figura 4.1 – Difratograma de raios-X com alto ângulo das amostras CBV100-NaY (espectro preto) e MBZHY(100) (espectro vermelho)..... | 57 |

| | |
|---|----|
| Figura 4.2 – Difratoogramas de raios-X com alto ângulo das amostras CBV720-HY (espectro preto) e MBZHY (espectro vermelho). | 58 |
| Figura 4.3 – Difratoogramas de raios-X obtidos com a variação da molaridade e tempo de reação: a) zeólita comercial CBV720-HY; b) 0,1 M e 30 minutos de reação; c) 0,1 M e 45 minutos de reação; d) 0,1M e 60 minutos de reação; e) 0,1 M e 75 minutos de reação; f) 0,2 M e 30 minutos de reação; g) 0,2M e 45 minutos de reação e h) 0,2M e 60 minutos de reação. . | 59 |
| Figura 4.4 – Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ para CBV100-NaY (□ curva vermelha) e MBZHY(100) (● curva preta). | 61 |
| Figura 4.5 – Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ para CBV720-HY (● curva vermelha) e MBZHY (□ curva preta). | 62 |
| Figura 4.6 – Distribuição de tamanhos de poros pelo método BJH para CBV100-NaY (curva contínua) e MBZHY(100) (curva tracejada). | 63 |
| Figura 4.7 – Distribuição de tamanhos de poros pelo método BJH para CBV720-HY (curva contínua) e MBZHY (curva tracejada). | 64 |
| Figura 4.8 – Difratoogramas de raios-X com alto ângulo das amostras CBV720-HY (espectro preto) e MAZHY (espectro vermelho). | 67 |
| Figura 4.9 – Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ para MAZHY (□ curva preta) e CBV720-HY (● curva vermelha). | 68 |
| Figura 4.10 – Distribuição de tamanhos de poros pelo método BJH para CBV720-HY (curva contínua) e MAZHY (curva tracejada). | 69 |
| Figura 4.11 – Difratoogramas de raios-X com alto ângulo das amostras CBV720-HY (espectro preto) e MLIZHY (espectro vermelho). | 71 |
| Figura 4.12 – DRX da amostra MLIZHY (a) e das amostras impregnadas com (b) cobalto (Co/MLIZHY) e (c) ferro (Fe/MLIZHY). | 72 |
| Figura 4.13 – Difratoogramas de raios-X em baixos ângulos para (a) a zeólita comercial CBV720-HY, (b) para a zeólita hierárquica MLIZHY e para as zeólitas hierárquicas com impregnação dos metais c) cobalto (Co/MLIZHY) e d) ferro (Fe/MLIZHY). | 74 |
| Figura 4.14 – Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ para CBV720-HY (● curva vermelha) e MLIZHY (□ curva preta). | 76 |
| Figura 4.15 – Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ para MLIZHY (curva contínua), Fe/MLIZHY (curva traço e ponto - -) e Co/MLIZHY (curva tracejada - - -). | 77 |
| Figura 4.16 – Distribuição de tamanho de poros (método BJH) para (a) região de meso e macroporos e (b) região de mesoporos. | 78 |

| | |
|---|----|
| Figura 4.17 – TPR-H ₂ para as amostras Co/MLIZHY (curva vermelha) e Co/CBV720-HY (curva preta)..... | 81 |
| Figura 4.18 – TPR-H ₂ para as amostras Fe/MLIZHY (curva vermelha) e Fe/CBV720-HY (curva preta)..... | 83 |
| Figura 4.19 – Diâmetro da molécula do metanol utilizando o software Avogadro: esfera vermelha oxigênio; esfera cinza escura carbono e esfera cinza clara hidrogênio. | 85 |
| Figura 4.20 – Diâmetro da molécula do etanol utilizando o software Avogadro: esfera vermelha oxigênio; esfera cinza escura carbono e esfera cinza clara hidrogênio. | 86 |
| Figura 4.21 – Diâmetro da molécula do 2-propanol utilizando o software Avogadro: esfera vermelha oxigênio; esfera cinza escura carbono e esfera cinza clara hidrogênio. | 88 |
| Figura 4.22 – Diâmetro da molécula do 2-metil-1-propanol utilizando o software Avogadro: esfera vermelha oxigênio; esfera cinza escura carbono e esfera cinza clara hidrogênio..... | 89 |

Lista de Tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 2.1 – Tamanho de poros de zeólitas microporosas..... | 24 |
| Tabela 3.1 – Reagentes utilizados na preparação de catalisadores, síntese de zeólitas e atividade catalítica..... | 41 |
| Tabela 3.2 – Especificações das zeólitas comerciais de acordo com o fabricante Zeolyst..... | 42 |
| Tabela 3.3 – Volume dos álcoois utilizados..... | 52 |
| Tabela 4.1 – Área específica, volumes de micro e mesoporos e tamanho médio de poros..... | 65 |
| Tabela 4.2 – Área específica, volumes de micro e mesoporos e tamanho médio de poros..... | 70 |
| Tabela 4.3 – Área específica, volumes de micro e mesoporos e tamanho médio de poros..... | 80 |
| Tabela 4.4 – Área e volume das moléculas dos acetatos obtidas pelo software Spartan '16...84 | |
| Tabela 4.5 – Valores de esterificação para o álcool metílico..... | 85 |
| Tabela 4.6 – Valores de esterificação para o álcool etílico..... | 87 |
| Tabela 4.7 – Valores de esterificação para o álcool isopropílico..... | 88 |
| Tabela 4.8 – Valores de esterificação para o álcool isobutílico..... | 90 |
| Tabela 4.9 – Diferenças entre as diferentes rotas de promoção de mesoporosidade..... | 91 |

Lista de Abreviaturas e Siglas

| | |
|-------------------------|--|
| [C ₁₆ MIm]Cl | 1-hexadecil-3-metil imidazólio |
| BET | Brunauer-Emmett-Teller |
| BJH | Barrett-Joyner-Halenda |
| CBV100-NaY | Zeólita Y comercial CBV100 sódica |
| CBV720-HY | Zeólita Y comercial CBV720 protonada |
| Co/MLIZHY | Cobalto suportado em zeólita Y mesoporosa sintetizada com líquido iônico protonada |
| Co/CBV720-HY | Cobalto suportado em zeólita Y comercial CBV720 protonada |
| DRX | Difração de raios-X |
| FAU | Zeólita faujasita |
| FCC | Fluid catalytic cracking |
| Fe/MLIZHY | Ferro suportado em zeólita Y mesoporosa sintetizada com líquido iônico protonada |
| Fe/CBV720-HY | Ferro suportado em zeólita Y comercial CBV720 protonada |
| FT-IR | Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier |
| FRX | Fluorescência de raios-X |
| H-FAU | Zeólita faujasita protonada |
| HY | Zeólita Y protonada |
| IUPAC | International Union of Pure and Applied Chemistry – (União Internacional de Química Pura e Aplicada) |
| IZA | International Zeolite Association |
| LIs | Líquido iônico |
| MAZHY | Zeólita Y desaluminada protonada |
| MBZHY | Zeólita Y mesoporosa dessilicada protonada |

| | |
|---------------------------------|--|
| MBZHY(100) | Zeólita Y mesoporosa dessilicada protonada na zeólita CBV100-NaY |
| MCM-41 | Mobil Composition of Matter 41 |
| MFI | Mobil-Five |
| MLIZHY | Zeólita Y mesoporosa sintetizada com líquido iônico protonada |
| $n_{\text{após esterificação}}$ | Número de mols presente de ácido acético após o procedimento utilizando zeólitas |
| $n_{\text{teste branco}}$ | Número de mols restante de ácido acético no teste sem participação do sólido |
| S_{BET} | Área específica BET |
| SSU | Subunidades estruturais |
| TCD | Detector de condutividade térmica |
| TPD-NH ₃ | Dessorção à temperatura programada de amônia |
| TPR-H ₂ | Redução à temperatura programada em atmosfera de hidrogênio |
| USY | Zeólita ultraestabilizada |
| V_{titulado} | Volume titulado |
| $V_{\text{total de solução}}$ | Volume total da solução |
| X% | Conversão da reação em porcentagem |
| XPS | Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X |
| ZSM-5 | Zeólita Socony Mobil-5 |

Sumário

| | |
|---|------|
| Agradecimentos | IV |
| Resumo | V |
| Abstract..... | VII |
| Lista de Figuras | IX |
| Lista de Tabelas | XII |
| Lista de Abreviaturas e Siglas | XIII |
| Sumário..... | XV |
| Capítulo 1 | 17 |
| Introdução..... | 17 |
| 1.1 Estrutura da Dissertação..... | 19 |
| Capítulo 2 | 20 |
| Revisão bibliográfica..... | 20 |
| 2.1 Zeólitas | 20 |
| 2.2 Zeólita Y..... | 27 |
| 2.3 Zeólitas mesoporosas | 31 |
| 2.4 Aplicação de zeólitas mesoporosas | 37 |
| Capítulo 3 | 40 |
| Materiais e Métodos | 40 |
| 3.1 Reagentes | 40 |
| 3.2 Zeólitas | 41 |
| 3.3 Caracterização | 45 |

| | | |
|--|---|----|
| 3.4 | Reação de esterificação | 51 |
| Capítulo 4 | | 55 |
| Resultados e Discussão | | 55 |
| 4.1 | Dessilicação..... | 56 |
| 4.2 | Desaluminação | 66 |
| 4.3 | Zeólita hierarquizada com modeladores de estrutura..... | 70 |
| 4.4 | Esterificação | 84 |
| Capítulo 5 | | 92 |
| Conclusão e sugestões para trabalhos futuros | | 92 |
| Referências bibliográficas | | 94 |

Capítulo 1

Introdução

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, que possuem estrutura aberta, constituídas por tetraedros de sílica e alumina ligados entre si por um átomo de oxigênio (BRECK, 1974). Zeólitas do tipo Y, pertencente à família das Faujasitas, têm sido extensivamente utilizadas como catalisadores na área do refino do petróleo, pela indústria petroquímica e outras indústrias químicas devido às suas propriedades tais como elevada estabilidade térmica, cristalinidade, elevada acidez e porosidade, facilidade de troca iônica e excelente desempenho catalítico (BRECK, 1974; VISHWANATHAN *et al.*, 2004). Ao dispor de uma área específica elevada, é possível incrementar a dispersão do metal ativo e, desta forma, obter um desempenho catalítico otimizado.

No entanto, o pequeno diâmetro de poros da zeólita limita a difusão dos produtos e dos reagentes, o que aumenta o tempo de confinamento dos compostos junto aos sítios ativos. Como consequência, pode haver um decréscimo na atividade catalítica e a formação de produtos secundários indesejáveis e de coque, o qual pode ocasionar a desativação do catalisador (KARGE, 2001). Uma das estratégias para superar essas limitações é a introdução de um sistema secundário com poros de maior tamanho (mesoporos) dentro da estrutura microporosa. Esses materiais hierarquizados ou mesoporosos (contendo micro e mesoporosidade) podem ser obtidos por diferentes métodos, por exemplo, através da reestruturação da rede cristalina empregando modeladores de estruturas ou por ataques químicos básicos ou ácidos nas zeólitas. A mesoporosidade assim obtida facilita o transporte de massa no interior da zeólita mantendo a funcionalidade do material devido à presença de microporos. Recentemente, zeólitas hierárquicas têm atraído atenção devido às suas

potenciais vantagens em catálise como resultado da diminuição do caminho de difusão e menor tempo de residência dos produtos e reagentes (EGEBLAD *et al.* 2008).

Um processo catalítico promissor para a implementação de zeólitas hierarquizadas consiste na síntese de Fischer-Tropsch. A síntese de Fischer-Tropsch promove a transformação do gás de síntese (mistura rica em monóxido de carbono e hidrogênio) obtido a partir da reforma do gás natural, gaseificação do carvão, biomassa e outras fontes de carbono em combustíveis líquidos, olefinas inferiores, parafinas e outros produtos químicos (ZHANG *et al.* 2014). Zeólitas são comumente utilizadas como suporte catalítico neste processo. Os principais catalisadores utilizados no processo são os que possuem, como metais ativos, o ferro, que a altas temperaturas produz hidrocarbonetos de cadeias lineares como nafta e a maioria das olefinas, e o cobalto, com o qual se empregam temperaturas mais baixas, sendo usado para a formação de hidrocarbonetos de cadeia ramificada como a maioria dos diesel, parafinas e lubrificantes (BHATELIA *et al.* 2014). Por envolver a transformação de gases leves em produtos de diferentes tamanhos de cadeia, além de haver tendência à desativação por deposição de coque, o uso de zeólitas hierárquicas em processos deste tipo podem oferecer vantagens adicionais para a manutenção da atividade com o tempo de reação e variação da seletividade para os diferentes compostos.

Um método alternativo simples para se promover a mesoporidade é retirando os átomos que constituem as zeólitas através de soluções químicas ácidas, para remoção de átomos de alumínio (desaluminação), ou básica, que extrai os átomos de silício da rede cristalina (dessilicação), criando espaços vazios que se tornam os caminhos mesoporosos da zeólita. A desaluminação é comumente realizada através do uso do ácido oxálico, como sugerido por Song *et al.* (2017), ou do ácido nítrico, metodologia descrita por Ahmed *et al.* (2016). A dessilicação é bastante difundida na literatura sendo executada predominantemente empregando o hidróxido de sódio como base. Qi *et al.* (2017), Kowalska-Kus *et al.* (2017), Hoff *et al.* (2017) e Tarach *et al.* (2017) realizaram dessilicação em seus trabalhos e mostraram que o procedimento se consolida nos dias atuais como uma importante rota de obtenção de mesoporos.

Dentre as abordagens para sintetizar zeólitas hierárquicas surgiu recentemente a utilização de líquidos iônicos (LIs), que são sais com ponto de fusão abaixo de 100°C constituídos por cátions orgânicos e ânions inorgânicos. Os LIs aparecem como uma nova classe de molécula interessante para a concepção de zeólitas mesoporosas. Em particular, o

surfactante cloreto de 1-hexadecil-3-metil imidazólio ([C16MIm]Cl) tem sido descrito como mais eficaz na síntese hidrotérmica da zeólita Y mesoporosa (SACHSE *et al.* 2015).

Este trabalho teve como objetivo geral a avaliação de diferentes rotas de obtenção de zeólitas Y mesoporosas, visando ao uso como suporte de catalisadores baseados em ferro ou cobalto para processos como a síntese de Fischer-Tropsch. Especificamente, o trabalho buscou avaliar o processo de criação de mesoporos em zeólita do tipo Y comercial, pelo uso de líquidos iônicos e por ataque químico básico ou ácido, sintetizar catalisadores através da impregnação a seco de cobalto ou ferro nas zeólitas mesoporosas, caracterizar os materiais sintetizados e avaliar o efeito da mesoporosidade em termos de atividade catalítica.

1.1 Estrutura da Dissertação

A dissertação divide-se em cinco capítulos, apresentando a estrutura detalhada abaixo.

O tema abordado e a proposta de dissertação são introduzidos no primeiro capítulo. O segundo capítulo apresenta uma revisão bibliográfica relacionada à síntese e modificação de zeólitas do tipo Y e zeólitas mesoporosas, sua aplicação e uso em testes catalíticos relatando importantes trabalhos publicados recentemente no âmbito dessa área.

O terceiro capítulo apresenta os materiais e reagentes utilizados na dissertação, assim como a metodologia experimental adotada para preparação e técnicas de caracterização dos catalisadores e, também, para a realização dos ensaios de atividade catalítica.

No capítulo quatro são apresentados os resultados da parte experimental e caracterização obtidos e a discussão dos mesmos baseados nas informações disponíveis na literatura. Estão dispostos também os efeitos dos suportes e catalisadores sobre a atividade catalítica.

As principais conclusões do trabalho e sugestões para trabalhos futuros estão descritos no capítulo 5 e logo após são apresentadas as referências bibliográficas citadas no trabalho.

Capítulo 2

Revisão bibliográfica

O presente capítulo aborda as principais informações encontradas na literatura sobre zeólitas e, especificamente no caso da zeólita do tipo Y, trata de sua estrutura, composição, características e aplicação. Também discorre sobre mesoporosidade, as principais formas de sua obtenção e, ainda, sobre as principais técnicas para a sua caracterização.

2.1 Zeólitas

2.1.1 Contexto histórico

A palavra zeólita surgiu para nomear um conjunto de minérios naturais que apresentavam propriedades peculiares como troca iônica, adsorção e dessorção de água. Devido a essa capacidade de dessorção reversível de água, o mineral natural quando aquecido rapidamente a altas temperaturas exibia intumescência. Em função desse comportamento, foi designado “zeólita”, expressão de origem grega cujo significado provém do agrupamento das palavras *zeo* e *lithus*, pedra que ferve (MÜLLER, 2013).

As zeólitas foram descobertas na natureza (mordenita, faujasita, analcima e chabazita), encontradas em rochas vulcânicas e sedimentares, sem coloração ou brancas

quando puras ou apresentando diferentes colorações quando presentes traços de metais de transição. A primeira referência às zeólitas remonta a 1756, quando foram descritas pelo sueco Baron Axel Cronstedt (ver Figura 2.1), que descobriu a zeólita estilbita, classificando-a como um grupo de minérios formado de aluminossilicatos cristalinos (PIRES, 1999).

Figura 2.1 – Zeólita estilbita descrita por Cronstedt.



Fonte: Mignoni (2012).

Na década de 1920, Weigel e Steinhoff associaram a zeólita como um material com grande porosidade e a possibilidade de inserção e exclusão de moléculas de acordo com o sistema de poros da zeólita (MÜLLER 2013). Observou-se que os poros do material possuíam a propriedade de serem seletivos em reter ou permitir o transporte de moléculas funcionando como um filtro. Neste sentido, McBain introduziu o termo “peneira molecular” em 1932, no qual as zeólitas começaram a ser inseridas como sólidos porosos aplicados como catalisadores em reações químicas (BORGES, 2011), considerando a não evidência de reação no caso de os reagentes não se inseriam dentro dos poros internos do material (LAM *et al* 2010).

Todavia, elas só despertaram maior interesse após a década de 1950, quando se tornou possível a sua síntese em escala industrial (PIRES, 1999). O ápice de sua produção ocorreu nos anos 1980 e 1990, quando sólidos microporosos foram produzidos para satisfazer

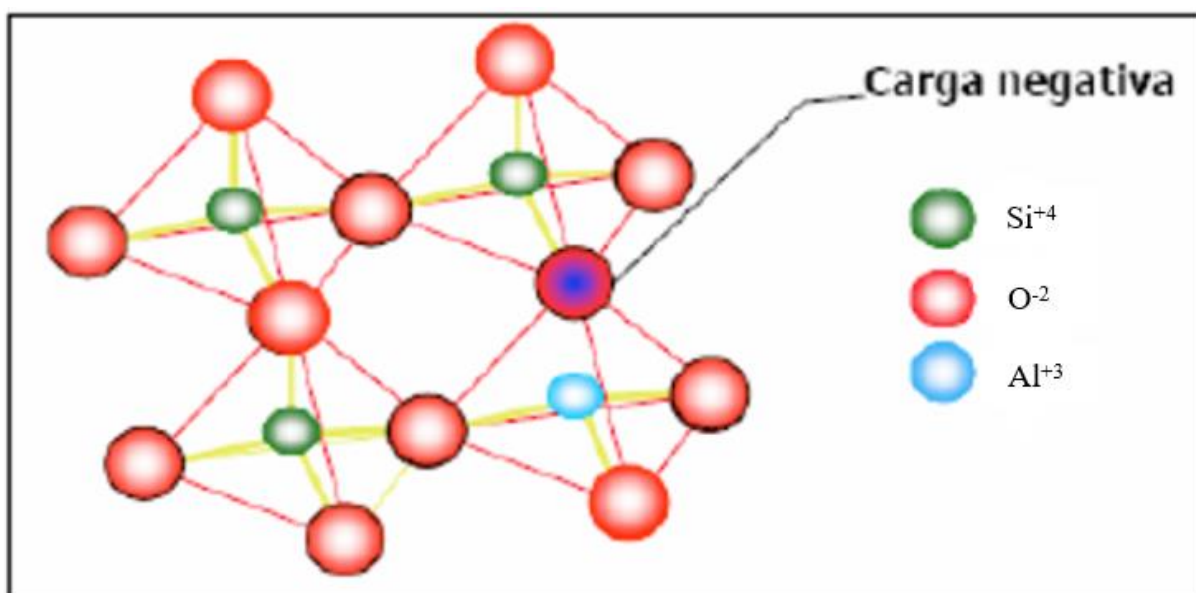
as condições impostas pela indústria nas mais diversas reações, à medida que nem sempre era possível a utilização de zeólitas naturais devido à existência de imperfeições e impurezas ao longo de suas estruturas (MÜLLER, 2013).

Nos anos 1950 e 1960, a zeólita Y e a mordenita microporosas foram sintetizadas e comercializadas. Na década de 1970, com o uso de *templates* (modeladores de estruturas) usualmente amina, hidróxido ou sal amônio foi possível a síntese de zeólitas com novas estruturas não conhecidas na natureza. Os modeladores de estruturas possibilitaram a confecção de zeólitas com maiores teores de silício e diâmetros de poros (SANTOS, 1997). Atualmente, já se tem conhecimento de aproximadamente 200 zeólitas de diversas estruturas e vários artigos científicos vem sendo publicados sobre esses materiais explorando suas propriedades e flexibilidade no uso de adsorção e catálise com características que revolucionaram sua aplicação industrial (MÜLLER, 2013).

2.1.2 Estrutura, composição e características

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, que possuem estrutura aberta, constituídas por tetraedros de sílica e alumina ligados entre si por um átomo de oxigênio (BRECK, 1974). Segundo Santos (1997), as zeólitas possuem estrutura altamente ordenada formada por essa combinação de tetraedros TO_4 ($T = Si, Al$), ver Figura 2.2, conferindo uma estrutura composta por canais e cavidades de dimensões moleculares cujo diâmetro depende do tipo de zeólita. Borges (2011) define esses vazios entre o meio externo e o espaço intracristalino da zeólita como responsáveis pela transferência de moléculas pelos poros da zeólita, sendo limitada pelo diâmetro de sua estrutura. Essas interações tridimensionais complexas formam variadas geometrias levando à criação de grandes cavidades internas até a organização de tubos que atravessam toda a zeólita. Cada tipo específico de zeólita possui uma estrutura cristalina única com tamanho de poros bem definido (BORGES, 2011).

Figura 2.2 – Balanço de cargas na estrutura tetraédrica da zeólita.



Fonte: Oviedo (2010).

A diferença entre as cargas de alumínio e silício faz com que a zeólita possua uma carga negativa para cada átomo de alumínio, sendo compensada por cátions inorgânicos de metais alcalinos e alcalinos terrosos. De acordo com Giannetto *et al.* (2000), a fórmula empírica é descrita conforme Equação 2.1:



Onde M é o íon trocável, n é o estado de oxidação, y é o teor de silício e w é o conteúdo de água nos canais da zeólita.

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (*IUPAC*) recomenda a classificação dos diversos tipos de zeólitas de acordo com a estrutura cristalina. Ou seja, diferentes materiais podem estar com a mesma denominação e pertencendo a uma mesma família, onde é utilizado um sistema de combinação de três letras maiúsculas para sua identificação. Por exemplo, utiliza-se FAU para as zeólitas X e Y, LTA para a zeólita A e MFI para as zeólitas da família ZSM-5 (PIRES, 1999). Outra forma de categorizar os materiais é de acordo com o diâmetro de seus poros. A *IUPAC* divide esses materiais em microporosos, que correspondem aos sólidos com tamanho de poros menores que 2 nm; materiais com diâmetro de poros entre 2 – 50 nm são denominados como mesoporosos; e,

macroporosos são os sólidos com diâmetros de poros superiores a 50 nm (BORGES, 2011). A Tabela 2.1 mostra o diâmetro de poros de algumas zeólitas microporosas comerciais.

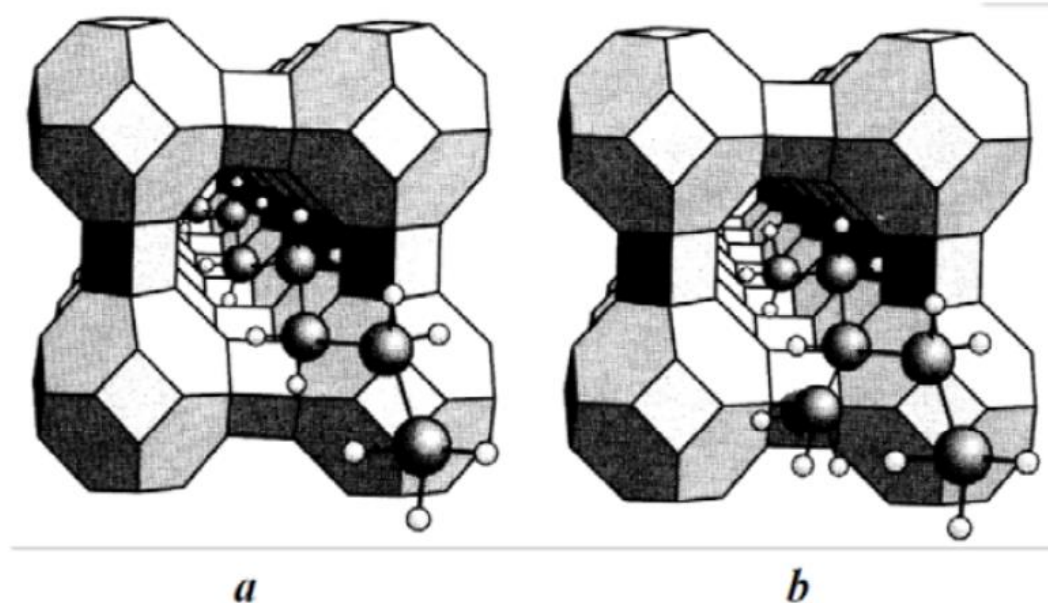
Tabela 2.1 – Tamanho de poros de zeólitas microporosas.

| Zeólita | Diâmetro de poro (nm) | Exemplos |
|--------------------|------------------------------|-----------------------|
| Poros extragrandes | $0,9 < d < 2$ | MCM-9, VPI-5 |
| Poros grandes | $0,6 < d < 0,9$ | Y, Ω , β |
| Poros médios | $0,5 < d < 0,6$ | ZSM-5, ZSM-11 |
| Poros pequenos | $0,3 < d < 0,5$ | Erionita, A |

Fonte: Borges (2011).

Como já mencionado anteriormente, a existência desses poros forma caminhos com diâmetros específicos capazes de adsorver seletivamente moléculas de tamanho menores do que os poros que os compõem, resultando na inclusão das zeólitas dentro do grupo de peneiras moleculares, ver Figura 2.3 (MÜLLER, 2013). Assim, é possível determinar essa seletividade alterando o tipo de zeólita, com estruturas de formas diferentes, de acordo com o tamanho da molécula do reagente a ser utilizado.

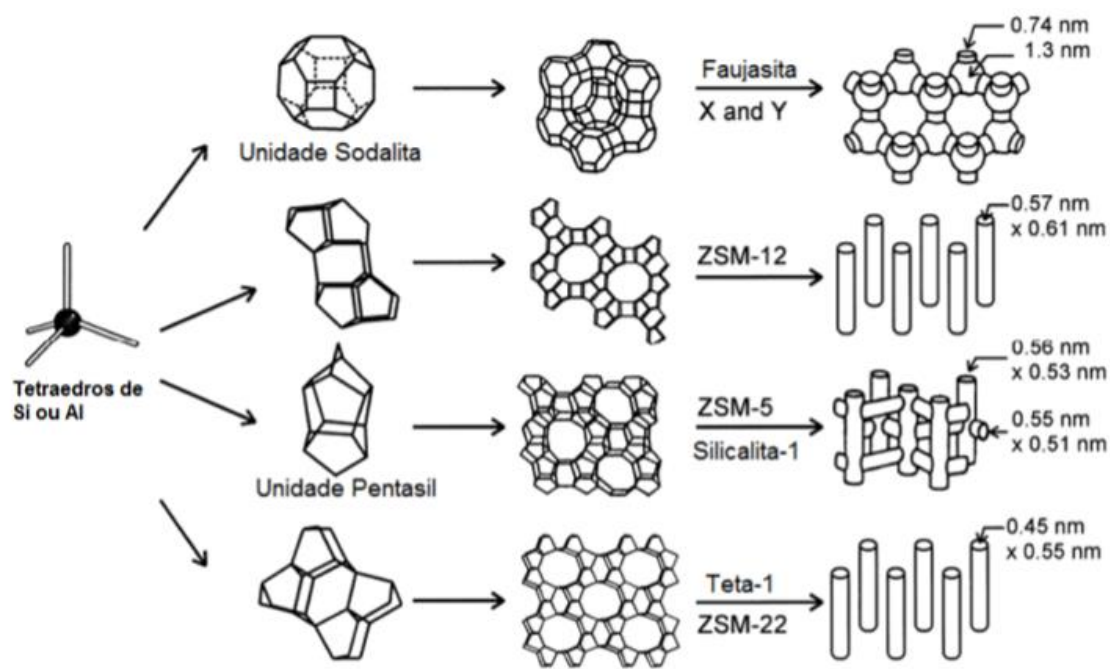
Figura 2.3 – Zeólitas atuando como peneiras moleculares: (a) moléculas adentram pelos poros das zeólitas e (b) moléculas ramificadas não conseguem penetrar nos poros do material.



Fonte: Adaptado de LIMA (2014).

De acordo com Müller (2013), a estrutura da zeólita pode ser explicada segundo as Subunidades de Construção (SSU), sendo “sodalita” e “pentasil” exemplos dessas unidades. Um esquema de formação das estruturas zeolíticas estão ilustrados na Figura 2.4.

Figura 2.4 – Esquema mostrando a formação de zeólitas a partir dos tetraedros agrupados em subunidades de construção.



Fonte: Müller (2013).

Conforme Scherer (2009), devido às inúmeras estruturas encontradas nas zeólitas, algumas propriedades importantes podem ser citadas:

- i. a estrutura microporosa da zeólita concede uma grande superfície interna em comparação à superfície externa, conferindo ao material uma alta área específica;
- ii. baixa densidade, com grande volume de poros;
- iii. sistema regular e uniforme de canais e poros;
- iv. eficiência de troca iônica e grande capacidade de adsorção, principalmente de gases e vapores;
- v. presença de sítios ácidos ativos (Lewis e Brønsted), cuja força e concentração podem ser controlados conforme a aplicação desejada;

- vi. propriedades catalíticas e diâmetro de poros compatível com as principais matérias-primas da indústria;

2.1.3 Aplicações

Oviedo (2010), Müller (2013) e Santos (1997) descreveram os diversos processos industriais em que as zeólitas vêm sendo aplicadas, principalmente na área de adsorção, catálise e troca iônica.

- Adsorção: baseado no princípio de peneiras moleculares, zeólitas foram amplamente empregadas na separação de moléculas através de seus tamanhos de poros, como, por exemplo, na retirada da água do gás natural, separação de parafinas lineares e ramificadas, separação do *n*-isobutano, entre outros. Adotada para adsorção de contaminantes ambientais como NO_x e SO_x, e extenso uso em processos de purificação que dependem da seletividade para moléculas polares como H₂O, CO₂ etc.
- Catálise: devido ao seu caráter ácido, as zeólitas são aplicadas em processos de isomerização de parafinas, craqueamento e hidrocraqueamento catalítico. Sua alta estabilidade térmica e química, elevada área específica, seletividade de forma e possibilidade de inclusão de metais ativos faz com que esses materiais sejam amplamente utilizados como suportes de catalisadores.
- Troca iônica: a facilidade de trocar íons faz com que as zeólitas sejam empregadas para diminuir a dureza de águas e para purificação de efluentes industriais, inclusive para capturar íons radioativos em efluentes de plantas nucleares e eliminação de amônio. Também é utilizada em detergentes substituindo os polifosfatos causadores da eutrofização.
- Outras aplicações desses materiais estão na área de alimentação, como suplementos de rações animais; na agricultura para condicionamento de solos; na indústria de alta tecnologia sendo utilizado para disposição ordenadas de

partículas possuindo propriedades eletrônicas, óticas e magnéticas para matrizes de micro cristais.

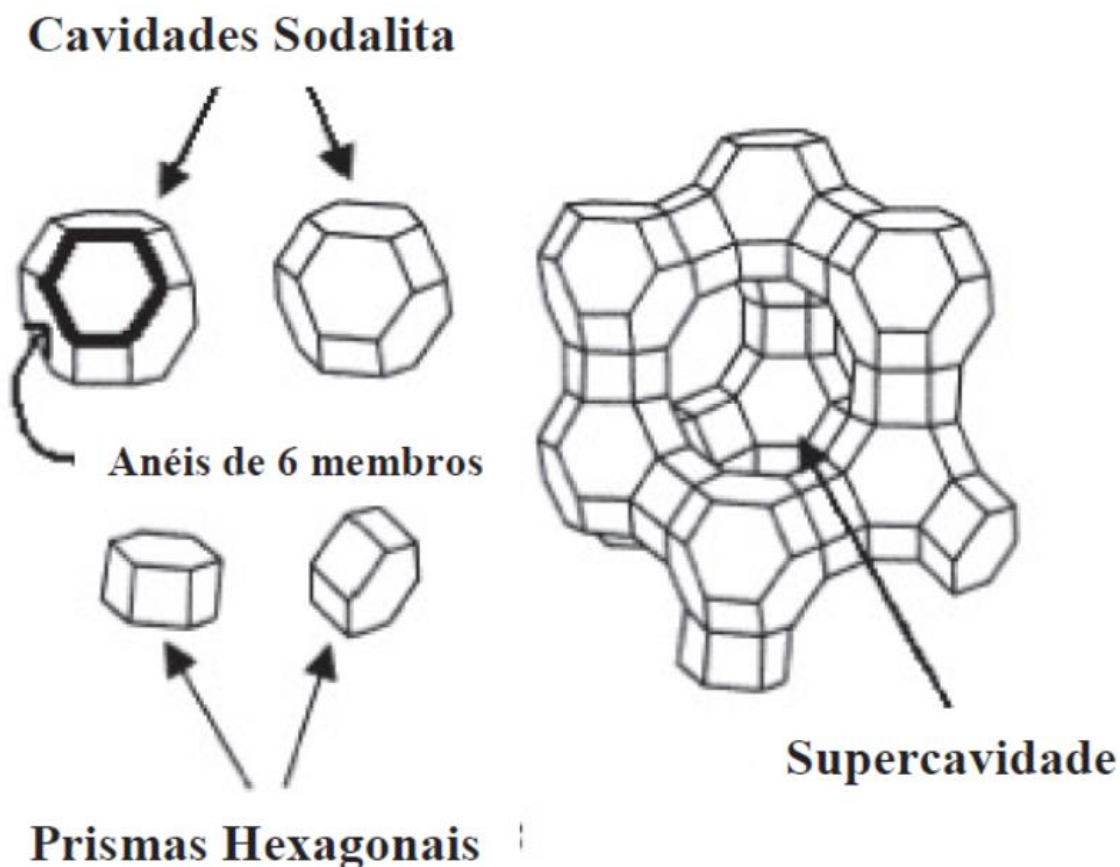
2.2 Zeólita Y

A zeólita Y foi sintetizada em escala industrial em 1962 para uso em um dos mais importantes processos químicos do mundo, o craqueamento catalítico do petróleo bruto em leito fluidizado (*FCC*). Além de ser mais ativo e barato que o catalisador substituído, a zeólita Y aumentava significativamente o rendimento da gasolina, o principal produto e de maior valor agregado do processo (BORGES, 2011).

Pertencendo à família das faujasitas, a zeólita Y diferencia-se da X apenas pela relação de silício e alumínio que a compõe. Quando em sua forma sódica e hidratada, o material possui um sistema de canais tridimensional e uma cela unitária composta por 192 tetraedros de SiO_4 e AlO_4 com tamanho variando entre 2,42 até 2,50 nm, dependendo da razão Si/Al de sua estrutura (SCHERER, 2009).

A estrutura da zeólita Y possui como unidade fundamental a sodalita, uma associação de octaedros truncados e conectados entre si por meio de prismas hexagonais criando grandes cavidades conhecidas como “supercages” ou supercavidades (COELHO, 2012). A Figura 2.5 mostra uma estrutura típica da faujasita.

Figura 2.5 – Unidade fundamental Sodalita e prismas hexagonais (a esquerda) e estrutura faujasita (a direita).

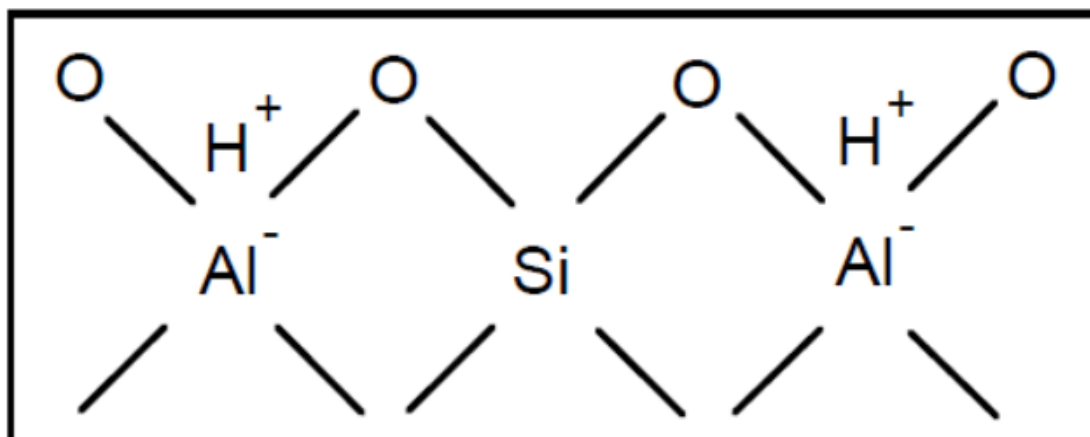


Fonte Coelho (2012).

A estrutura sodalita e os prismas hexagonais possuem um sistema de abertura estreita, o que não é o caso das supercavidades que são responsáveis por criar caminhos micro ou mesoporosos onde é possível o acesso de numerosos tipos de moléculas e onde ocorre a reação e a adsorção. A superfície externa da zeólita Y acaba sendo desprezível em relação à área disponível nos caminhos internos, pois acaba representando menos de 2% da área total. Outro fato interessante é que as cavidades internas abrigam a maioria dos sítios ácidos de Lewis e Brønsted, locais onde ocorrem as reações (SCHERER, 2009).

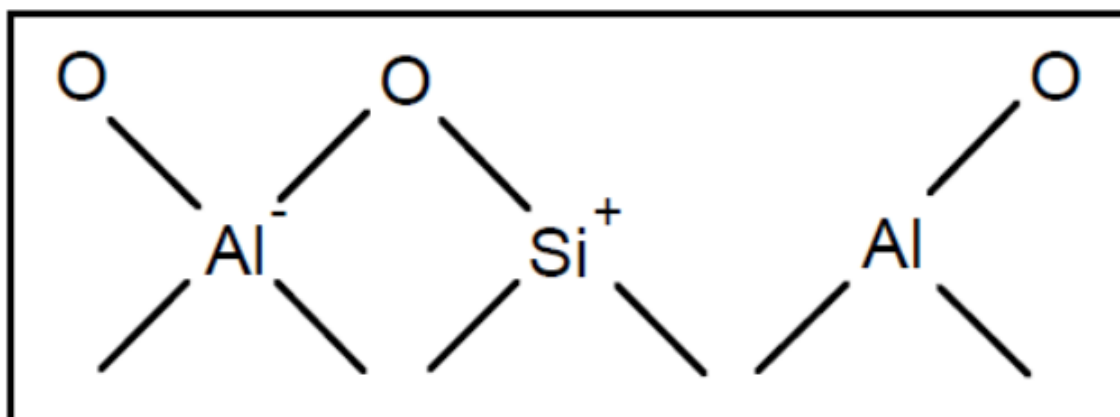
Scherer (2009) descreve os sítios de Brønsted como doadores de prótons (H^+), presentes nas zeólitas como contraíons das cargas negativas dos alumínio da estrutura. E os sítios ácidos de Lewis são definidos como receptores de elétrons, causados pelos defeitos da estrutura ou até pela ausência de alumínio na rede cristalina da zeólita. As Figuras 2.6 e 2.7 demonstram cada um dos tipos de sítios ácidos encontrados numa zeólita.

Figura 2.6 – Representação dos sítios ácidos de Brønsted.



Fonte: Scherer (2009).

Figura 2.7 – Representação dos sítios ácidos de Lewis.



Fonte: Scherer (2009).

As zeólitas do tipo faujasita são sintetizadas geralmente com razão molar Si/Al entre 2,5 e 3. Entretanto, através de tratamentos realizados depois da síntese, elas são comumente disponibilizadas comercialmente com razões superiores a 3 (PIRES, 1999). É preferível que as zeólitas tenham carácter ácido para serem aplicadas em catálise. O número de sítios ácidos de Brønsted são inversamente proporcionais à relação Si/Al da estrutura cristalina, mas a estabilidade térmica é proporcional (COELHO, 2012). Conforme destacado por Müller (2013), há relação entre a quantidade de sítios ácidos de zeólitas protônicas e a força ácida exercida por esses centros. O átomo de silício possui maior eletronegatividade que um átomo de alumínio e, diante disso, o oxigênio ligado ao alumínio tem uma carga negativa mais elevada aumentando a interação com a hidroxila e reduzindo a força de acidez. Isto é, quanto maior a quantidade de alumínio presente na rede cristalina, menor será a força ácida.

Para zeólita protonada faujasita (H-FAU) com razões de Si/Al crescentes, devido ao menor número de sítios ácidos de Brønsted, ocorre uma elevação da carga parcial do hidrogênio dos grupos hidroxilas. Isso ocorre porque a menor quantidade de alumínio na estrutura resulta em uma maior transferência de densidade eletrônica negativa do átomo de oxigênio para o de silício, assim como ocorre do hidrogênio para o oxigênio. Essa transferência da densidade eletrônica amplia o caráter iônico da ligação de hidroxila e, por sua vez, intensifica a força desse sítio (MÜLLER, 2013). Desse modo, são realizados processos de desaluminização pós-síntese, por meio de calcinação na presença de vapor de água, onde átomos de alumínio são extraídos da rede e substituídos por átomos de silício, aumentando a razão de Si/Al. As zeólitas Y desaluminizadas pós-síntese são denominadas de “ultraestabilizadas” ou “ultraestáveis” (USY) (COELHO, 2012).

A desaluminização pós-síntese consiste no tratamento térmico com vapor de água em 790 °C durante cinco horas em leito fixo. Neste processo os átomos de alumínio são removidos da estrutura da zeólita, através da quebra das ligações alumínio-oxigênio formando mesoporos, cujo vazios, resultante da retirada desse átomo, pode ser preenchido pela inserção de Si(OH)_4 mantendo a estrutura cristalina microporosa intacta (LOVÓN, 2009).

Apesar das zeólitas serem usadas amplamente em reações catalíticas, o pequeno diâmetro de poros da zeólita, na faixa de 0,4 a 1,2 nm, limita a difusão dos produtos e dos reagentes volumosos, que não conseguem difundir por seus microporos. Essa resistência à difusão resulta no aumento do tempo de confinamento dos compostos junto aos sítios ativos, levando à formação de produtos secundários indesejáveis ou formação de coque e consequentemente à desativação do catalisador (KARGE, 2001). Grecco e Rangel (2013) explicam que produtos ou reagentes volumosos são moléculas com diâmetro superior ao tamanho médio de microporos e que a velocidade de reação é superior à velocidade de difusão dos reagentes e produtos desejáveis e que, assim, a velocidade da reação global é limitada pela taxa de difusão. Logo, o regime da reação será de controle difusivo e, portanto, é de suma importância desenvolver materiais com diâmetros na região de mesoporos.

2.3 Zeólitas mesoporosas

Com o objetivo de superar a dificuldade de difusão de massa pelos microporos das zeólitas, uma das estratégias é introduzir um sistema secundário de mesoporos dentro da estrutura microporosa. Esses materiais hierarquizados ou mesoporosos (contendo micro e mesoporosidade) podem ser obtidos através da reestruturação da rede cristalina empregando modeladores de estruturas ou por ataques químicos básicos ou ácidos nas zeólitas. A mesoporosidade assim obtida facilita o transporte de massa no interior da zeólita, sendo mantida a funcionalidade do material, relacionada à presença de microporos. Recentemente, zeólitas hierárquicas têm atraído grande atenção devido às suas potenciais vantagens em catálise como resultado da diminuição do caminho de difusão e menor tempo de residência dos produtos e reagentes (EGEBLAD *et al.* 2008).

2.3.1 Modeladores de estrutura

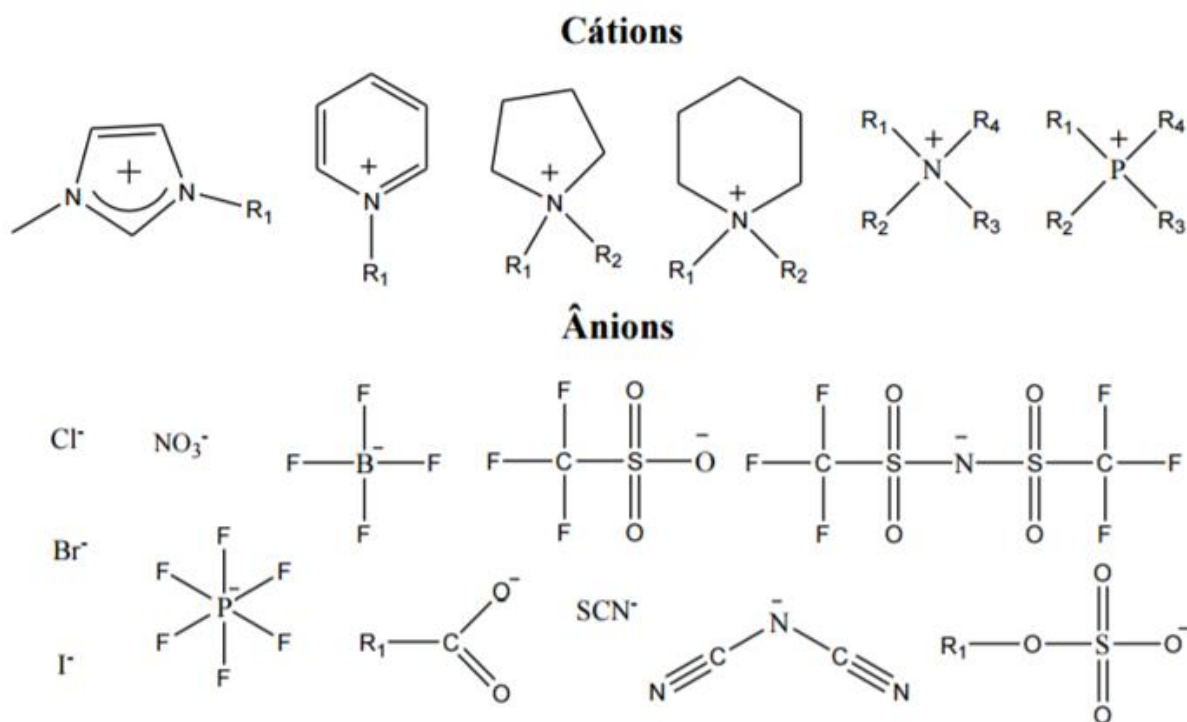
Zeólitas hierarquizadas possuem grandes dificuldades em serem formadas com alto grau de organização. Portanto, há a necessidade de serem empregadas substâncias que auxiliem a formação de suas redes cristalinas. Esses materiais com diferentes modos de atuação são chamados de direcionadores de estruturas e *templates*. A principal diferença entre os dois é que um direcionador de estrutura é uma substância que induz a cristalização de uma estrutura específica de zeólita sem a qual não ocorreria, auxiliando na organização do material. Quando a substância participa da síntese do material servindo de molde e permitindo que as zeólitas se formem ao redor de sua estrutura, estes compostos são chamados de *templates* (MIGNONI, 2012).

Dentre as abordagens para sintetizar zeólitas hierárquicas surgiu recentemente a utilização de líquidos iônicos (LIs), que são sais com ponto de fusão abaixo do ponto de

ebulição da água e formados por cátions e ânions. LIs são estruturas supramoleculares que promovem o modelamento de estrutura em função do arranjo espacial entre os cátions e ânions (CHIARO, 2011). Esses sais possuem propriedades interessantes. Silva (2013) cita algumas delas, como a baixa pressão de vapor (praticamente inexistente), fracas interações interiônicas, alta polaridade, estabilidade química e térmica, baixa energia do retículo cristalino, versatilidade estrutural, ampla janela eletroquímica, densidades elevadas, miscibilidade parcial com solventes aromáticos e imiscibilidade com solventes orgânicos como alcanos.

Os líquidos iônicos são constituídos por cátions orgânicos e ânion geralmente inorgânico. Seu cátion, confere aos LIs, cadeias cíclicas e/ou aromatizadas apresentando deslocamento de carga e, essencialmente, flexibilidade conformacional e assimetria estrutural. O ânion atribui baixo grau de basicidade e, em alguns casos, flexibilidade (FARIA, 2015). A Figura 2.8 mostra os principais cátions e ânions que constituem os líquidos iônicos.

Figura 2.8 – Principais cátions e ânions formadores de LIs encontrados na literatura. Os radicais (R_1 , R_2 , R_3 e R_4) normalmente são grupos alquil ou átomos de hidrogênio.



Fonte: Faria (2015).

Essas diversas combinações entre ânions e cátions em acréscimo às diferentes cadeias alquílicas fazem dos líquidos iônicos materiais extremamente versáteis. O número estimado de multiplicidade dos LIs se aproxima de 10^{18} (MATIELLO, 2014). Álvarez (2010) aponta para essa característica como sendo a responsável em tornar, o LI, o solvente ideal para uma finalidade específica. Desse modo, uma aplicação generalizada desses materiais vem sendo investigada na literatura. O autor ainda descreve algumas das aplicações dos líquidos iônicos, onde são destacados no uso industrial: em sistema de separação de gases, extração de solutos e confecção de novos solventes; física aplicada: nanocompostos e lubrificantes; energia: baterias, células solares e propulsão iônica; e biologia aplicada: fármacos e pesticidas. Apesar de sua ampla utilização em diversos campos de pesquisa, nem todos os estudos experimentais são possíveis, visto que seus experimentos, na maioria das vezes, são caros e, em alguns casos, demorados (ÁLVAREZ, 2010).

Jin *et al.* (2009) descreveram um procedimento de zeólitas hierarquizadas utilizando o líquido iônico cloreto de 1-(3-trietoxisililpropil)-3-metilimidazólio como modelador de estrutura na obtenção da ZSM-5 mesoporosa. Uma solução do LI (3,1 mmol) em tolueno foi primeiramente preparada. A zeólita foi então adicionada (2,0 g) e manteve-se a solução em 100°C por 4 h. Após esfriar, até temperatura ambiente, a solução foi filtrada, lavada com CH_2Cl_2 e seco durante a noite a 60°C. Finalmente a zeólita hierarquizada foi calcinada com ar na temperatura de 550°C por 5 h. Os autores observaram uma criação ordenada de mesoporos na estrutura da zeólita ZSM-5 original.

Assim, os líquidos iônicos aparecem como uma nova classe de molécula interessante para a concepção de zeólitas mesoporosas. Em particular, o surfactante cloreto de 1-hexadecil-3-metilimidazólio ($[\text{C}_{16}\text{MIm}]\text{Cl}$) tem sido descrito como mais eficaz na síntese hidrotérmica da zeólita Y mesoporosa (SACHSE *et al.*, 2015).

2.3.2 Ataques Químicos

Uma alternativa mais simples de conseguir mesoporosidade é através da retirada dos átomos que constituem as zeólitas através de soluções químicas ácidas, para remoção de átomos de alumínio, ou soluções químicas básicas, que extraem os átomos de silício da rede cristalina, criando espaços vazios que se tornam os caminhos mesoporosos da zeólita.

2.3.2.1 Desaluminação

Desaluminação, também conhecida como lixiviação ácida, consiste na retirada total ou parcial do átomo de alumínio na presença de um agente ácido e se converteu em uma técnica muito utilizada para modificações de zeólitas visando à inserção de um sistema secundário de poros de diâmetros maiores (ZOLA, 2008). Esse tratamento é comumente utilizado para as faujasitas ($\text{Si/Al} \leq 3$) como um tratamento térmico pós-síntese com vapor de água que eleva sua razão Si/Al (superior a 3) tornando-a uma zeólita ultraestabilizada (USY). Para obter mesoporosidade por essa rota empregam-se dois tipos de ácidos, o ácido oxálico e o ácido nítrico, os quais ocasionam o desprendimento de átomos de alumínio da estrutura, sendo manuseados em soluções aquosas para expulsar esses átomos depositados nos poros da zeólita. Os mesoporos formados são predominantemente cavidades dentro do cristal do material (NASCIMENTO, 2010).

Em geral, os protocolos de desaluminação que podem ser vistos na literatura com mais frequência são: i) em fase vapor, realizado por tratamento térmico, possivelmente com vapor de água. ii) em solução, por lixiviação ácida ou tratamento hidrotérmico. No entanto, a desaluminação pode, por vezes, levar à perda da estrutura cristalina. Silaghi *et al.* (2014) salientaram a importância de se utilizar tratamento de desaluminação de maneira controlada, como por exemplo, empregando-se ácido oxálico durante 3 h sob refluxo, lavados com água deionizada, seguido por calcinação durante 5 h a 550 °C. Alternativamente, podem ser

utilizados tratamentos hidrotérmicos brandos, em temperaturas entre 500 e 700°C e sob diferentes pressões de vapor de água para evitar a perda de cristalinidade (SILAGHI *et al.* 2014).

Xia *et al.* (2006) descreveram um procedimento de lixiviação ácida para criação de mesoporos em material MCM-41. Os autores usaram uma taxa de solução/sólido de 20 mL.g⁻¹ com concentração de 0,5 mol.L⁻¹ de uma solução de ácido oxálico, mantendo a solução em 85°C sob refluxo por 24 h. Após, foi realizada uma etapa de filtração, secagem e calcinação na temperatura de 550°C por 4 h. Os autores observaram a formação de mesoporos e um aumento na razão Si/Al, porém uma diminuição em seu número de sítios ácidos também foi relatada.

As mesmas condições foram utilizadas por Sousa *et al.* (2016) aplicadas em zeólitas ZSM-5. O procedimento de desaluminação aumentou as áreas de micro e mesoporos, reduziu a densidade total, a força de sítios ácidos e, principalmente, diminuiu a desativação por deposição de coque, devido à presença de mesoporos, mantendo a estrutura cristalina do material original.

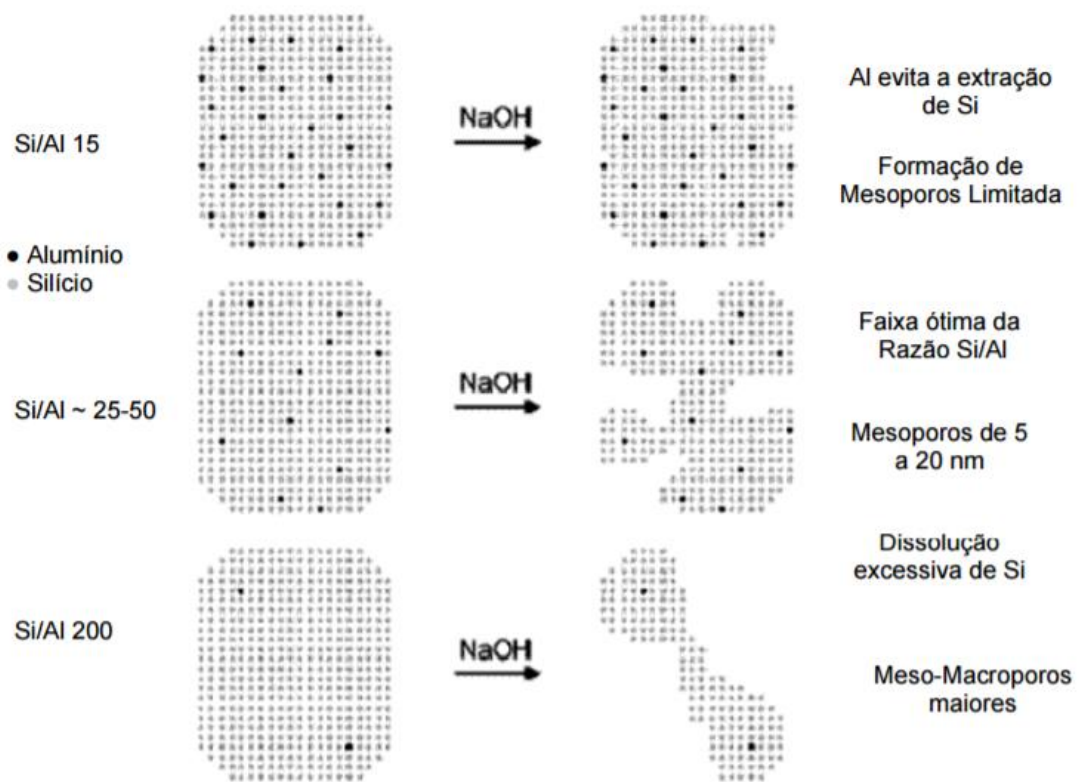
2.3.2.2 Dessilicação

A dessilicação, também conhecida como lixiviação básica, é um tratamento que utiliza soluções alcalinas, geralmente hidróxido de sódio, para retirar átomos de silício da estrutura cristalina da zeólita, gerando mesoporosidade e preservando o alumínio. O desprendimento do silício ocasiona a sua deposição sobre a superfície externa da zeólita, acarretando o bloqueio de seus poros. Uma solução básica diluída em água é necessária para facilitar a retirada dos átomos desprendidos da estrutura (NASCIMENTO, 2010). Ogura *et al.* (2001) testaram um método básico de dessilicação utilizando uma concentração de NaOH variando entre 0,1 e 0,2 mol.L⁻¹ e um tempo de 30, 90, 120 e 300 minutos de reação na temperatura de 80°C. Das variáveis e nas condições investigadas, os autores definiram como procedimento ideal para

gerar a mesoporosidade e conservar os microporos da zeólita do tipo ZSM-5 a condição de 0,2 M de NaOH e 120 minutos.

Groen *et al.* (2004) desenvolveram uma representação da formação de mesoporos em função da relação Si/Al para zeólitas do tipo ZSM-5, ilustrado na Figura 2.9.

Figura 2.9 – Representação da criação de mesoporos em função da relação Si/Al para zeólita ZSM-5.



Fonte: Groen *et al.* (2004).

Groen *et al.* (2007) efetuaram o mesmo procedimento descrito por Ogura *et al.* (2001) para a zeólita ZSM-5, nas mesmas condições, para criação de mesoporos em zeólita do tipo mordenita. Os autores constataram um aumento na mesoporosidade e a preservação das propriedades intrínsecas da zeólita, principalmente de sua acidez. Groen *et al.* (2007) sugeriram um processo de dessilicagem padronizado para uso em zeólitas, sendo aplicado posteriormente para as zeólitas do tipo beta e ferrierita. Não foram encontrados procedimentos aplicados à zeólita faujasita tratada com dessilicagem pelos autores. Dessilicagem de zeólita Y (Si/Al = 2,7) foi estudada por Aouali *et al.* (1988) com soluções alcalinas com pH 12 na

temperatura de 80°C, o qual resultou em um aumento da distribuição do tamanho de poros e diminuição da relação Si/Al.

2.4 Aplicação de zeólitas mesoporosas

Alguns estudos envolvendo zeólitas mesoporosas foram realizados nos últimos anos. Esse subcapítulo destina-se à revisão destes trabalhos e à descrição de como a mesoporosidade afetou cada uma das zeólitas microporosas originais.

Os autores Ahmed *et al.* (2016) estudaram a performance da zeólita mesoporosa EU-1, obtida com três diferentes concentrações de NaOH (0,1, 0,25 e 0,5 M), seguido por uma lavagem com HNO₃, com concentração de 4 M, na conversão do metanol em hidrocarbonetos. Foi observado que a atividade da zeólita original foi rapidamente reduzida com o tempo de reação devido à sua limitação de difusão quando comparada com as amostras com tratamento. Para a amostra tratada com a maior concentração de NaOH, o valor para a seletividade de propileno foi o maior encontrado, mostrando que a presença de mesoporos favoreceu a produção dessa olefina leve (propileno).

Hoff *et al.* (2017) avaliaram o tratamento de dessilicação com NaOH (0,2, 0,5 e 1 M) com posterior lavagem com HCl (0,1 M), analisando suas consequências sobre a pirólise rápida catalítica de biomassa. A amostra tratada com NaOH a uma concentração de 0,2 M apresentou um aumento de 0,9% no rendimento para aromáticos, mostrando a importância de haver um compromisso entre meso e microporosidade para atingir altas produtividades para esse tipo de reação.

Kowalska-Kus *et al.* (2017) pesquisaram a influência do tratamento básico com NaOH (0,2 M) para as zeólitas ZSM-5, mordenita e beta na reação de acetilação de glicerol com acetona. Para as zeólitas originais beta e mordenita, as quais são caracterizadas por uma grande abertura de poros (~0,67nm), foram observadas conversões entre 67 e 72% devido à maior acessibilidade aos sítios ativos. Para as amostras com geração de mesoporosidade

houve um aumento na conversão de glicerol para 81% para as duas zeólitas. Para a zeólita ZSM-5, a conversão para a amostra original foi de 37% e, após o processo de dessilicação, a conversão passou para 80%. A dessilicação também resultou em um aumento na seletividade para o produto objetivado (4-hidroximetil-2,2-dimetil-1,3-dioxolano) que atingiu quase 100% de seletividade, mostrando a importância desse tratamento para esse tipo de reação quando a zeólita é do tipo MFI.

Qi *et al.* (2017) examinaram a influência da dessilicação na zeólita do tipo nano-ZSM-5 para reação de conversão de metanol em hidrocarbonetos. O processo de dessilicação foi aplicado utilizando uma concentração de 0,1 M de NaOH e variando o tempo de contato da zeólita com a solução (2, 5, 10 e 15 h). A amostra original submetida a 2 horas de tratamento básico apresentou a maior produção total de hidrocarbonetos, sendo 2,5 vezes superior à conversão da zeólita que a original. Já para os hidrocarbonetos líquidos na sua fase estável, o tratamento com 10 horas foi o que apresentou maior rendimento. Os resultados demonstraram a influência que o tratamento de dessilicação pode ter no desempenho da reação.

Song *et al.* (2017) estudaram a influência dos mesoporos na zeólita beta, para reações em cascata para a valorização da biomassa. Fez-se um primeiro tratamento de desaluminação utilizando ácido oxálico (0,03 M) a uma temperatura de 60°C por 5 h. A mesma amostra foi tratada novamente com ácido oxálico em diferentes concentrações (1, 3 e 5 M). O melhor resultado obtido pelos autores foi para a amostra com o segundo tratamento com 3 M de ácido oxálico, apresentando um rendimento de 95% na conversão de furfural em γ -valerolactona, valor considerado elevado quando comparado ao da amostra original (50%), demonstrando a grande influência dos mesoporos da zeólita sobre a reação estudada.

Saxena *et al.* (2016) avaliaram a oxidação seletiva do álcool benzílico para benzaldeído utilizando desaluminação com ácido oxálico na zeólita do tipo mordenita. A amostra foi tratada com ácido oxálico (2 N) a uma temperatura de 90°C por 2 h. Os resultados demonstraram que a conversão do álcool benzílico para benzaldeído, para amostra tratada, aumentou em 40% quando comparado com a conversão da amostra sem tratamento, evidenciando a eficiência no tratamento aplicado.

Xing *et al.* (2015) investigaram o efeito de mesoporosidade na síntese de Fischer-Tropsch. Os autores usaram desaluminação da zeólita Y com ácido nítrico (0,17 M) e variaram o tempo de reação de dessilicação em 0,25, 1, 4, e 6 horas, tratados com 0,1 M de NaOH. Os resultados mostraram presença de mesoporosidade para todas as amostras e que a

área de mesoporos aumentou com o acréscimo do tempo de reação até sua completa destruição no tempo de 6 horas. Na síntese de Fischer-Tropsch, todas as amostras tratadas e impregnadas com cobalto obtiveram um melhor desempenho para isoparafinas leves em comparação aos resultados da zeólita original sem os tratamentos via ataques químicos.

Fu *et al.* (2016) estudaram a utilização de líquidos iônicos, variando as concentrações de 0,05 até 0,25 M, na síntese da zeólitas do tipo Y para aplicação como catalisador na reação de alquilação. Os resultados mostraram que, para todas as zeólitas sintetizadas com líquido iônico, a conversão de estireno foi maior quando comparada com a zeólita original. O maior valor foi de 98,89% para a amostra com tratamento na concentração de 0,1 M, enquanto que a zeólita original obteve 84,53%. Em termos de seletividade para o produto fenil xililo etano, os resultados foram de 14,99% para a amostra original e de 82,93% para a amostra com tratamento na concentração de 0,15 M. Os dados evidenciaram que a aplicação de líquidos iônicos na síntese de zeólitas mesoporosas teve, como consequência, um aumento significativo na conversão e na seletividade da reação estudada.

Kore e Srivastava (2012) avaliaram o desempenho de zeólitas do tipo ZSM-5 sintetizadas com líquido iônico como modelador de estrutura para reações de alquilação. Os dados apresentados mostraram que a conversão do cloreto de benzila passou de 0,9%, obtido para a amostra original, para 64,7%, verificado na reação feita sobre a amostra sintetizada com líquidos iônicos. Resultados estes que mostraram a grande influência que a aplicação de líquidos iônicos podem causar sobre os testes catalíticos.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

Nesse capítulo serão descritos os materiais utilizados, bem como os procedimentos experimentais relacionados às metodologias empregadas, à preparação das amostras, à sua caracterização e aos testes das zeólitas nas diferentes reações de esterificação.

3.1 Reagentes

Os reagentes utilizados na preparação dos catalisadores, na síntese das zeólitas mesoporosas e nos ensaios de atividades catalíticas estão listados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Reagentes utilizados na preparação de catalisadores, síntese de zeólitas e atividade catalítica.

| Reagentes | Fórmula molecular | Fabricantes |
|----------------------------------|---|------------------|
| Água destilada | H ₂ O | - |
| Ácido Acético Glacial P.A. ACS | CH ₃ COOH | Anidrol |
| Ácido Oxálico P.A. | C ₂ H ₂ O ₄ | Anidrol |
| Álcool Metílico P.A. | CH ₃ OH | Synth |
| Álcool Etilico Absoluto P.A.-ACS | CH ₂ CH ₃ OH | Synth |
| Álcool Isobutílico P.A. | (CH ₃) ₂ CHCH ₂ OH | Neon |
| Álcool Isopropílico P.A. | (CH ₃) ₂ CHOH | Neon |
| Hidróxido de Potássio P.A. | KOH | Vetec |
| Hidróxido de Sódio P.A.-ACS | NaOH | Dinâmica |
| MCM-41 | - | Sigma-Aldrich |
| Nitrato de Amônio P.A. | NH ₄ NO ₃ | Sigma-Aldrich |
| Nitrato de Cobalto Hexahidratado | Co(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O | Êxodo Científica |
| Nitrato Férrico Nonahidratado | Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O | Êxodo Científica |
| Zeólita Y CBV100 | - | Zeolyst |
| Zeólita Y CBV720 | - | Zeolyst |

3.2 Zeólitas

Para a obtenção da zeólita Y mesoporosa foram utilizadas duas zeólitas comerciais do tipo Y da *Zeolyst*, ou seja, a zeólita CBV100 (Si/Al = 10,2) e a zeólita CBV720 (Si/Al = 60). As especificações das zeólitas, de acordo com o fabricante, estão presentes na Tabela 3.2. Primeiramente foi aplicado um procedimento de lixiviação básica na CBV100 e para a CBV720 foram adotadas três diferentes metodologias: i) síntese com líquido iônico, ii) ataque químico com hidróxido de sódio (dessilicação) e, iii) ataque químico com ácido oxálico (desaluminação).

Tabela 3.2 – Especificações das zeólitas comerciais de acordo com o fabricante *Zeolyst*.

| | CBV100-NaY® | CBV720-HY® |
|--|-------------|-------------|
| Razão molar SiO ₂ /Al ₂ O ₃ | 5,1 | 30 |
| Forma catiônica | Sódica | Hidrogenada |
| Tamanho de célula (Å) | 24,65 | 24,28 |
| Área específica (m ² /g) | 900 | 780 |

3.2.1 Síntese de zeólitas hierárquicas

Para a síntese de zeólita hierárquica (MLIZHY), 0,911 mmol do líquido iônico ([C₁₆MIm]Cl), sintetizado de acordo com o procedimento descrito por Sachse *et al.* (2015), foi solubilizado utilizando uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH, concentração de 0,09 M, volume da solução de 20 mL) em temperatura ambiente. A essa solução foi adicionado 0,67 g da zeólita Y CBV720-HY e mantida sob agitação magnética por 20 min. Após essa etapa, a suspensão foi transferida para uma autoclave de teflon revestida de aço inoxidável e submetida a um tratamento hidrotérmico, sob pressão autógena, por um período de 20 h a 150°C. A autoclave foi resfriada até a temperatura ambiente, e a suspensão seguiu para uma etapa de filtração e posterior lavagem com 200 mL de água destilada. O sólido foi seco a 80°C durante 24 horas e calcinado ao ar a 550°C durante 8 horas com taxa constante de aquecimento de 2°C/min.

3.2.2 Dessilicação

A dessilicação da zeólita comercial seguiu um tratamento padrão citado por Ahmadpour e Taghizadeh (2015). Aproximadamente 1 g da CBV720-HY foi dispersada sob

agitação magnética durante 120 min em 30 mL de uma solução de NaOH (0,2 M) a 65°C. A mistura foi filtrada e o sólido residual foi lavado até pH neutro. Em seguida, foi seca em estufa (modelo A3 De Leo) a 120°C por 12 horas e finalmente calcinado em forno mufla (modelo BL fabricado por Sanchis), por um período de 8 horas, a 550°C com taxa constante de aquecimento de 2°C/min. A zeólita mesoporosa com tratamento químico básico foi denominada de MBZHY. O mesmo procedimento foi realizado para a zeólita CBV100-NaY, para a qual foi realizado também um processo de troca iônica descrito no subcapítulo 3.2.2.1.

3.2.2.1 Troca iônica

O procedimento de troca iônica foi necessário para mudar a forma sódica da zeólita para a sua forma protonada, a fim de manter o caráter ácido da zeólita pelo íon H⁺. Em uma solução de hidróxido de amônio com concentração de 1 mol.L⁻¹ foi adicionado o sólido, respeitando a relação de 1 g de zeólita para cada 50 mL de solução, durante um período de 2 horas com temperatura de 80°C. Em seguida, a zeólita foi separada através de centrifugação por 10 minutos, em centrífuga (CIENITEC CT-5000R) operando a 2600 rpm. O material então foi lavado até pH neutro. Esse procedimento de troca iônica foi repetido por três vezes consecutivas. Após, o material foi encaminhado para secagem em estufa mantida na temperatura de 120°C durante 12 horas. Finalmente, foi realizada uma etapa de calcinação em temperatura de 550°C por 8 horas, com taxa de aquecimento constante de 2°C/min. A zeólita assim encontrava-se em sua forma HY e foi denominada como MBZHY(100). O número entre parênteses leva a denominação da zeólita comercial que lhe deu origem.

3.2.3 Desaluminação

A metodologia de desaluminação foi realizada seguindo o procedimento reportado por Bonilla *et al.* (2009). Aproximadamente 0,33 g da CBV720-HY foi misturada com 30 mL de ácido oxálico ($H_2C_2O_4$, pH = 4) durante 3 horas, sob agitação magnética a 80°C. A solução foi filtrada e seca durante 24 horas a 100°C. Após, foi realizada a calcinação sob fluxo de ar a 550°C mantida durante 8 horas com taxa constante de aquecimento de 2°C/min e nomeada de MAZHY.

3.2.4 Impregnação

Os metais foram adicionados através da técnica de impregnação a seco, descrita por Cheng (2015), numa proporção mássica de 20% de metal. Foi preparada uma mistura solubilizando o nitrato de cobalto hexahidratado ou nitrato de ferro nonahidratado em um volume de água, correspondendo ao volume necessário para saturar os poros das zeólitas. A solução foi então adicionada ao suporte de forma homogênea. O sólido impregnado foi mantido na temperatura de 100°C por 1 hora para evaporar a água e, finalmente, calcinada a 550°C por 8 horas, com taxa constante de aquecimento de 2°C/min.

3.3 Caracterização

Existem algumas técnicas para analisar materiais como as zeólitas. Entre elas, a difração de raios-X é uma importante técnica que avalia a estrutura cristalina das amostras; as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, que indicam o tamanho e tipos de poros presentes na zeólita; a redução à temperatura programada em atmosfera de hidrogênio, a qual demonstra o perfil de redução dos óxidos de ferro ou cobalto, por exemplo, suas fases metálicas.

As amostras foram caracterizadas quanto à sua área específica, fases cristalinas, isotermas de adsorção, distribuição de tamanho de poros, redução dos metais ativos e desempenho catalítico.

3.3.1 Difração de raio-X

A técnica de difração de raios X (DRX) é a principal técnica para avaliar estruturas cristalinas. Cada rede cristalina possui um padrão único de difração de raios X fazendo desse método, uma maneira prática e conveniente para identificar qualitativamente as suas fases cristalinas. Logo, se um padrão coincide entre uma amostra conhecida e outra desconhecida, trata-se da mesma substância (LIMA, 2014).

A Associação Internacional de Zeólita (IZA) padronizou diversos difratogramas de vários tipos de zeólitas. Entre elas estão os DRXs da zeólita faujasita, zeólita ultraestável Y e a zeólita Y na sua forma sódica (NaY). A Figura 3.1 mostra os padrões de DRXs para a zeólita faujasita, ultraestável e Na-Y.

Figura 3.1 – Padrões de difratogramas de raios-X para as zeólita a) faujasita; b) ultraestável Y; c) zeólita Y na forma sódica.

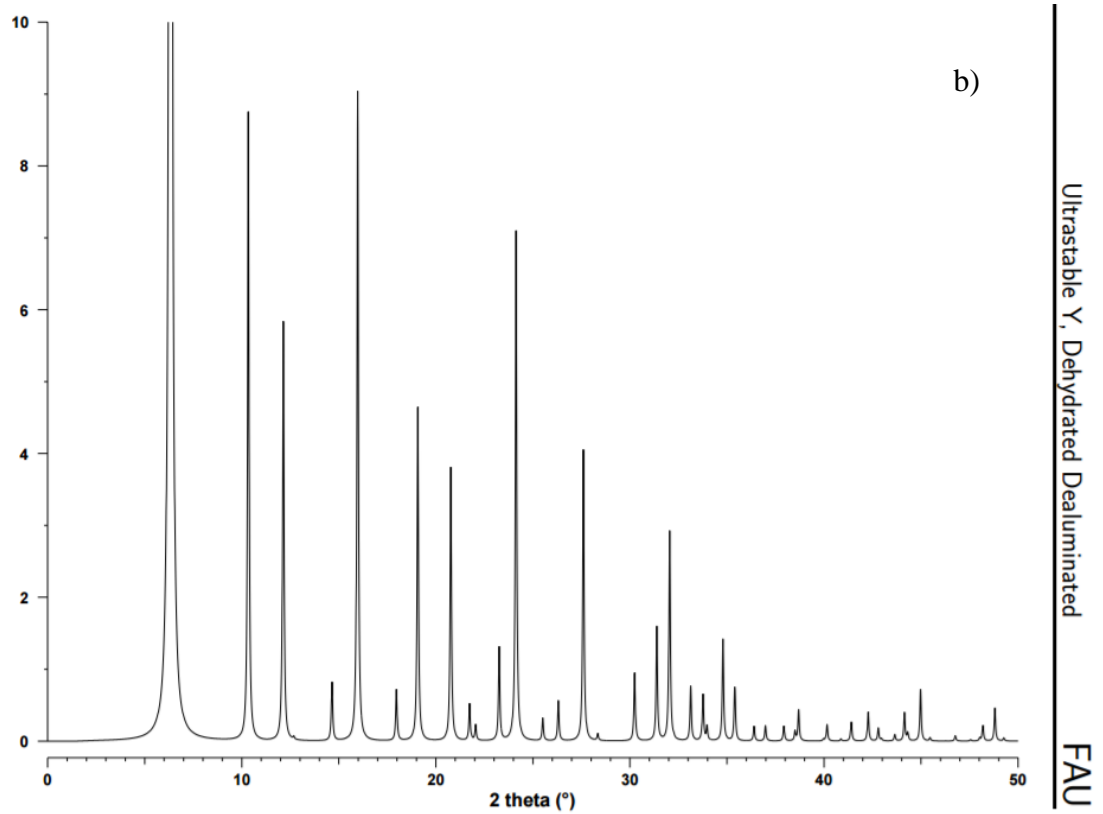
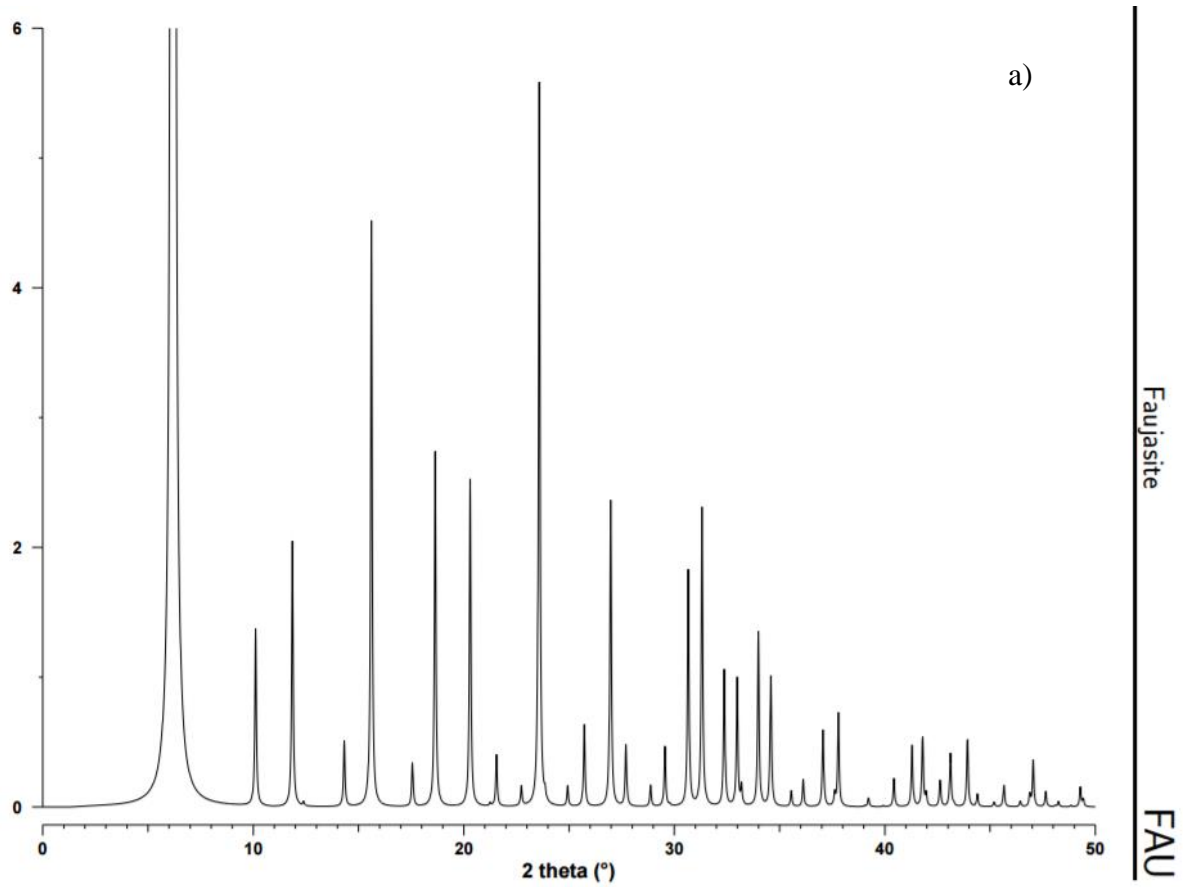
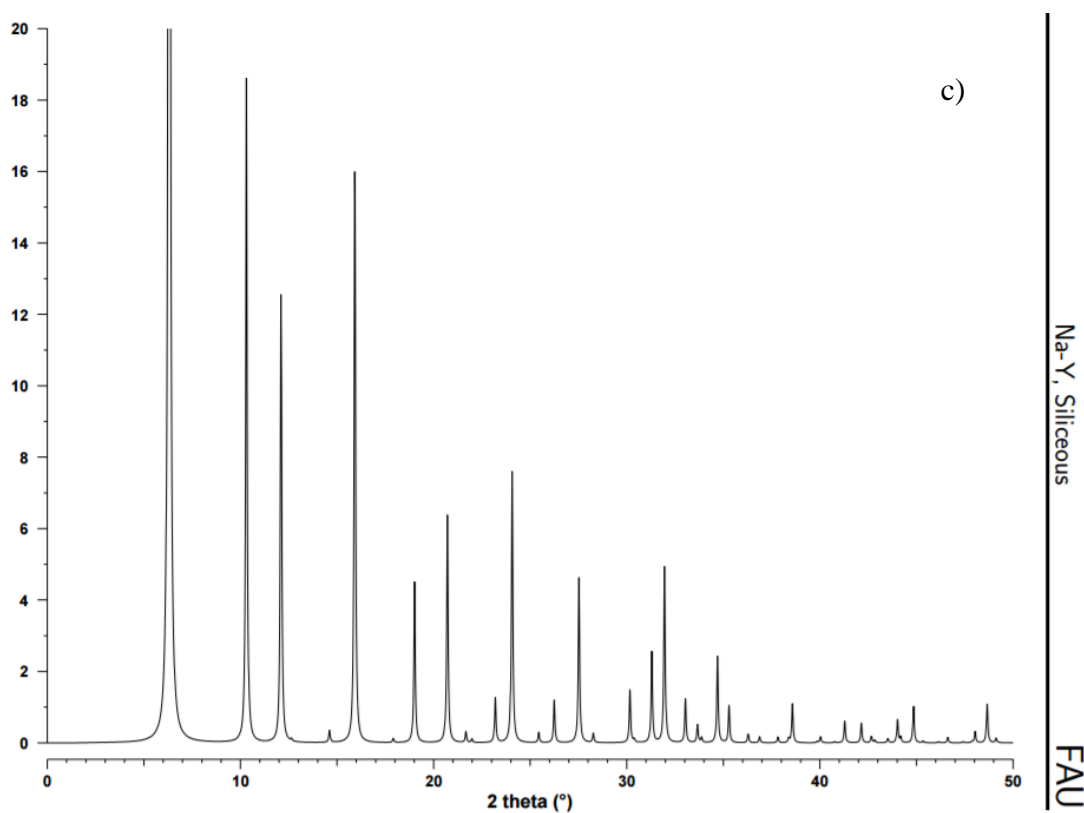


Figura 3.1 – Padrões de difratogramas de raios-X para as zeólita a) faujasita; b) ultraestável Y; c) zeólita Y na forma sódica.



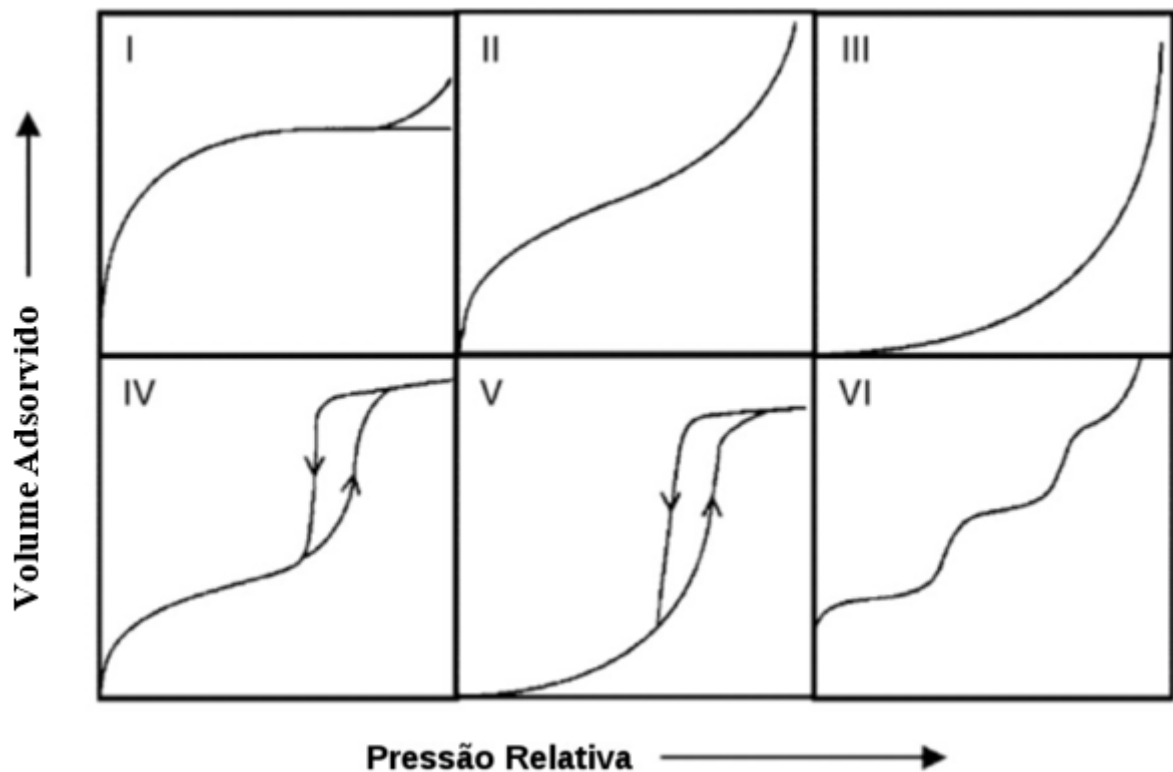
Fonte: Treacy & Higgins (2001).

As análises de difração de raio-X foram realizadas em um Difratorômetro Siemens D-500 localizado no Instituto de Física da UFRGS, com a fonte Cu K α (1,75 mA, 40 kV, e $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), e passo de varredura de $0,05^\circ$ numa região de 2θ de 2° a 40° para difratograma de alta angulação. Para varredura de baixo ângulo, o mesmo equipamento foi utilizado com passo de $0,02^\circ$ na região de 2θ de 1° a 5° .

3.3.2 Área específica

Isotermas de adsorção são utilizadas para avaliar a capacidade de adsorção da interação entre um sólido e uma molécula específica, fornecendo informação sobre a superfície do material, de acordo com a forma da isoterma e demonstrando a característica da distribuição de tamanho de poros do adsorvente (MAFULL, 2015). Conforme a *IUPAC*, seis isotermas de adsorção são conhecidas e foram classificadas como tipos I, II, III, IV, V e VI (SOARES, 2016). A Figura 3.2 mostra a classificação das isotermas de adsorção de acordo com a *IUPAC*.

Figura 3.2 – Classificação das isotermas de acordo com a *IUPAC*.



Fonte: Soares (2016).

A isoterma do tipo I possui elevada taxa de adsorção a baixas pressões relativas sendo característica de materiais microporosos como o caso das zeólitas. A isoterma do tipo II e III

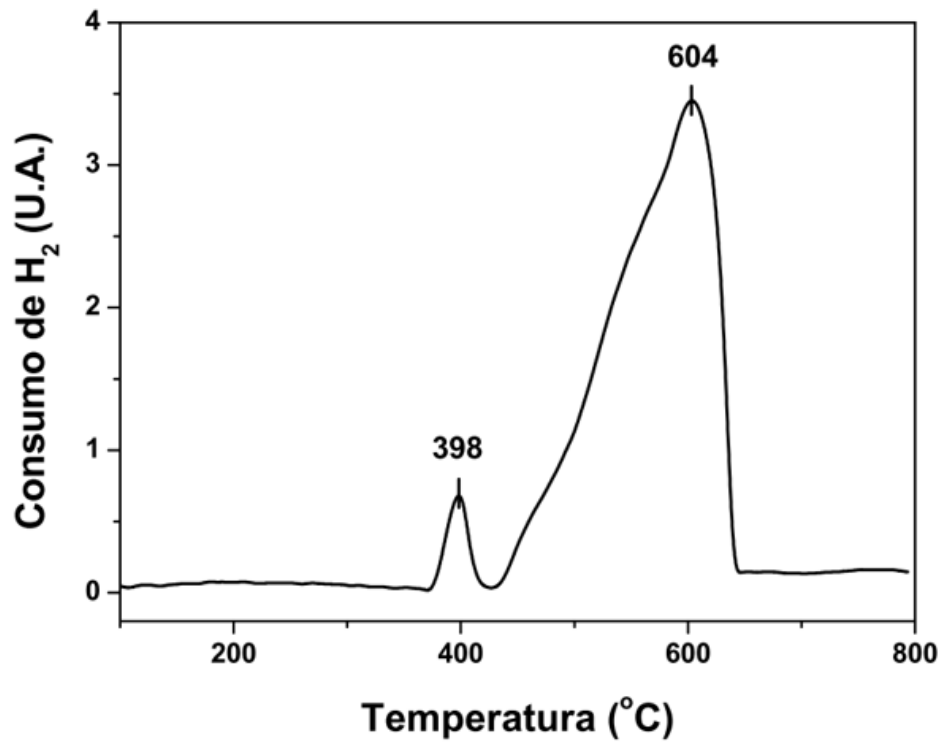
são associadas a materiais macroporosos ou não-porosos. A isoterma do tipo IV possui uma interação mais forte entre o adsorbato e o adsorvente apresentando histerese com ponto de inflexão característica de materiais mesoporosos, como as zeólitas mesoporosas. A isoterma do tipo V ocorre quando essa mesma interação adsorvente/adsorbato é fraca. E, por último, a isoterma do tipo VI representa a adsorção em multicamadas do adsorvente (ARAÚJO, 2011).

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 foram determinadas a $-196^\circ C$ em um equipamento de adsorção volumétrica Micromeritics *TRISTAR II* após tratamento de degaseificação durante 16 horas a $300^\circ C$ sob vácuo. A área específica das amostras foi determinada pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). A distribuição de tamanho de mesoporos foi obtida a partir da análise de dessorção aplicando o método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). A área específica e o volume de microporos foram determinados pelo método t-plot.

3.3.3 Redução à temperatura programada

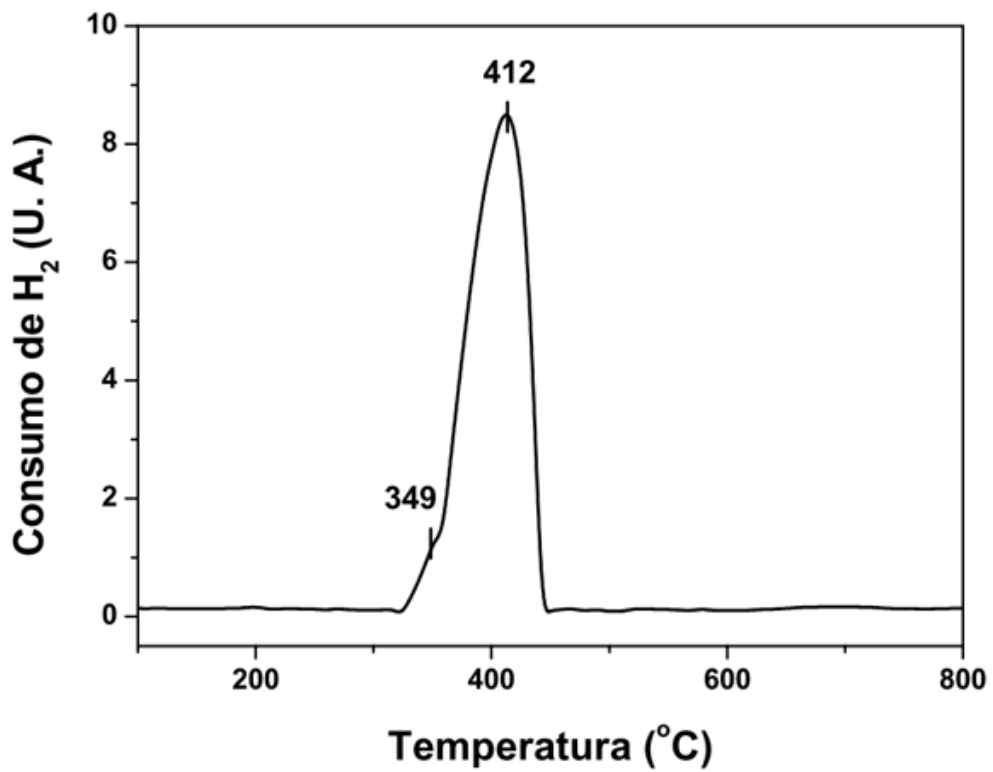
A análise de redução à temperatura programada (TPR- H_2) é baseada em uma reação química entre um gás redutor e as espécies oxidadas presentes na amostra. O número de picos avalia os estados de oxidação dos íons, bem como sua facilidade de redução ao seu estado metálico. Logo, a técnica fornece informações sobre o grau de redução e interação entre óxido-suporte (SANTOS, 2016). Silva (2004) realizou ensaios de TPR- H_2 numa atmosfera de 1,5% H_2/Ar (v/v) com vazão de $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ numa rampa de $10^\circ C/\text{min}$ até a temperatura de $800^\circ C$ para os óxidos puros de ferro (Fe_2O_3) e cobalto (Co_3O_4). Os perfis estão apresentados nas Figuras 3.3 e 3.4.

Figura 3.3 – Redução à temperatura programada para o óxido Fe_2O_3 .



Fonte: Silva (2004).

Figura 3.4 – Redução à temperatura programada para o óxido Co_3O_4 .



Fonte: Silva (2004).

As análises de redução à temperatura programada (TPR) foram conduzidas em um equipamento multipropósito *SAMP3*, fabricado por Temolab Equipamentos Ltda. As amostras foram previamente tratadas sob atmosfera inerte de Argônio a 150°C, por 30 minutos. Após o resfriamento do reator, foi realizado o ensaio de TPR-H₂ numa atmosfera de 1,5% H₂/Ar (v/v), com vazão de 30 mL.min⁻¹, numa taxa de aquecimento de 10°C/min até a temperatura de 800°C. Para estimar a quantidade de H₂ consumida, devido à redução das fases ativas das amostras, foi utilizado um detector TCD.

3.4 Reação de esterificação

Para avaliar a influência de microporos e mesoporos sobre o desempenho catalítico, foram conduzidos ensaios de esterificação partindo de uma reação modelo de ácido acético e diferentes álcoois. Primeiramente foi realizado um teste em branco, ou seja, sem a presença das zeólitas. Para a avaliação da atividade catalítica foi realizada uma etapa de titulação da solução efluente do reator, na qual o número de mols remanescente de ácido acético é obtido pela Equação 3.1. Após essa etapa, foram conduzidas reações com o emprego dos catalisadores, ou seja, utilizando as zeólitas micro e mesoporosa. Na esterificação com etanol também foi realizado um procedimento com a amostra do material MCM-41, com o intuito de investigar a influência de mesoporosidade e acidez, uma vez que este material apresenta mesoporosidade e ausência de acidez. A conversão de ácido acético foi calculada pela Equação 3.2.

$$n_{teste\ branco} = \frac{V_{total\ de\ solução} \times V_{titulado} \times [KOH]}{V_{aliquota} \times 1000} \quad (3.1)$$

$$x_{\%} = \frac{n_{teste\ branco} - n_{após\ esterificação}}{n_{teste\ branco}} \times 100 \quad (3.2)$$

Onde $V_{total\ de\ solução}$, $V_{titulado}$, $V_{alíquota}$, são os volumes total de solução dentro do balão volumétrico, volume de aferição da bureta e volume retirado da alíquota, $[KOH]$ é a concentração de KOH em $mol.L^{-1}$ respectivamente; $n_{teste\ branco}$ é o número de mols restante de ácido acético no teste sem participação do sólido, expresso em $mmol$; $n_{após\ esterificação}$ é o número de mols presentes de ácido acético após o procedimento utilizando as zeólitas (também calculados pela Equação 3.1) e $x_{\%}$ é o grau de conversão de ácido acético devido a reação, em porcentagem.

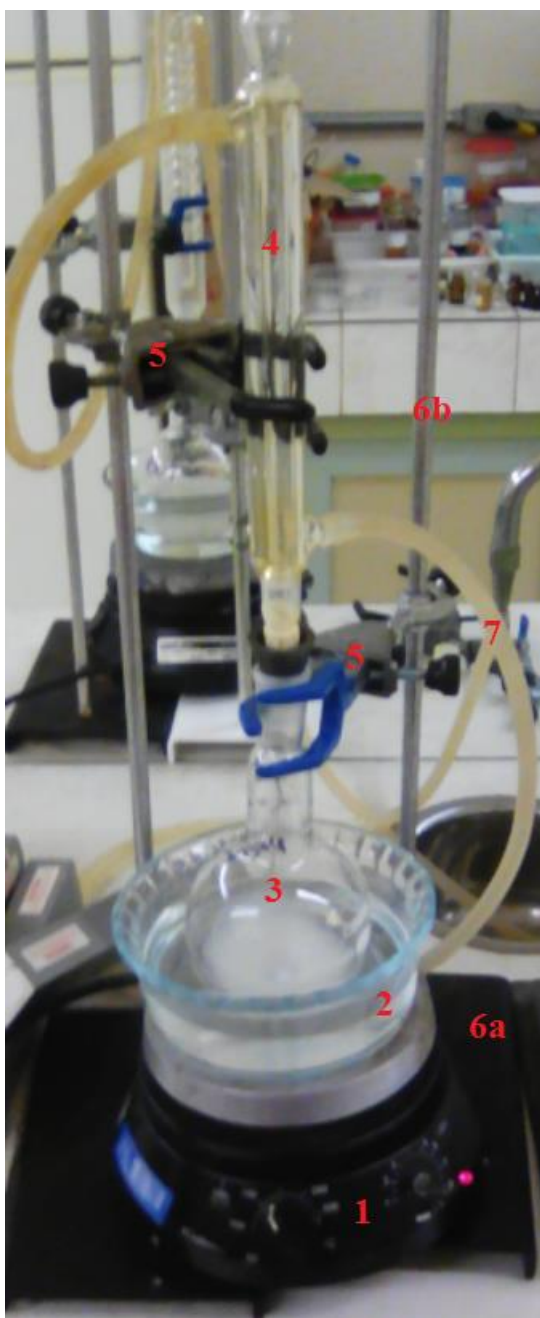
Os reagentes ácido acético glacial, metanol, etanol, 2-propanol e 2-metil-1-propanol foram usados como recebidos e o procedimento da reação modelo de esterificação conduzida está apresentado a seguir.

Em um balão de 250 mL conectado a um condensador de refluxo, foram adicionados 0,5 g de catalisador, 5 mL de ácido acético (83,74 mmol) e 6 equivalentes do álcool. A mistura foi mantida sob agitação, em agitador magnético com aquecimento (modelo 752A fabricado por Fisatom), a 70°C por 1 h. A seguir, o sólido foi separado por filtração à pressão reduzida. Uma alíquota de 5 mL do filtrado foi titulada com KOH_{aq} , 1,0 $mol.L^{-1}$, na presença de fenolftaleína, até o ponto de viragem. A Figura 3.5 mostra o equipamento utilizado para a reação de esterificação. As reações foram conduzidas em triplicatas e os volumes dos álcoois utilizados são apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Volume dos álcoois utilizados.

| Álcool | Volume (mL) |
|---------------------|-------------|
| Álcool metílico | 21 |
| Álcool etílico | 30 |
| Álcool isopropílico | 40 |
| Álcool isobutílico | 48 |

Figura 3.5 – Equipamento utilizado para reação de esterificação: 1) agitador magnético com aquecimento; 2) recipiente de vidro para água; 3) balão volumétrico de 250 mL; 4) condensador de refluxo; 5) pinça para condensador com mufa e garras revestidas em PVC; 6a) suporte universal com base em aço carbono; 6b) haste de alumínio e 7) mangueiras de silicone.



Para melhor discussão dos resultados, fez-se o uso de dois *softwares* de computador. O primeiro de uso livre chamado de *Avogadro* (versão 1.2.0) utilizado para dimensionar o diâmetro das moléculas dos álcoois. O segundo programa, de uso privado com licença disponível para a CIENTEC, nomeado como *Spartan '16* (versão 2.0.3) e foi utilizado para o

cálculo das áreas e volumes moleculares dos produtos da esterificação, ou seja, as áreas e volumes das moléculas dos diferentes acetatos.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

O presente capítulo dedica-se à apresentação e discussão dos resultados obtidos nas análises de caracterização das amostras e o desempenho na reação modelo de esterificação.

O capítulo está dividido em quatro partes. Inicialmente, irá tratar da caracterização dos suportes mesoporosos em relação às zeólitas comerciais tratadas com dessilicação e, posteriormente, os resultados para zeólita mesopora obtida via tratamento com desaluminação. Após, serão discutidos os resultados para zeólita hierarquizada com modeladores de estrutura. Nas etapas acima serão apresentadas as análises de difração de raios-X, área específica BET, isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, distribuição de tamanho de poros pelo método BJH e, para os catalisadores impregnados com cobalto e ferro, redução à temperatura programada em atmosfera de hidrogênio. Em seguida, serão apresentados os resultados obtidos para a reação de esterificação.

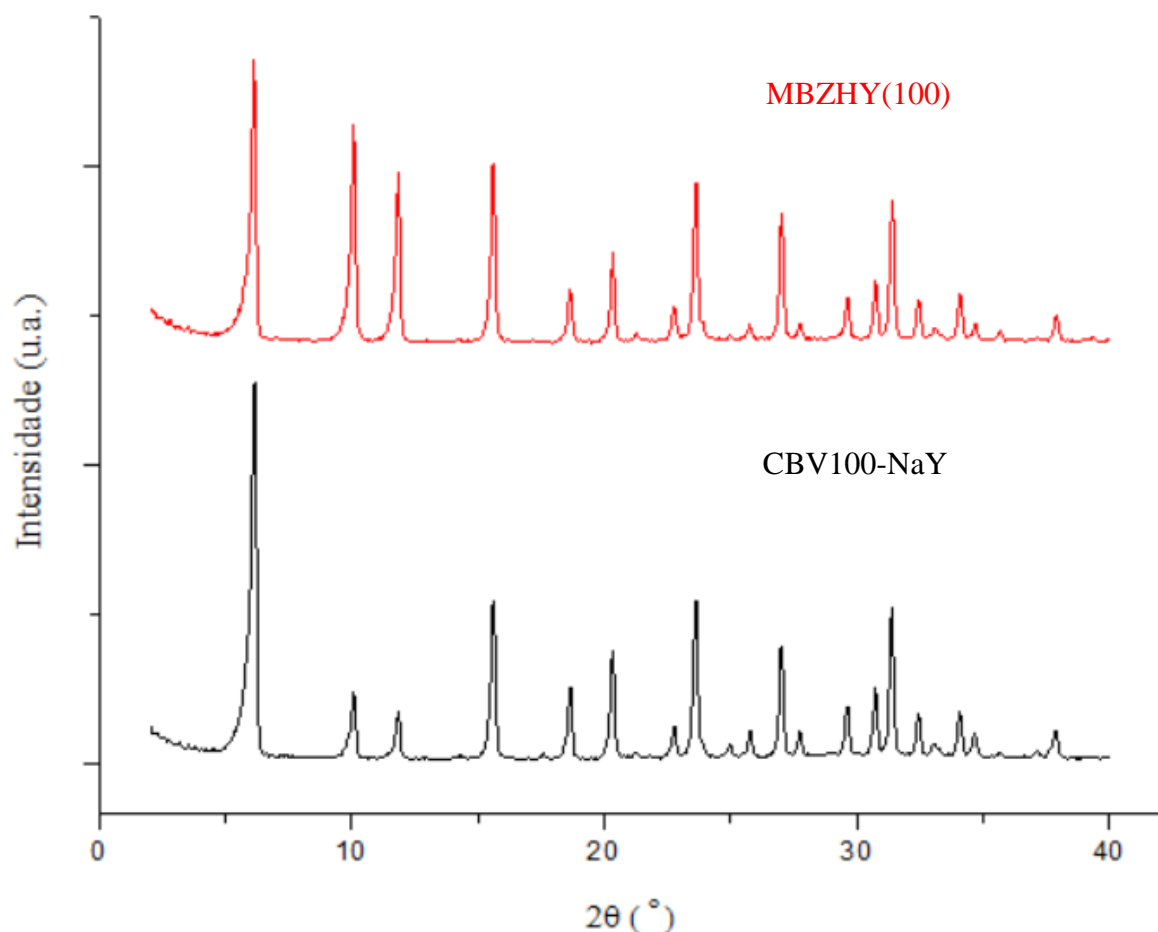
4.1 Dessilicação

O procedimento de criação de mesoporosidade via dessilicação foi realizado para as duas zeólitas comerciais CBV100-NaY e CBV720-HY. Os materiais foram avaliados e analisados quanto à sua cristalinidade, área superficial interna micro e mesoporosa, isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e distribuição de tamanho de poros. Os resultados coletados e a sua discussão serão apresentados a seguir.

4.1.1 Difração de raios-X

O material zeolítico quimicamente tratado foi submetido à análise de difração de raios-X (DRX) a fim de avaliar a cristalinidade da amostra. A Figura 4.1 apresenta os difratogramas de raios-X em alto ângulo da zeólita comercial CBV100-NaY e da amostra obtida através da rota de dessilicação desta zeólita, designada MBZHY(100).

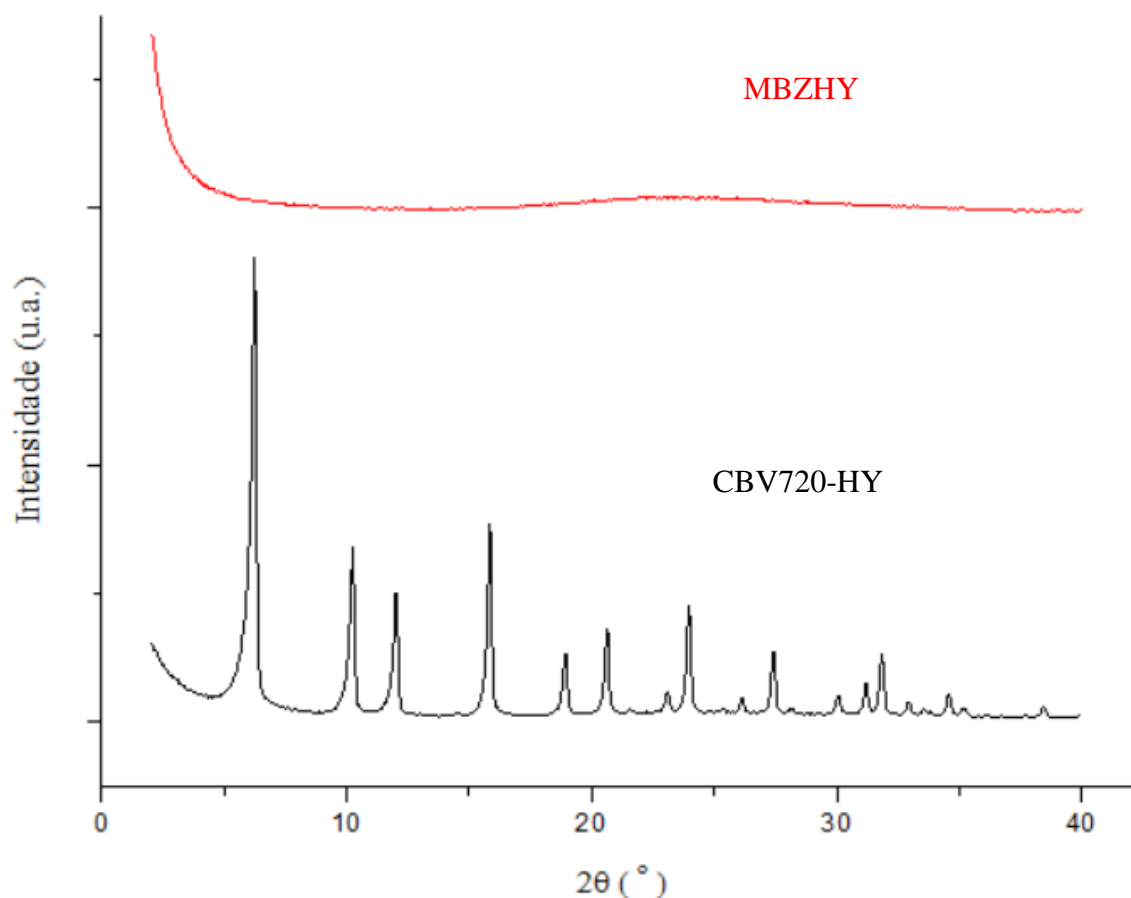
Figura 4.1- Difratoograma de raios-X com alto ângulo das amostras CBV100-NaY (espectro preto) e MBZHY(100) (espectro vermelho).



A amostra CBV100-NaY mostrou picos similares ao padrão estabelecido pela IZA (Figura 3.1-c) e a amostra dessilicada MBZHY(100) apresentou os principais picos característicos e respectivas intensidades relativas da CBV100-NaY, o que demonstra que a sua estrutura cristalina foi conservada mesmo após o tratamento básico e troca iônica. O procedimento adotado neste trabalho se aproxima ao reportado por Aouali *et al.* (1988) para a cristalinidade de zeólitas Y submetidas a tratamento similar. Para investigar se o procedimento foi eficaz para obtenção de mesoporos, a zeólita MBZHY(100) foi encaminhada para análise de área específica, resultados estes que serão exibidos e discutidos posteriormente.

Os difratogramas de raios-X da zeólita CBV720-HY e da MBZHY obtida pelo mesmo procedimento de lixiviação básica para introdução de mesoporosidade, são mostrados na Figura 4.2.

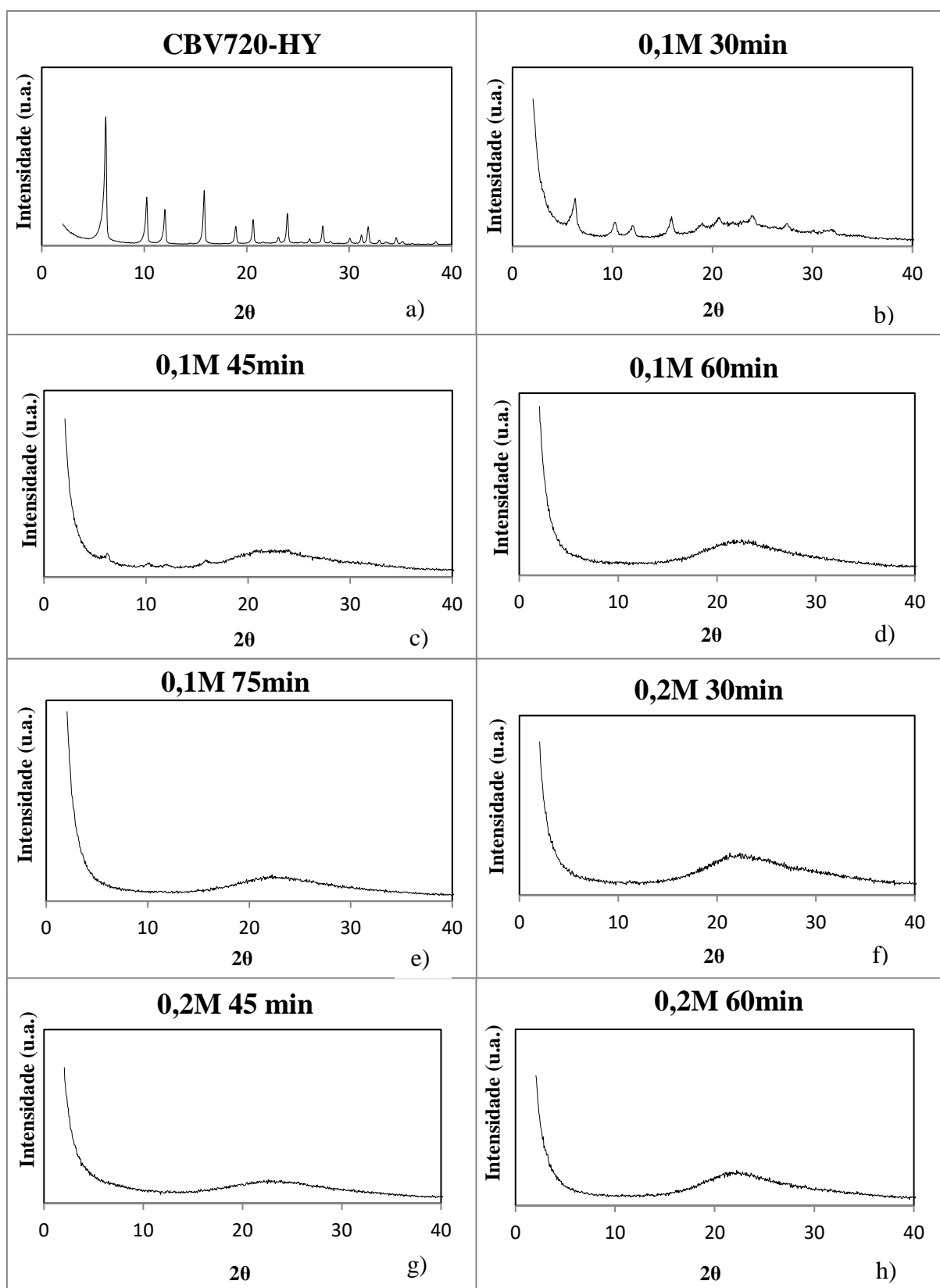
Figura 4.2 – Difratogramas de raios-X com alto ângulo das amostras CBV720-HY (espectro preto) e MBZHY (espectro vermelho).



A amostra CBV720-HY possuiu os mesmos picos representativos da padronização estabelecida pela IZA (Figura 3.1-b) demonstrando que a zeólita é uma ultraestabilizada Y, como uma elevada taxa de Si/Al decorrente de um procedimento de desaluminação pós-síntese. A comparação dos difratogramas obtidos para CBV720-HY e MBZHY exibidos na Figura 4.2 mostra a fragilidade da estrutura cristalina da zeólita obtida quando aplicado o procedimento de dessilicação da zeólita comercial CBV720-HY na condição padrão reportada na literatura. A Figura 4.2 mostra que o tratamento adotado resultou na destruição completa da estrutura, levando a um material amorfo.

Com o propósito de melhor avaliar a metodologia de dessilicação, uma série de ensaios foi realizada sob condições abaixo das usualmente adotadas na literatura por Ahmadpour e Taghizadeh, 2015; Groen *et al.* 2004, ou seja, variando a concentração de hidróxido de sódio entre 0,1 e 0,2 M e tempo de contato da zeólita com a solução que promoveu o ataque químico básico de 30, 45, 60 e 75 min. A Figura 4.3 apresenta os difratogramas de raios X para os diferentes ensaios.

Figura 4.3 – Difratoogramas de raios-X obtidos com a variação da molaridade de NaOH e tempo de reação: a) zeólita comercial CBV720-HY; b) 0,1 M e 30 minutos de reação; c) 0,1 M e 45 minutos de reação; d) 0,1M e 60 minutos de reação; e) 0,1 M e 75 minutos de reação; f) 0,2 M e 30 minutos de reação; g) 0,2M e 45 minutos de reação e h) 0,2M e 60 minutos de reação.

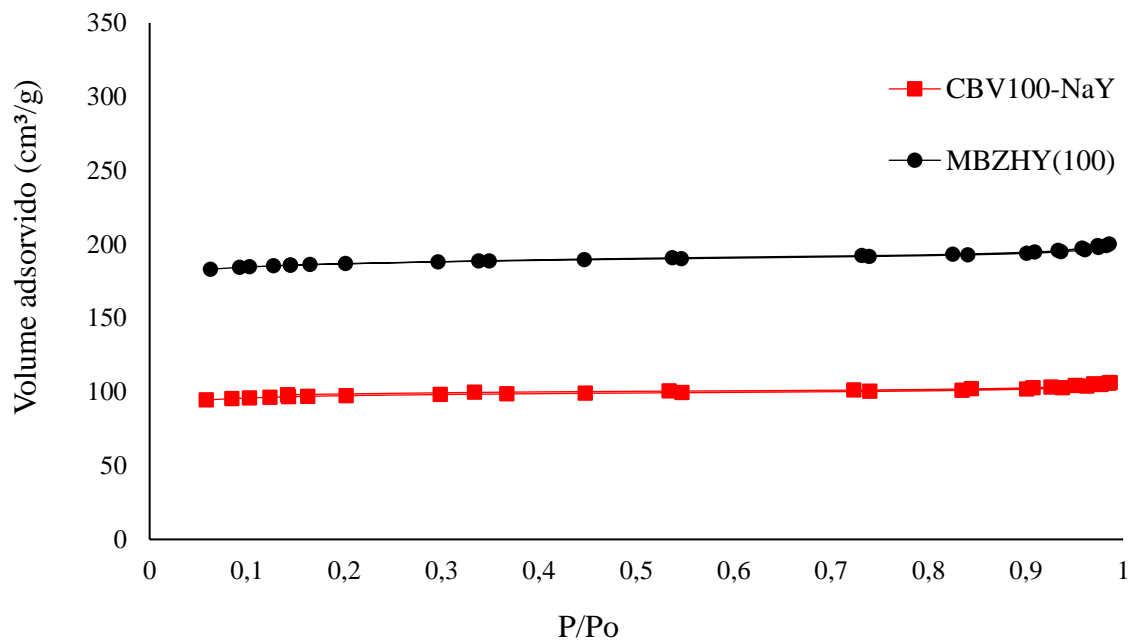


Os resultados da Figura 4.3 mostram a elevação da linha da base logo no primeiro ensaio realizado nas condições mais brandas de operação, ou seja, na concentração de NaOH de 0,1 molar e 30 minutos de reação (Figura 4.3-b) revelando a presença de uma fase amorfa. Observando os difratogramas correspondentes aos procedimentos em que foram adotados maiores tempos (Figura 4.3-c a Figura 4.3-e) ou maior concentração de NaOH em todos os tempos de reação estudados (Figura 4.3-f a Figura 4.3-h), o tratamento de lixiviação básica mostrou-se ainda menos eficiente. Para estas condições, ocorreu maior perda da cristalinidade observada pela redução de seus picos característicos até apresentar um padrão típico de uma amostra com ausência total de uma estrutura cristalina.

4.1.2 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ apresentaram diferentes comportamentos para as amostras. A Figura 4.4 mostra as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio coletadas para a zeólita CBV100-NaY e a amostra resultante do tratamento básico MBZHY(100).

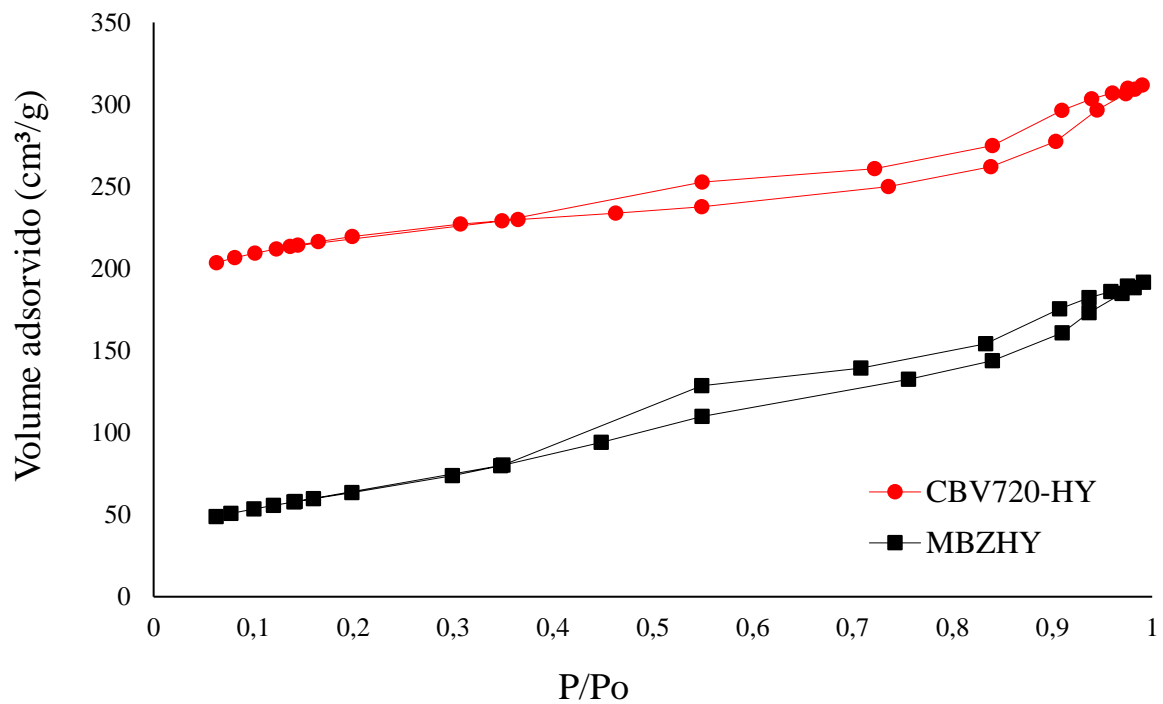
Figura 4.4 - Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para CBV100-NaY (□ curva vermelha) e MBZHY(100) (● curva preta).



As isotermas na Figura 4.4 tiveram comportamentos similares. O tratamento com dessilicação aumentou a quantidade de gás adsorvido, porém a ausência de um ponto de inflexão classifica essa isoterma como sendo correspondente à isoterma do tipo I para materiais microporosos sem presença de mesoporosidade (conforme a *IUPAC*, ver Figura 3.2). O resultado indica que o acréscimo no volume se deve à criação de mais canais internos microporosos ao invés de criação de mesoporosidade.

Na Figura 4.5 estão apresentadas as isotermas para a zeólita original CBV720-HY e para a amostra resultante da dessilicação (MBZHY).

Figura 4.5 - Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para CBV720-HY (● curva vermelha) e MBZHY (□ curva preta).

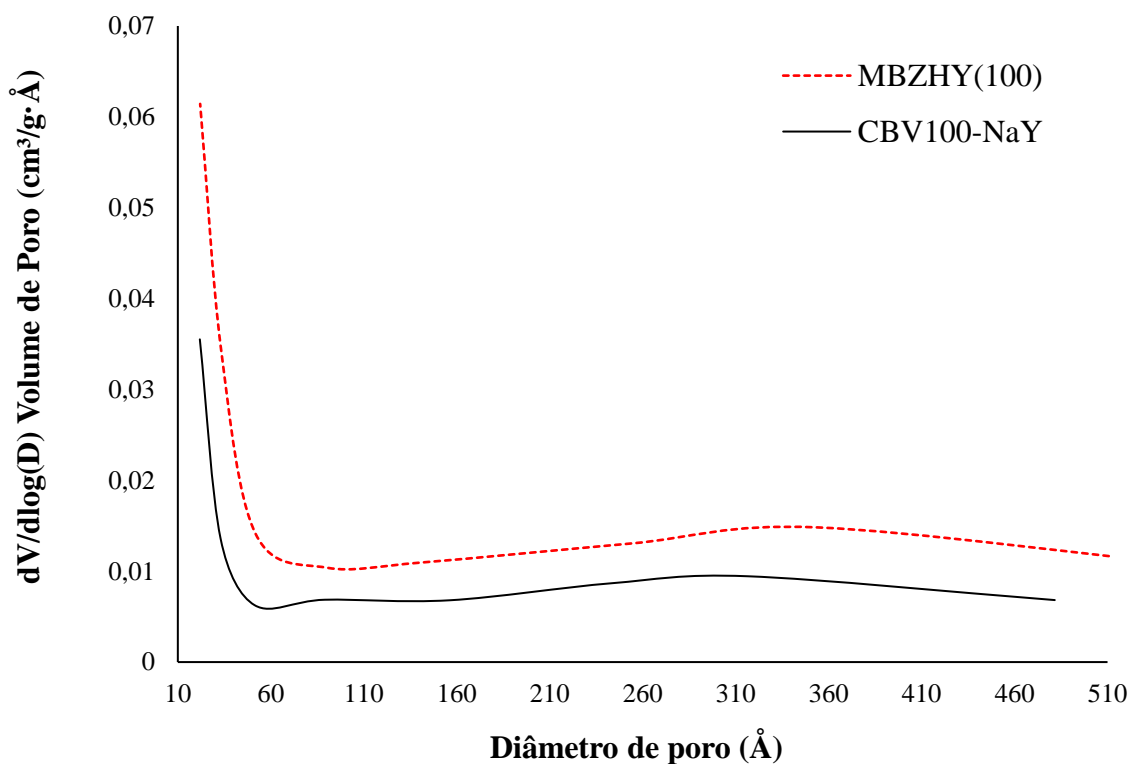


A zeólita comercial sem tratamento (CBV720-HY) apresentou isoterma que pode ser classificada como do tipo I com um ciclo de histerese horizontal fechado em $P/P_0 = 0,4$. Esse perfil corresponde à mesoporosidade inacessível da zeólita sendo, este resultado, similar ao encontrado por Sachse *et al.* (2015). A isoterma da amostra MBZHY possuiu uma maior inclinação quando comparada à isoterma da zeólita CBV720-HY no intervalo de P/P_0 entre 0,50 e 0,55, indicando a formação de mesoporos. Esse comportamento corresponde a isotermas do tipo IV. A amostra com dessilicação apresentou uma redução brusca no volume de gás adsorvido, o que significa uma redução na área superficial interna.

4.1.3 Distribuição do tamanho de poros (método BJH) e área específica BET

A distribuição de tamanho de poros foi determinada para as zeólitas CBV100-NaY e MBZHY(100). Os resultados correspondentes estão apresentados na Figura 4.6.

Figura 4.6 – Distribuição de tamanhos de poros pelo método BJH para CBV100-NaY (curva contínua) e MBZHY(100) (curva tracejada).

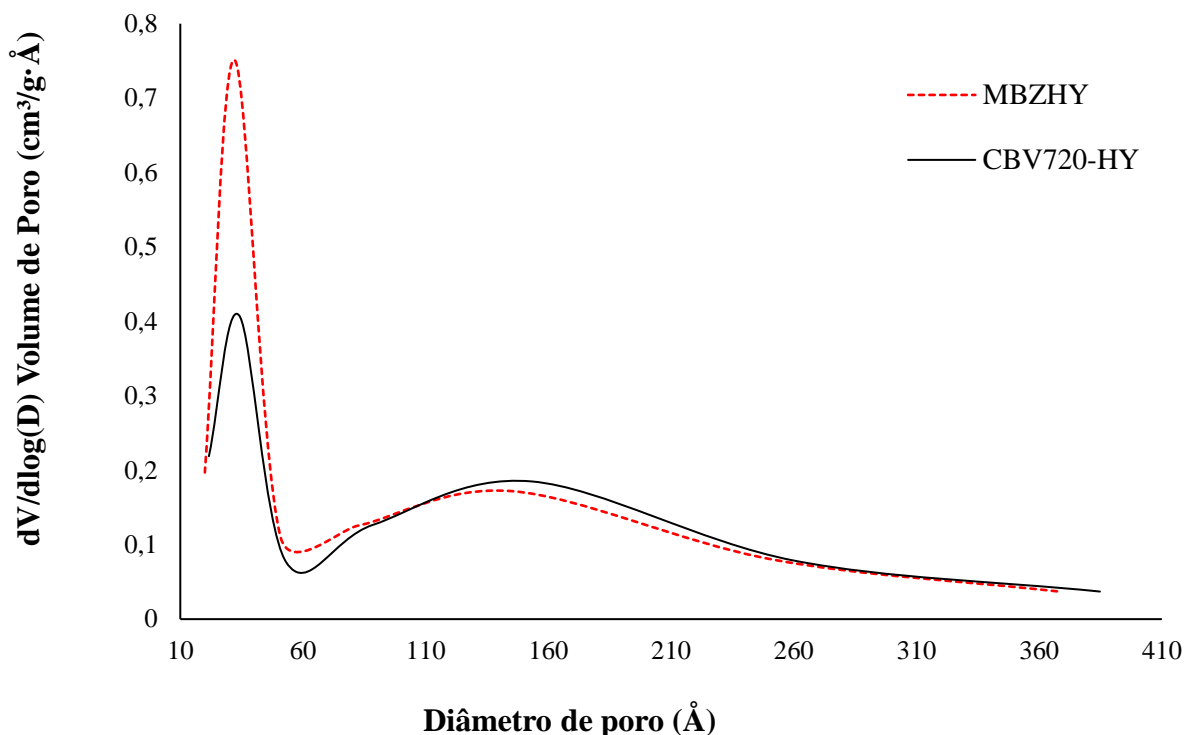


A distribuição se mostrou similar entre as amostras CBV100-NaY e a MBZHY(100). As amostras quase não apresentaram picos representativos de distribuição de tamanho de poros. O que se observa é a presença de um relevo demonstrando uma distribuição desordenada e poros que variam entre meso e macroporos de diversos tamanhos no decorrer de toda a dispersão de diâmetros. As amostras não possuíram uma intensidade muito

significativa, apenas percebe-se um maior aumento da elevação da linha da base da zeólita com dessilicação em comparação a CBV100-NaY.

A distribuição de tamanho de poros também foi determinada para as zeólitas CBV720-HY e MBZHY. Os resultados correspondentes estão apresentados na Figura 4.7.

Figura 4.7 – Distribuição de tamanhos de poros pelo método BJH para CBV720-HY (curva contínua) e MBZHY (curva tracejada).



A zeólita comercial CBV720-HY exibiu dois picos de distribuição de tamanho de poros. O primeiro pico mostrou-se mais estreito e melhor distribuído, com variação entre 20 e 60 Å, seguido de uma saliência mais larga, revelando poros de diversos tamanhos e distribuídos de maneira menos regular numa faixa mesoporosa de 60 Å até região de macroporos em 400 Å. O comportamento de distribuição foi similar para zeólita dessilicada com hidróxido de sódio conferindo mesoporosidade na zeólita comercial CBV720-HY, efeito observado pelo aumento da intensidade do primeiro pico na MBZHY. Os picos tiveram um formato assimétrico em sua curva de distribuição de tamanho de poros acusando uma distribuição desordenada entre os poros.

Os resultados de área específica (BET), volume de micro e mesoporos e tamanho de poros estão listados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Área específica, volumes de micro e mesoporos e tamanho médio de poros.

| | S_{BET} (m ² /g) | Área micro ¹ (m ² /g) | Área meso ² (m ² /g) | Vol micro ¹ (cm ³ /g) | Vol meso ² (cm ³ /g) | Tamanho ² (Å) |
|------------|----------------------------------|--|---|--|---|-----------------------------|
| CBV100-NaY | 326 | 289 | 17 | 0,1343 | 0,0196 | 45,08 |
| MBZHY(100) | 622 | 581 | 33 | 0,2704 | 0,0349 | 42,90 |
| CBV720-HY | 747 | 507 | 208 | 0,2353 | 0,2293 | 44,02 |
| MBZHY | 231 | 5,43 | 311 | 0,0003 | 0,3033 | 39,02 |

¹t-plot, ²BJH

A área específica da zeólita comercial CBV100-NaY foi de 326 m²/g, sendo que a amostra praticamente não exibiu volume de mesoporos (0,0196 cm³/g). A lixiviação básica aumentou significativamente a área específica para a zeólita MBZHY(100) (622 m²/g). Porém, esse acréscimo foi na região microporosa (0,2704 cm³/g) e não no seu número de mesoporos.

A área específica e o volume de mesoporos da CVB720-HY foram de 208 m²/g e 0,2293 m³/g, respectivamente, indicando a existência de mesoporos na zeólita comercial. Xing *et al.* (2015) justificaram boa parte dessa mesoporosidade como lacunas possivelmente correspondendo aos espaços intergranulares da zeólita. Como retratado na literatura por Müller (2013), Borges (2011), Pires (1999), Scherer (2009) e Coelho (2012), zeólitas Y sintetizadas de maneira tradicional possuem uma relação Si/Al inferior a 3. Como essa zeólita possui uma razão de 60, trata-se de uma ultraestabilizada Y (USY) com possível processo de desaluminização pós-síntese e, de acordo com sua isoterma de adsorção, seguida de substituição por átomos de silício.

O efeito da dessilicação com hidróxido de sódio na estrutura da zeólita CBV720-HY pode ser observada pela redução significativa da área específica e de volume microporoso (0,0003 cm³/g), corroborando o resultado de DRX que mostrou que o material MBZHY possuía uma estrutura amorfa (Figura 4.2).

Groen et al. (2004) investigaram o mesmo procedimento adotado neste trabalho para zeólitas do tipo ZSM-5, beta, mordenita e ferrierita. Os autores concluíram que a aplicação desse tratamento se mostrava eficiente para criação de mesoporosidade em zeólitas com relação molar Si/Al superior a 30 e inferior a 50. Conforme mostrado neste trabalho, o procedimento não pode ser estendido para zeólitas do tipo HY tendo em vista tratar-se de um outro tipo de zeólita e de, no presente estudo, as duas zeólitas estarem fora desse intervalo de razão Si/Al citado por Groen e colaboradores. Ou seja, neste trabalho, o tratamento básico adotado para zeólita com uma relação Si/Al menor que 30 não conferiu mesoporosidade (ver Tabela 4.1), enquanto que o tratamento básico para a zeólita HY com razão molar Si/Al maior que 50 acabou comprometendo a cristalinidade do material, resultando em uma estrutura amorfa (Figura 4.2). De acordo com essas duas análises, o tratamento químico usual da literatura utilizado no trabalho não permitiu obter resultados satisfatórios na criação de mesoporosidade em zeólita Y, acarretando no abandono dessa rota.

O valor de área específica da zeólita comercial CBV100-NaY foi significativamente menor da especificada na identificação dessa zeólita pelo fabricante (Tabela 3.2). Esse resultado sugere que a zeólita pode ter sido afetada devido à sua longa data de fabricação alterando suas características originais. Por esse motivo optou-se por realizar os procedimentos de desaluminação e síntese com emprego de líquidos iônicos apenas para a zeólita CBV720-HY.

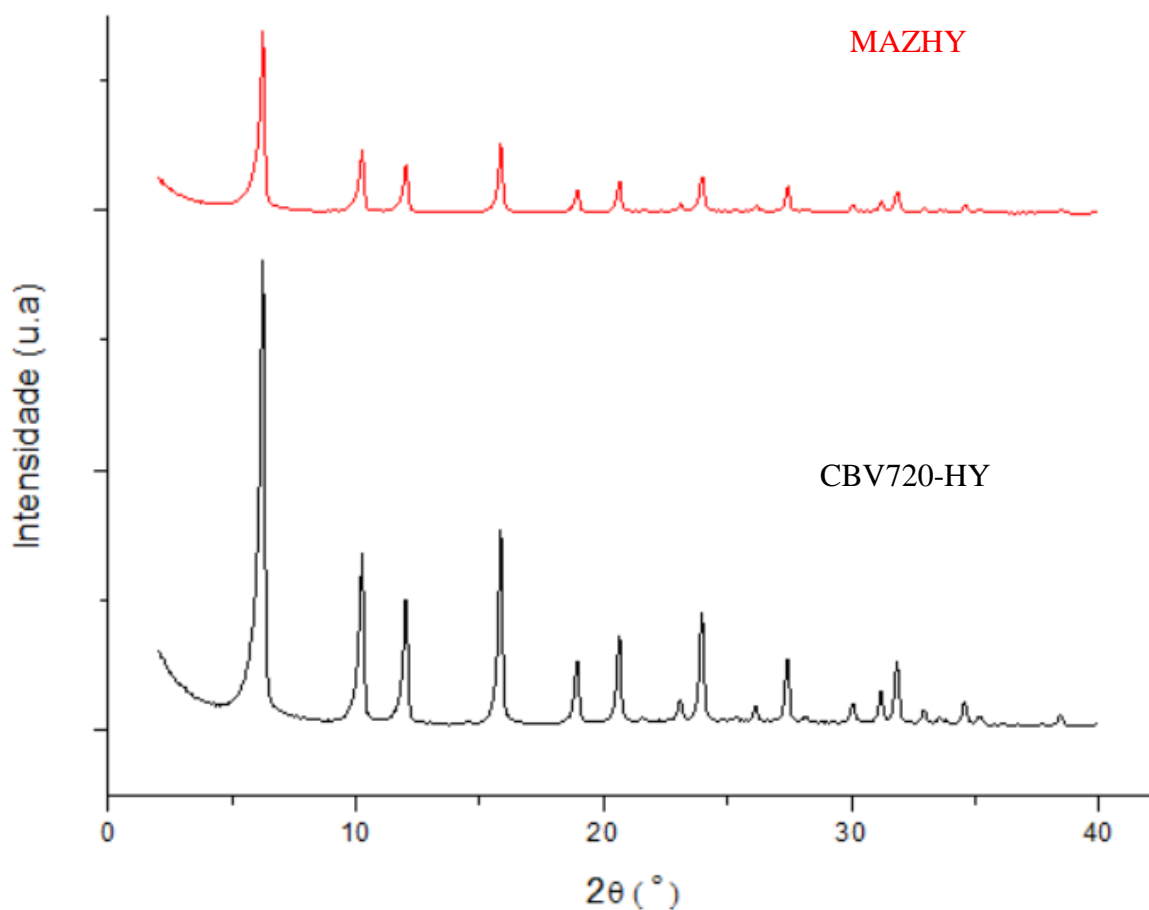
4.2 Desaluminação

O procedimento de mesoporosidade via desaluminação foi realizado para a zeólita comercial CBV720-HY. A amostra foi avaliada e analisada quanto à sua cristalinidade, área superficial interna micro e mesoporosa, isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e distribuição de tamanho de poros conforme apresentados a seguir.

4.2.1 Difração de raios-X

A Figura 4.8 apresenta o difratograma de raios-X para a amostra CBV720-HY comercial e para a amostra submetida ao tratamento químico com ácido oxálico, denominada MAZHY.

Figura 4.8 - Difratogramas de raios-X com alto ângulo das amostras CBV720-HY (espectro preto) e MAZHY (espectro vermelho).

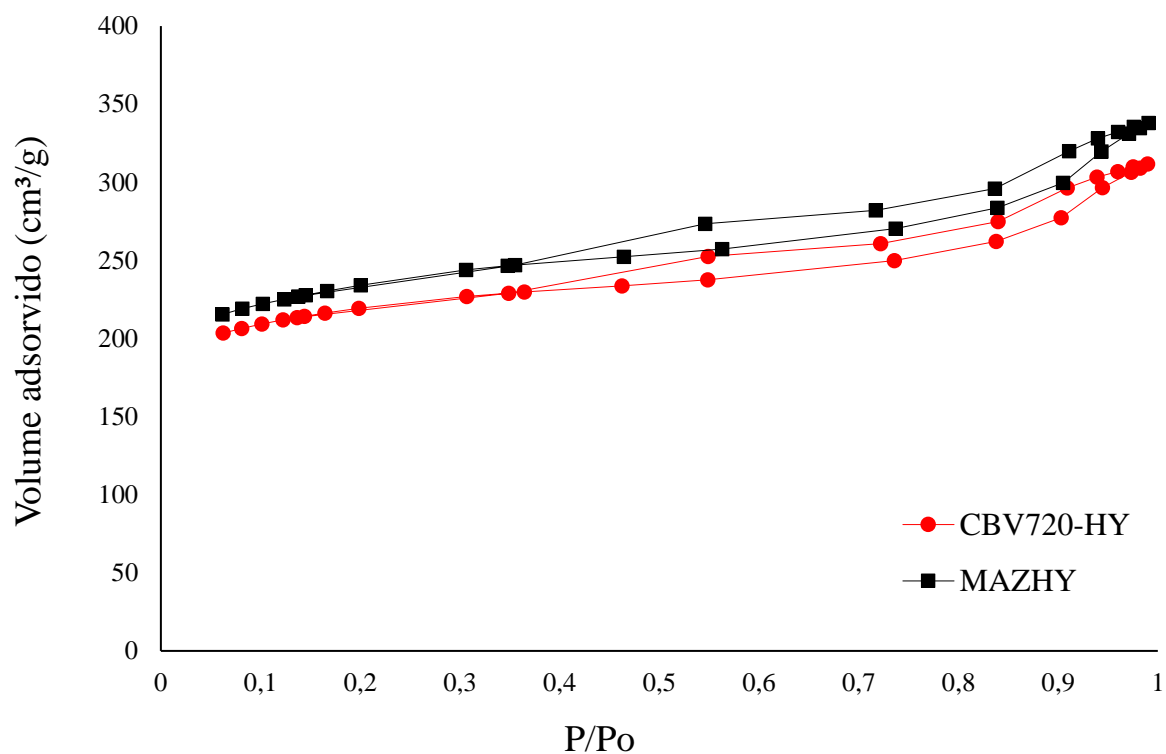


Comparado ao tratamento com álcali (Figura 4.2), o tratamento químico com ácido oxálico apresentou-se menos agressivo, já que manteve a estrutura cristalina da zeólita apesar da diminuição da intensidade dos picos. Assim, a partir do difratograma mostrado na Figura 4.8, de forma preliminar, esse comportamento mostrou-se mais eficiente para criar mesoporos reduzindo moderadamente a cristalinidade do material.

4.2.2 Isotermas de adsorção

O comportamento da isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio da zeólita após o processo de desaluminação (MAZHY) está demonstrado na Figura 4.9, sendo comparada à isoterma da zeólita comercial CBV720-HY.

Figura 4.9 - Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para MAZHY (□ curva preta) e CBV720-HY (● curva vermelha).



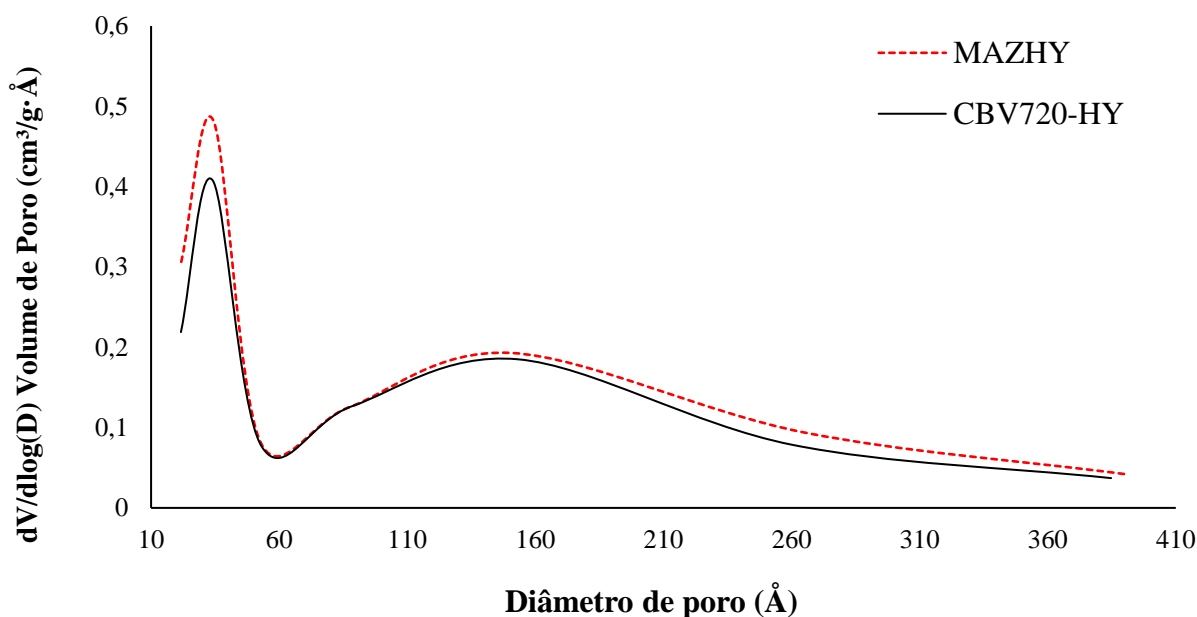
A isoterma da amostra MAZHY exibiu um comportamento similar ao da zeólita de partida possuindo um maior espaçamento entre a linha de base e a curva da histerese e com ponto de inflexão começando a se formar em $P/P_0 = 0,54$. Esse acréscimo na largura indica, principalmente, um aumento na quantidade de microporos e, apesar da inflexão que indica a presença de mesoporos, a semelhança entre as isotermas obtidas para CBV720-HY e MAZHY demonstrou que o tratamento ácido elevou de uma maneira menos significativa o

volume de mesoporos. A isoterma obtida a partir da desaluminação foi classificada como do tipo IV (ver Figura 3.2).

4.2.3 Distribuição do tamanho de poros (método BJH) e área específica BET

A distribuição de tamanho de poros foi determinada para as zeólitas CBV720-HY e MAZHY. Os resultados correspondentes estão apresentados na Figura 4.10.

Figura 4.10 – Distribuição de tamanhos de poros pelo método BJH para CBV720-HY (curva contínua) e MAZHY (curva tracejada).



A amostra desaluminaada MAZHY exibiu um comportamento similar e ainda mais próximo da curva original da zeólita comercial em relação à amostra MBZHY (Figura 4.7). A distribuição de tamanho de poros mostrou uma elevação no número de mesoporos. Entretanto, esse aumento ocorreu de forma menos expressiva que o obtido pelo tratamento de dessilicação.

No caso das amostras obtidas através de desaluminação, por se tratar de um ataque químico, a curva de distribuição dos tamanhos de poros teve um formato assimétrico que traduziu a formação de mesoporos de maneira menos ordenada. Além disso, a presença de um relevo na linha da base que indicou a formação de macroporos e, possivelmente, a perda parcial de cristalinidade da zeólita, o que acabou deslocando o tamanho médio de poros.

Os resultados de área específica (BET), volume de micro e mesoporos e tamanho de poros estão listados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Área específica, volumes de micro e mesoporos e tamanho médio de poros.

| | S_{BET} (m ² /g) | Área micro ¹ (m ² /g) | Área meso ² (m ² /g) | Vol micro ¹ (cm ³ /g) | Vol meso ² (cm ³ /g) | Tamanho ² (Å) |
|-----------|----------------------------------|--|---|--|---|-----------------------------|
| CBV720-HY | 747 | 507 | 208 | 0,2353 | 0,2293 | 44,02 |
| MAZHY | 796 | 521 | 254 | 0,2420 | 0,2654 | 41,80 |

¹*t*-plot, ²BJH

O tratamento de desaluminação aumentou todas as áreas específicas, tanto na região microporosa quanto na parte mesoporosa. Apesar do acréscimo de mesoporosidade ser pouco expressivo, a isoterma de adsorção, que apontou a isoterma do tipo IV (Figura 4.9), mostrou que a mesoporosidade inacessível da zeólita comercial CBV720-HY começou a ser obtida. A lixiviação ácida se apresentou como uma interessante rota de obtenção de mesoporosidade necessitando de uma futura otimização para essa rota.

4.3 Zeólita hierarquizada com modeladores de estrutura

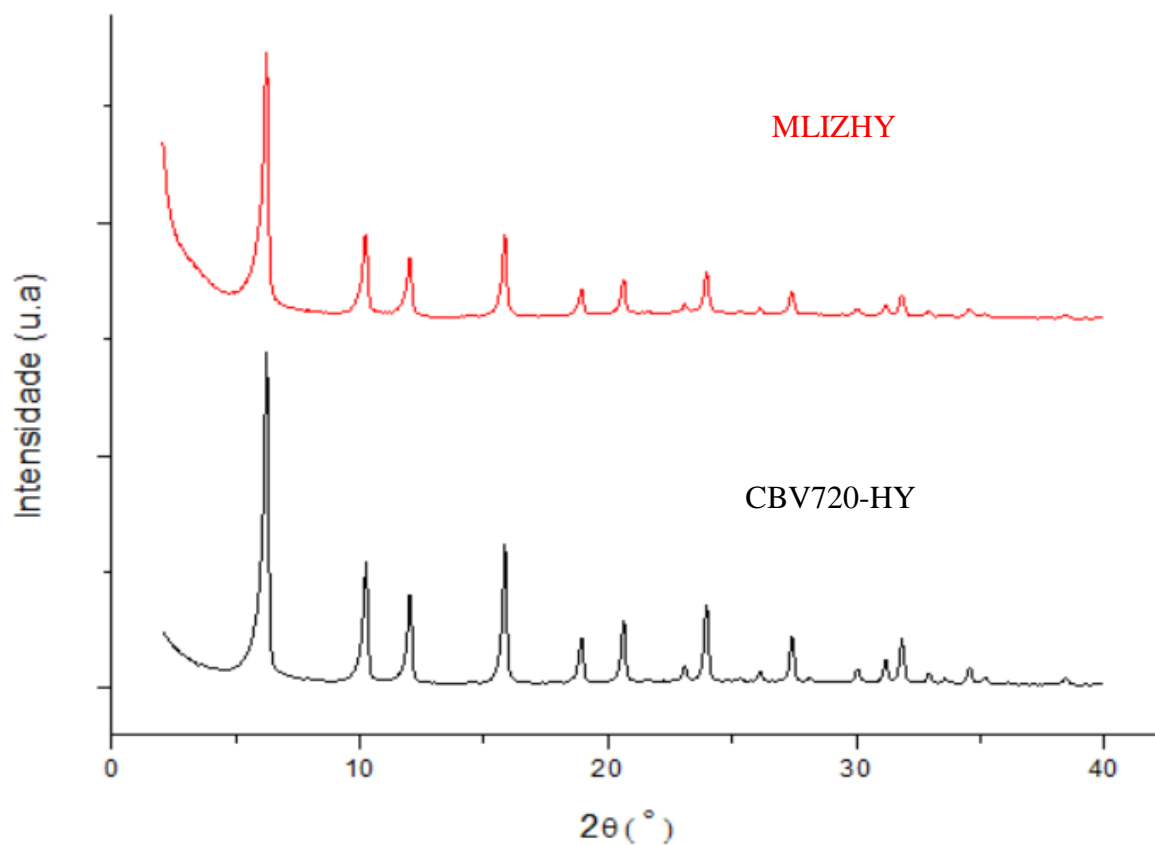
Nessa etapa serão apresentados os resultados e discussão da zeólita hierarquizada com modeladores de estrutura. As análises mostraram que a rota com líquidos iônicos se mostrou a

mais eficiente na obtenção de mesoporos comparada às demais investigadas neste trabalho. Por esse motivo, a amostra obtida foi impregnada com metais ativos para serem futuramente utilizados como catalisadores. As razões dessa determinação serão explicadas no decorrer deste subcapítulo.

4.3.1 Difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X de alto ângulo da amostra CBV720-HY e da amostra submetida ao tratamento com líquido iônico (MLIZHY) são exibidos na Figura 4.11.

Figura 4.11 - Difratogramas de raios-X com alto ângulo das amostras CBV720-HY (espectro preto) e MLIZHY (espectro vermelho).



O difratograma de raios-X em altos ângulos coletado para a amostra MLIZHY demonstrou que a estrutura da zeólita permaneceu praticamente inalterada, comprovando que a rota que empregou líquido iônico para a formação da zeólita hierárquica permitiu obter a estrutura cristalina da zeólita faujasita CBV720-HY (ver Figura 3.1-a). Comparado com as análises feitas para a amostra preparada via tratamento químico (Figura 4.2 e Figura 4.8), o difratograma exibido pela amostra submetida ao tratamento com líquido iônico exibiu uma estrutura cristalina com comportamento mais próximo da estrutura da amostra original. O comportamento de similaridade na intensidade e largura de picos foi uma das maiores diferenças entre zeólitas mesoporosas obtidas através de tratamento empregando modeladores de estruturas, que acabam por reestruturar a rede, enquanto que a mesoporosidade obtida por ataques químicos possui menor ordenamento em sua estrutura uma vez que estas são metodologias destrutivas, como mencionado por Nascimento (2010).

Os resultados das análises de DRX das amostras MLIZHY impregnadas com metais ativos são mostradas na Figura 4.12.

Figura 4.12 – DRX da amostra MLIZHY (a) e das amostras impregnadas com (b) cobalto (Co/MLIZHY) e (c) ferro (Fe/MLIZHY).

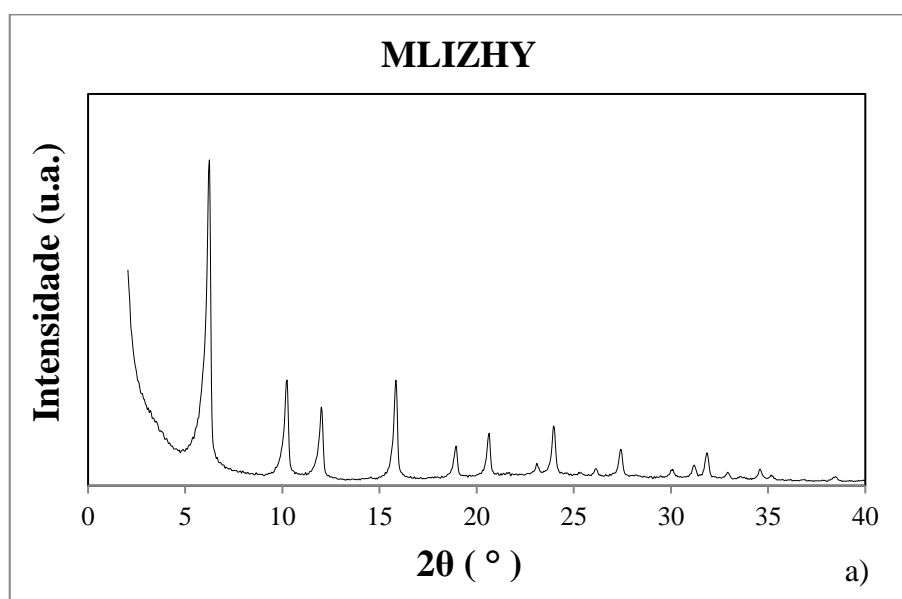
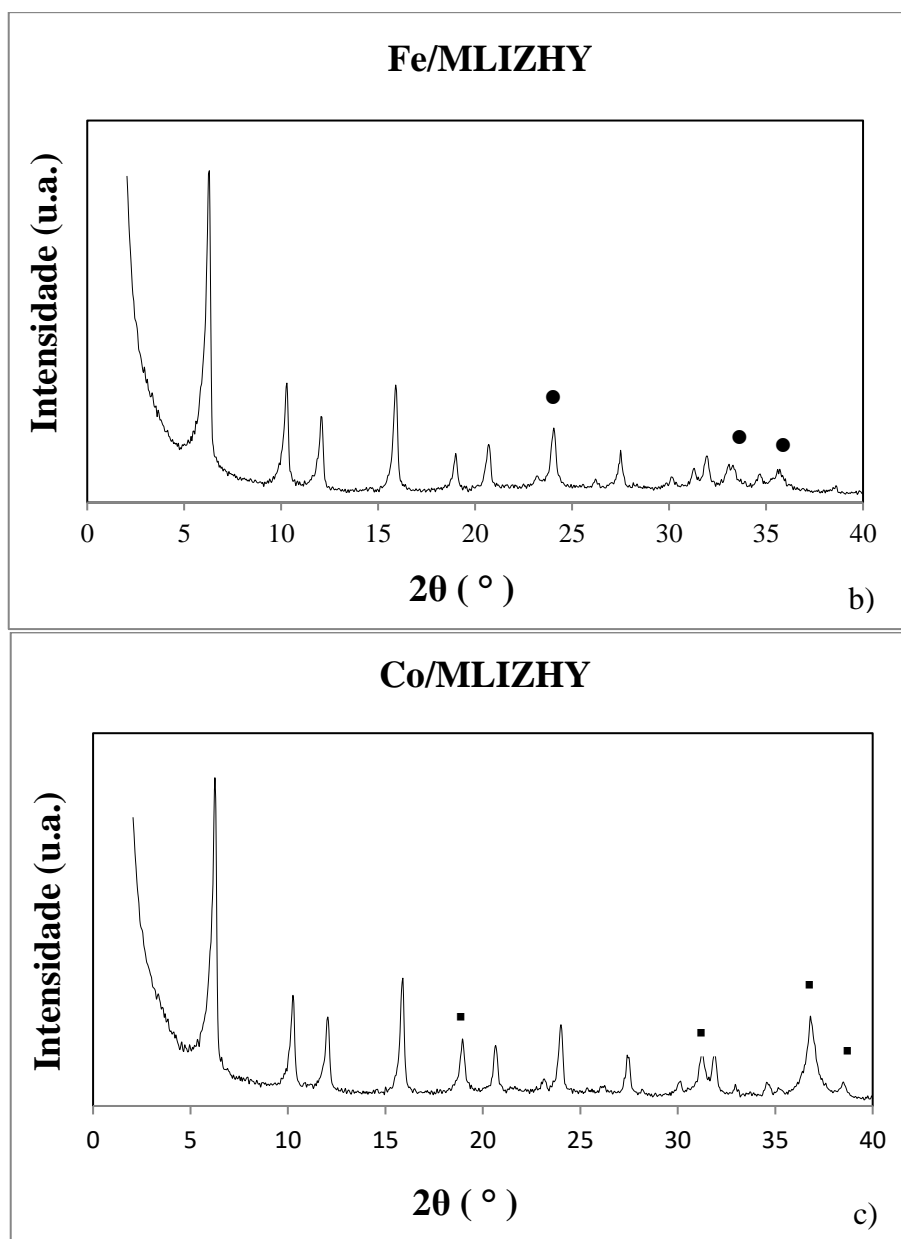


Figura 4.12 – DRX da amostra MLIZHY (a) e das amostras impregnadas com (b) cobalto (Co/MLIZHY) e (c) ferro (Fe/MLIZHY).



A Figura 4.12 mostra que os principais picos da zeólita MLIZHY ($2\theta \approx 6^\circ, 10^\circ, 12^\circ, 16^\circ, 19^\circ, 21^\circ, 24^\circ, 27^\circ, 30^\circ, 31^\circ, 32^\circ, 33^\circ, 34^\circ$ e 35°) estão presentes nas amostras contendo os metais ativos, e que não interferiram na estrutura cristalina da zeólita hierarquizada, indicando que o procedimento de impregnação/calцинаção não alterou as propriedades texturais do sólido de partida. Os autores Yue & Zhou (2007) padronizaram os DRX para os dois óxidos (Fe_2O_3 e Co_3O_4) e mostraram que seus principais picos inferiores a $2\theta \approx 40^\circ$ estão próximos dos valores de $24^\circ, 33^\circ$ e $35,5^\circ$ para o óxido de ferro, e $19^\circ, 31^\circ, 36^\circ$ e 38° para o óxido de cobalto. A Figura 4.12 mostra que os óxidos de ferro e cobalto podem ser

observados pelo aumento da amplitude dos picos em $2\theta \approx 24^\circ$ e 33° (●), para a amostra Fe/MLIZHY, e, o acréscimo na intensidade em $2\theta \approx 19^\circ$ e 31° (▪) para Co/MLIZHY em relação a MLIZHY. O pico em $2\theta \approx 35,5^\circ$ (●) para Fe/MLIZHY e os picos em $2\theta \approx 36^\circ$ e 38° (▪) para Co/MLIZHY, que não são observados na MLIZHY, confirmam a presença dos óxidos na amostra. Os mesmos picos foram relatados nas amostras de óxidos puro investigadas por Silva (2004).

Os difratogramas de raios-X em baixos ângulos foram realizados com o intuito de verificar a presença de mesoporos e sua organização na MLIZHY antes e depois da introdução dos metais ativos. Análises equivalentes foram realizadas com a zeólita CBV720-HY para comparação. Os resultados são mostrados na Figura 4.13.

Figura 4.13 – Difratogramas de raios-X em baixos ângulos para (a) a zeólita comercial CBV720-HY, (b) para a zeólita hierárquica MLIZHY e para as zeólitas hierárquicas com impregnação dos metais c) cobalto (Co/MLIZHY) e d) ferro (Fe/MLIZHY).

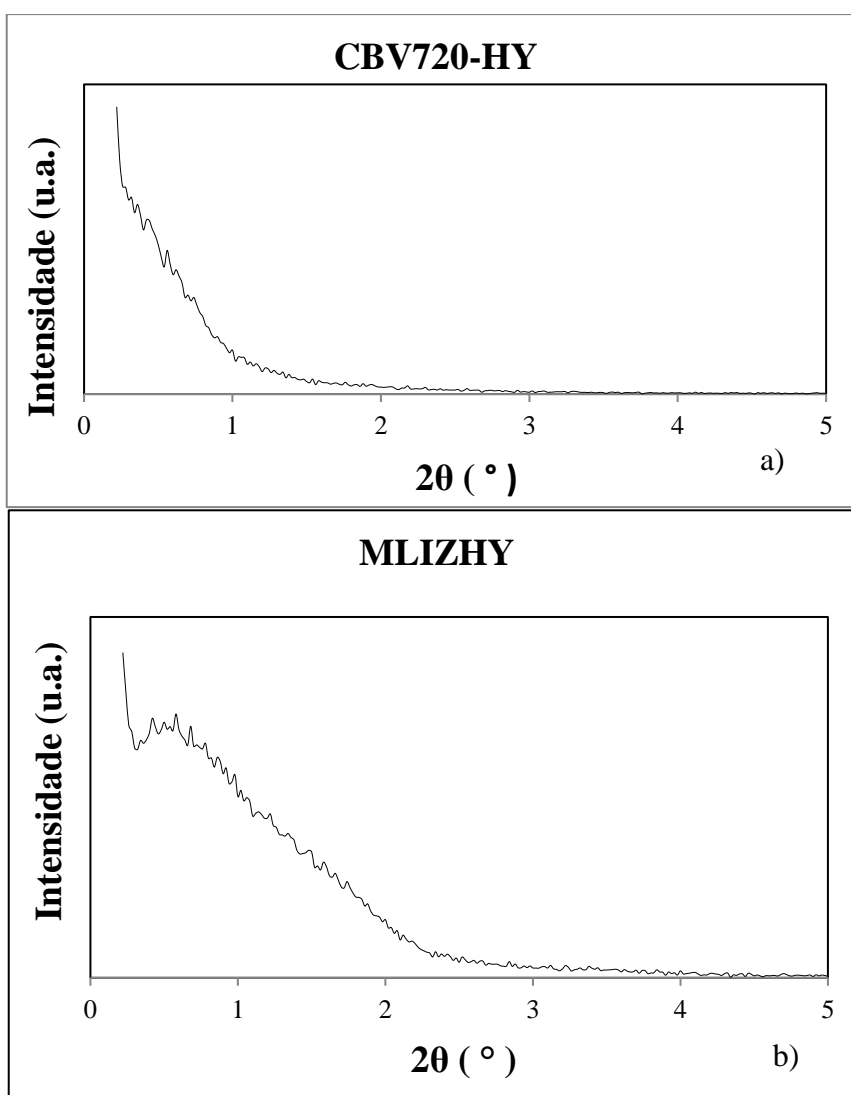
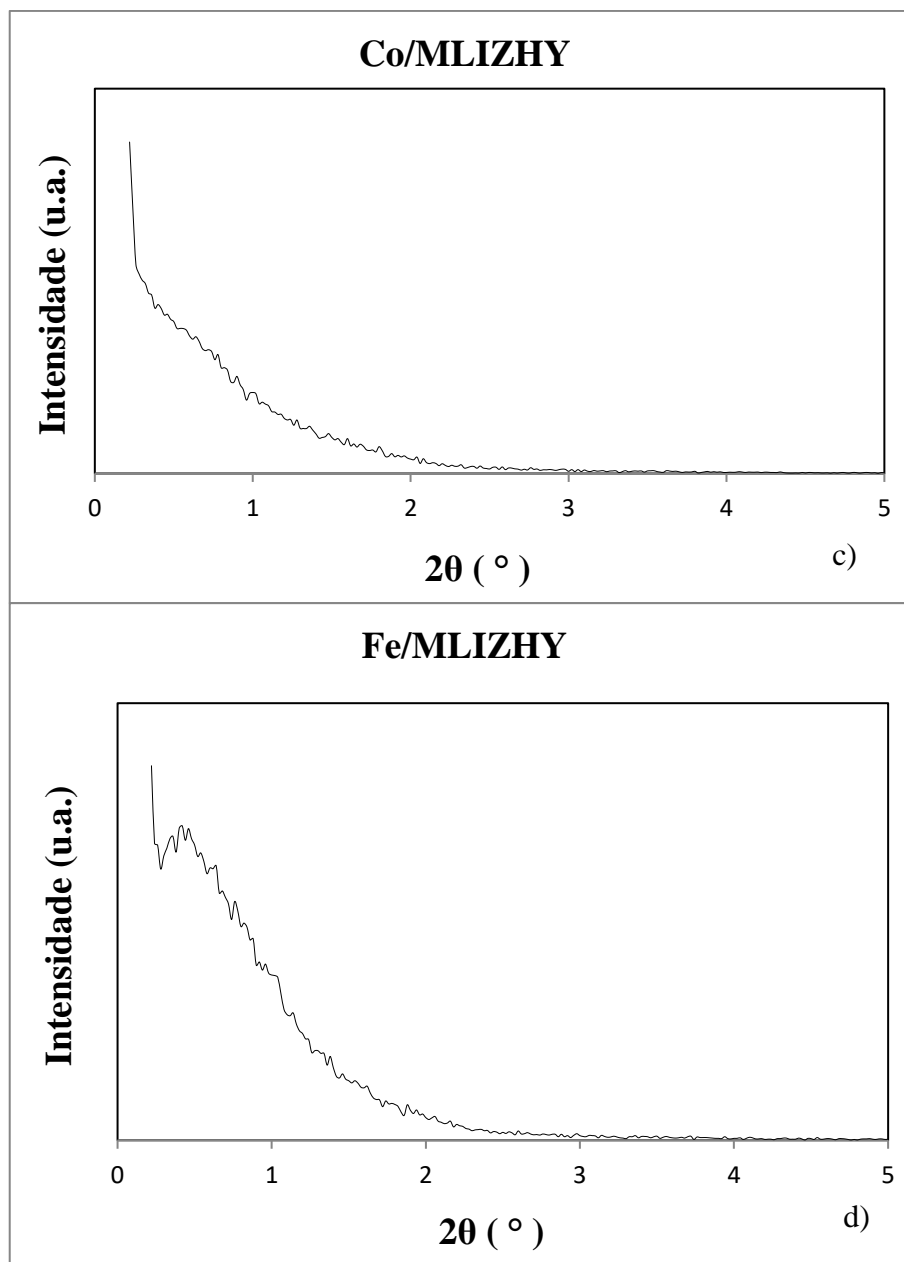


Figura 4.13 – Difratomogramas de raios-X em baixos ângulos para (a) a zeólita comercial CBV720-HY, (b) para a zeólita hierárquica MLIZHY e para as zeólitas hierárquicas com impregnação dos metais c) cobalto (Co/MLIZHY) e d) ferro (Fe/MLIZHY).

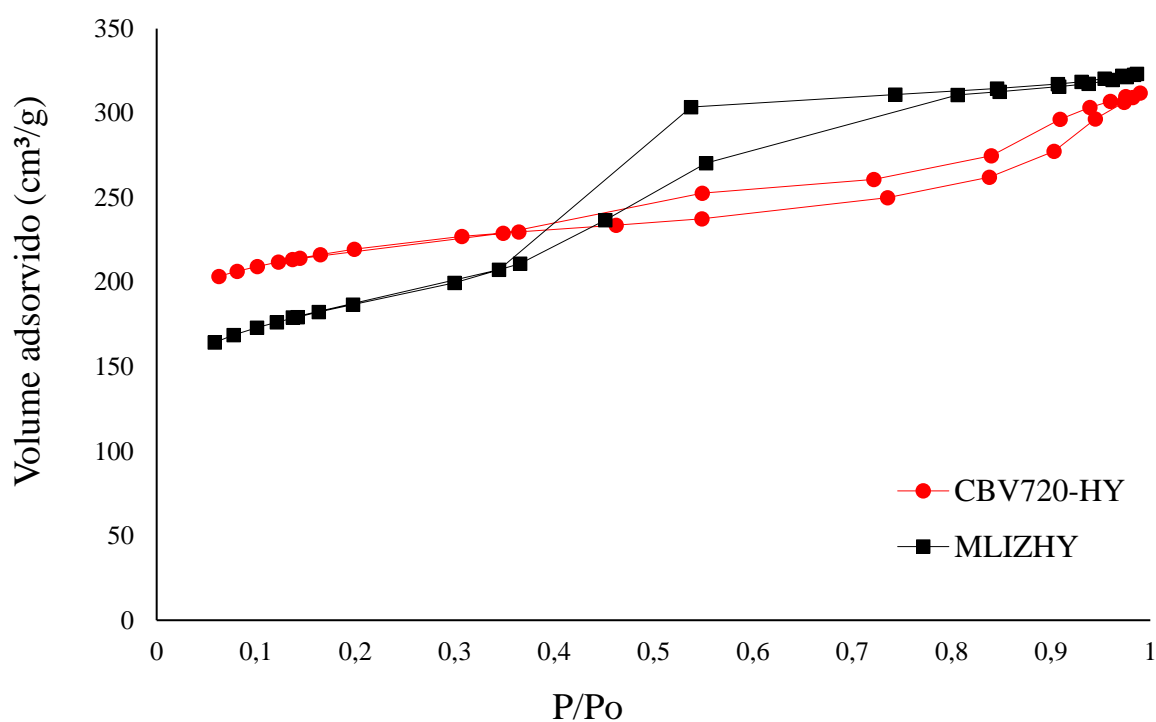


Fu *et al.* (2016) e Pujari *et al.* (2009) mostraram que o efeito da mesoporosidade pode ser avaliado através da análise de DRX em baixo ângulo. O mesmo resultado pode ser observado para as amostras MLIZHY (Figura 4.13-b) e Fe/MLIZHY (Figura 4.13-d), através da presença de um padrão de difração largo em torno de $2\theta = 0,5^\circ$. O mesmo formato do difratograma não pode ser observado para a amostra Co/MLIZHY (Figura 4.13-c), indicando a perda de organização da mesoporosidade.

4.3.2 Isotermas de adsorção e dessorção de N₂

A isoterma de adsorção e dessorção de N₂ para a zeólita hierarquizada (MLIZHY) está exibida na Figura 4.14, sendo confrontada com a isoterma da zeólita comercial CBV720-HY.

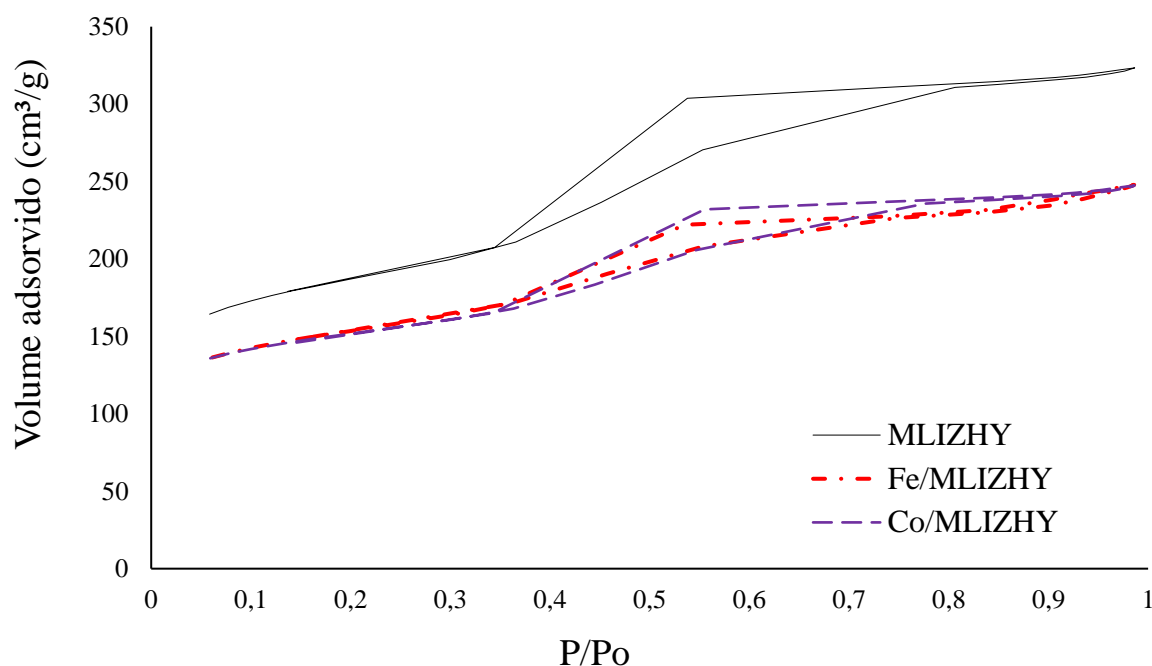
Figura 4.14 - Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para CBV720-HY (● curva vermelha) e MLIZHY (■ curva preta).



A isoterma da amostra MLIZHY possuiu um menor volume de gás adsorvido até o intervalo $P/P_0 = 0,4$ acusando uma perda significativa no volume de microporos dessa zeólita. Entretanto, houve uma maior inclinação observada no intervalo de P/P_0 entre 0,4 e 0,8 com um maior volume de gás adsorvido em comparação ao obtido para a zeólita comercial e, ainda, houve a presença do ponto de inflexão em $P/P_0 = 0,55$. Estes resultados são evidências de uma formação de mesoporos bem executada.

As isotermas das amostras impregnadas com ferro (Fe/MLIZHY) e cobalto (Co/MLIZHY) foram comparadas à isoterma da zeólita hierarquizada de origem (MLIZHY) na Figura 4.15. Todas as isotermas foram classificadas como do tipo IV.

Figura 4.15 - Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para MLIZHY (curva contínua), Fe/MLIZHY (curva traço e ponto - · -) e Co/MLIZHY (curva tracejada - - -).



As isotermas das amostras impregnadas tiveram um comportamento similar à isoterma da zeólita hierarquizada, porém com um volume inferior. Esse comportamento pode ser explicado devido à análise de adsorção e dessorção de N₂ levar em conta a massa do material poroso. Por se tratar de um catalisador contendo 20 wt. %, a massa de zeólita nas amostras Fe/MLIZHY e Co/MLIZHY está reduzida em 20% comparada à amostra sem óxidos metálicos impregnados (MLIZHY), possuindo, portanto, um menor volume de gás adsorvido nas amostras impregnadas.

4.3.3 Distribuição do tamanho de poros (método BJH)

A distribuição de tamanho de poros foi determinada para as amostras, MLIZHY, Co/MLIZHY e Fe/MLIZHY, onde foram confrontados com a zeólita original CBV720-HY. Os resultados correspondentes estão apresentados na Figura 4.16.

Figura 4.16 - Distribuição de tamanho de poros (método BJH) para (a) região de meso e macroporos e (b) região de mesoporos.

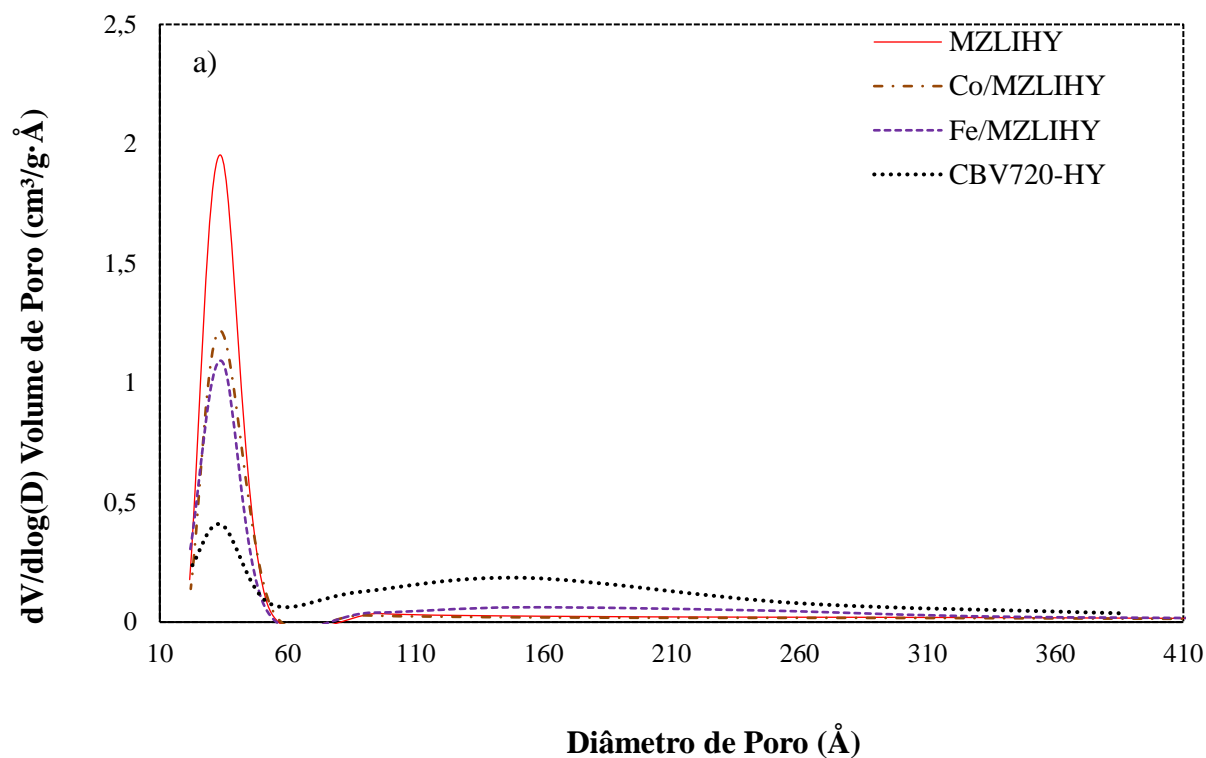
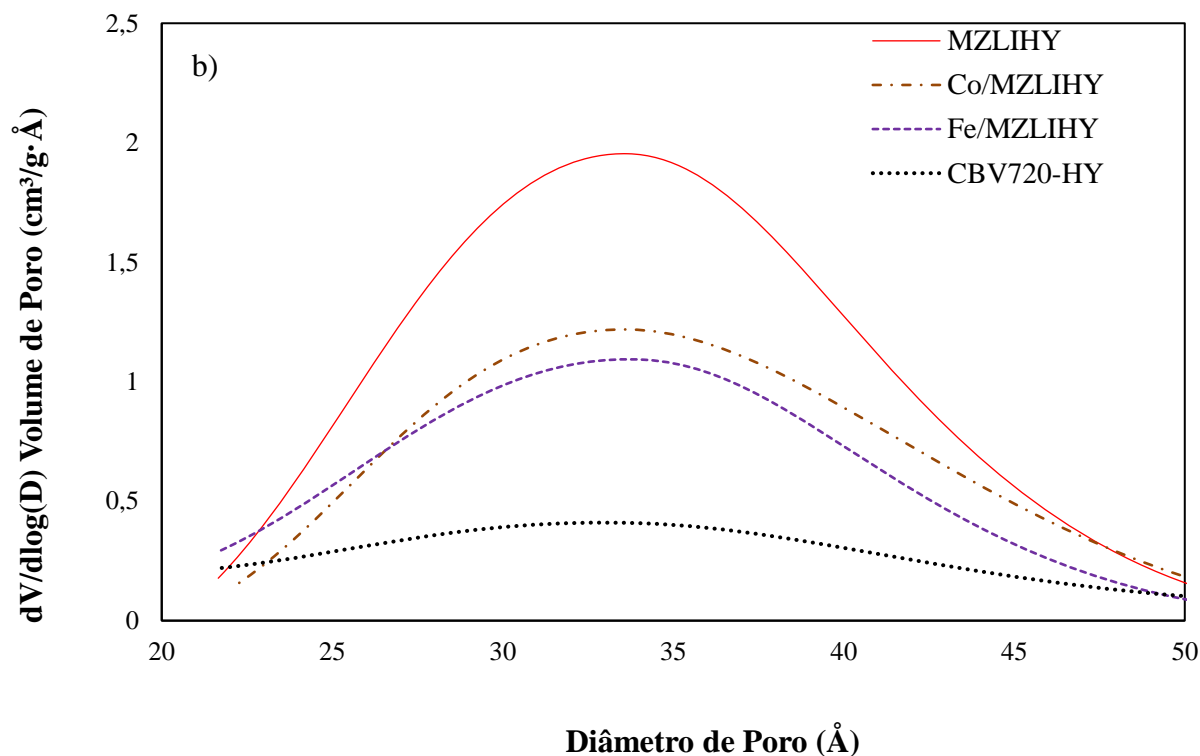


Figura 4.16 - Distribuição de tamanho de poros (método BJH) para (a) região de meso e macroporos e (b) região de mesoporos.



As amostras MLIZHY, Fe/MLIZHY e Co/MLIZHY apresentaram um único pico representativo de distribuição de tamanho de poros, com valores encontrando-se entre 20 e 50 Å (Figura 4.16-a), correspondendo a região de mesoporos. A mesoporosidade foi aumentada significativamente para a modificação efetuada pela síntese de líquidos iônicos em relação à zeólita comercial, a qual exibiu um pico com uma maior intensidade em comparação com todas as amostras preparadas pelas diferentes rotas para o desenvolvimento de mesoporosidades (Figura 4.7 e Figura 4.10). A Figura 4.16 mostrou que a rota empregando LI foi a rota mais eficiente para a obtenção de zeólita HY mesoporosa, sendo que essa mesoporosidade foi conservada para as amostras contendo os metais ferro e cobalto.

A diminuição do volume de mesoporoso das amostras Fe/MLIZHY e Co/MLIZHY em comparação ao volume da amostra MLIZHY pode ser atribuída à redução da massa do material poroso devido ao efeito de mistura entre suporte/metal ativo. Outro importante resultado foi a diferença no formato das curvas de distribuição de tamanho dos poros e a linha da base registradas para os diversos sólidos. Para a amostra MLIZHY, a curva apresentou um formato simétrico indicando uma distribuição homogênea e relativamente mais estreitas que

as demais (Figura 4.16-b). Além disso, as amostras MLIZHY, Co/MLIZHY e Fe/MLIZHY apresentaram um tamanho médio de poros aproximadamente igual a 34 Å e uma linha base praticamente em zero mostrando o efeito do *template* que serviu como o molde para a formação da estrutura mesoporosa. Esses resultados indicaram a formação de um sistema hierarquizado para estas amostras. A perda de organização de poros da amostra contendo cobalto (Co/MLIZHY) pode ser observada na distribuição de tamanho de poros pelo formato assimétrico de sua curva ratificando o resultado obtido por DRX em baixos ângulos para a amostra (Figura 4.13-c).

Os resultados de área específica (BET), volume de micro e mesoporos e tamanho de poros estão listados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Área específica, volumes de micro e mesoporos e tamanho médio de poros.

| | S_{BET} (m ² /g) | Área micro ¹ (m ² /g) | Área meso ² (m ² /g) | Vol micro ¹ (cm ³ /g) | Vol meso ² (cm ³ /g) | Tamanho ² (Å) |
|-----------|----------------------------------|--|---|--|---|-----------------------------|
| CBV720-HY | 747 | 507 | 208 | 0,2353 | 0,2293 | 44,02 |
| MLIZHY | 647 | 334 | 499 | 0,1525 | 0,4273 | 34,26 |
| Co/MLIZHY | 522 | 294 | 346 | 0,1354 | 0,2999 | 34,63 |
| Fe/MLIZHY | 530 | 276 | 340 | 0,1268 | 0,2932 | 34,48 |

¹*t*-plot, ²BJH

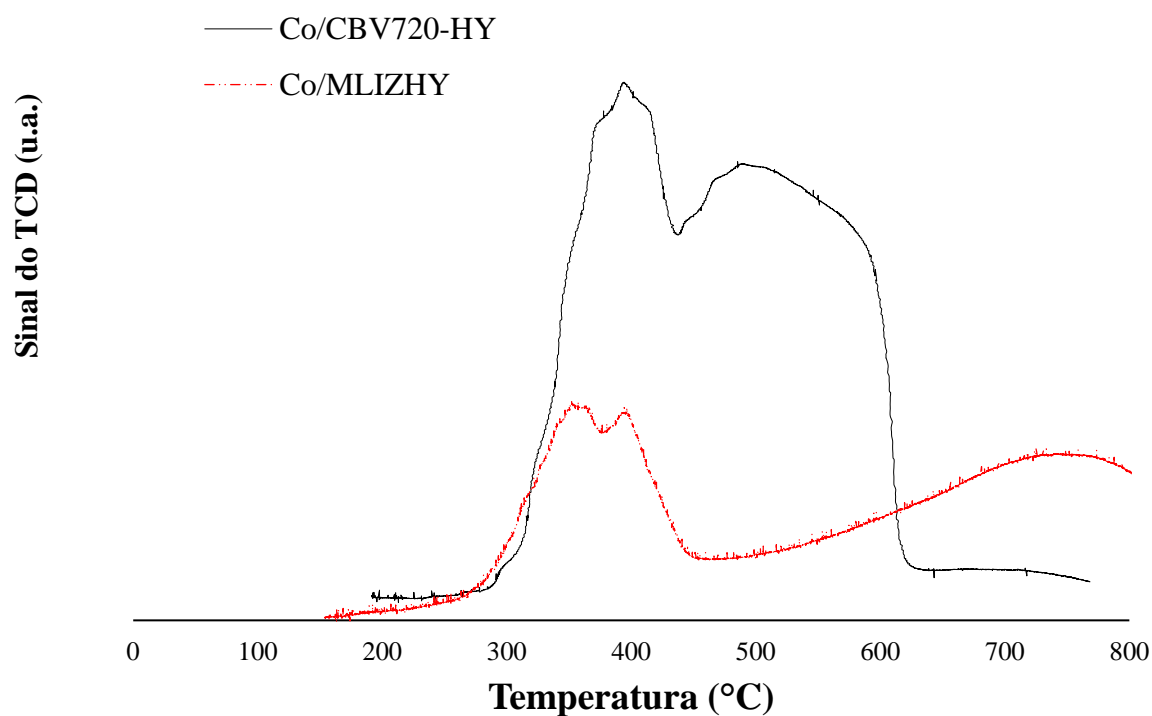
A área específica (BET) diminuiu da zeólita comercial para a zeólita hierárquica devido à presença de mesoporos na última. A amostra MLIZHY praticamente dobrou o volume de mesoporos em comparação com a zeólita CBV720-HY, com a vantagem do diâmetro de seus poros serem uniformes e bem distribuídos. A impregnação com os metais diminuiu o volume de mesoporos, como explicado anteriormente, uma consequência da adição dos metais ativos incorporados a massa da zeólita. Conforme a caracterização da amostra Co/MLIZHY por medidas de adsorção de N₂ (Figura 4.15 e Tabela 4.3), este material contém mesoporosidade. Para a amostra contendo cobalto, o conjunto de dados pode indicar que a diminuição da mesoporosidade observada devido à introdução das espécies metálicas relacionou-se à diminuição da organização da estrutura mesoporosa e não somente à incorporação da massa dos catalisadores, como ocorreu para a amostra Fe/MLIZHY. Os

resultados evidenciaram a rota envolvendo líquidos iônicos como a mais promissora em obter mesoporosidade dentre os procedimentos e condições investigadas neste trabalho.

4.3.4 Redução à temperatura programada (TPR-H₂)

As análises de redução à temperatura programada foram realizadas para a zeólita hierárquica impregnada com ferro ou cobalto (Fe/MLIZHY e Co/MLIZHY) e comparadas com a zeólita comercial impregnada pelo mesmo processo (Fe/CBV720-HY e Co/CBV720-HY). As curvas de redução das amostras Co/MLIZHY e Co/CBV720-HY são mostradas na Figura 4.17.

Figura 4.17 - TPR-H₂ para as amostras Co/MLIZHY (curva vermelha) e Co/CBV720-HY (curva preta).



A estequiometria da reação de redução dos óxidos de cobalto ocorre conforme as Equações 4.1 e 4.2.

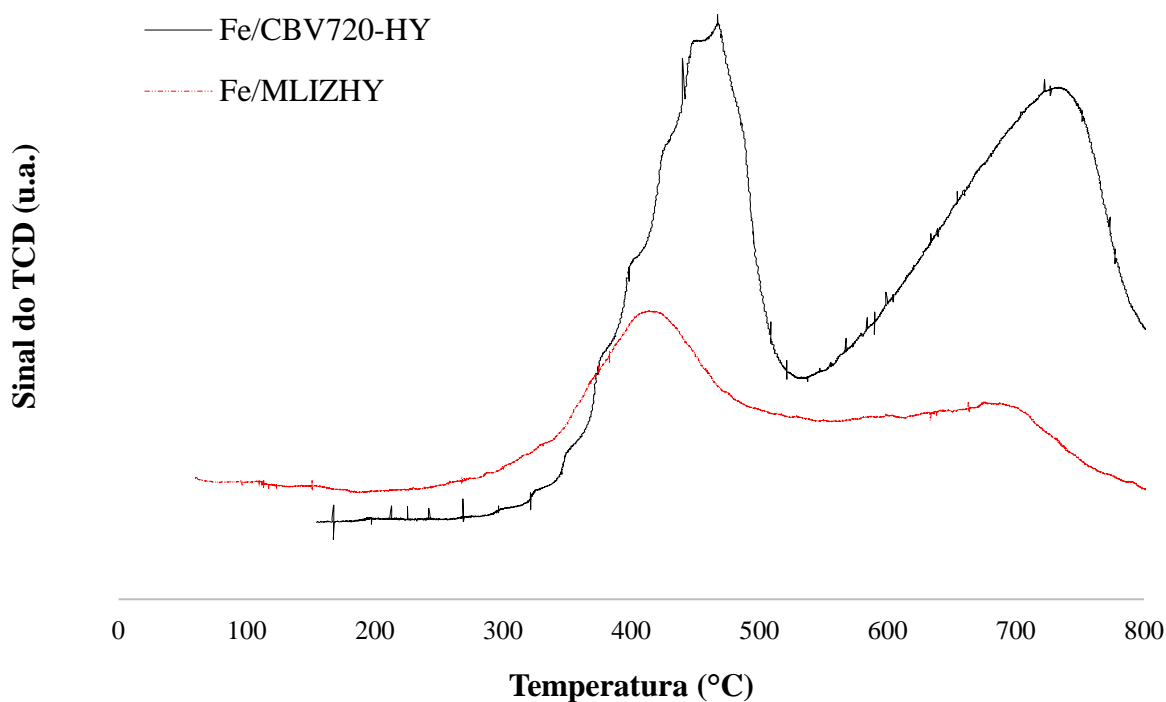


A zeólita hierárquica contendo cobalto apresentou duas etapas referentes à redução Co_3O_4 a Co^0 , com picos na temperatura de 360°C e em 400°C . O primeiro pico de redução é referente à redução de Co_3O_4 em CoO e, o segundo, refere-se à redução de CoO a cobalto metálico. Esse comportamento em temperaturas até 450°C é similar à redução do óxido de cobalto puro investigado por Silva (2004) (Figura 3.4). Já a amostra Co/CBV720-HY apresentou dois picos de redução, sendo um com máximo na temperatura de aproximadamente 400°C e, outro, com ponto máximo em 500°C . Nakanishi *et al.* (2017) justificaram que os picos de redução em altas temperaturas estariam associados à redução de aluminatos ou silicatos de cobalto que são formados quando Co_3O_4 ou CoO altamente dispersos reagem com o suporte, que nesse caso é a zeólita, possuindo também uma alta interação com o suporte dificultando a sua redução. Desta maneira, as menores intensidades dos picos em temperaturas moderadas somadas à existência de um pico largo em temperaturas maiores observada para a amostra Co/MLIZHY , com máximo em temperatura de aproximadamente 750°C , sugere que a criação da mesoporosidade e mudança na estrutura, embora tenha favorecido a redução dos óxidos de cobalto ($\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Co}^0$), pode ocasionar a formação de maior quantidade de óxidos mistos com os aluminatos e silicatos presentes na estrutura da zeólita.

A amostra Co/CBV720-HY , por sua vez, apresentou picos referentes à redução dos óxidos de cobalto com maior intensidade e deslocados para temperaturas maiores. O perfil obtido sugere que, em função dos poros menores (microporos), porém com uma estrutura melhor ordenada, esta amostra formou predominantemente óxidos de cobalto que se encontram melhor dispersos em função dos poros de menor tamanho e, portanto, sendo mais difícil de serem reduzidos à sua fase metálica (Co^0). Liu *et al.* (2016) também destacaram que microporos das zeólitas impregnadas com os metais ativos na superfície do suporte dificultaram a difusão dos átomos de hidrogênio, aumentando significativamente a amplitude da análise.

A Figura 4.18 mostra as curvas da análise de redução à temperatura programada para as amostras Fe/MLIZHY e Fe/CBV720-HY.

Figura 4.18 - TPR-H₂ para as amostras Fe/MLIZHY (curva vermelha) e Fe/CBV720-HY (curva preta).



A amostra Fe/CBV720-HY apresentou pelo menos dois picos de redução. O primeiro pico apresentou um máximo em 450°C e pode ser atribuído à redução de Fe₂O₃ para Fe₃O₄. O segundo pico (ou sobreposição de picos) é atribuído à redução Fe₃O₄ → FeO → Fe⁰ com máximo na temperatura de aproximadamente 750°C. As reações de redução dos óxidos de ferro são mostradas nas Equações 4.3 e 4.4



Os mesmos picos foram relatados por Silva (2004), observados para o óxido de ferro puro (Figura 3.3), porém estão deslocados para maiores temperaturas. Como discutido anteriormente, um deslocamento para maiores temperaturas de redução são consequências de uma maior dispersão dos óxidos metálicos, esperado para a amostra Fe/CBV720-HY em função dos menores poros desta amostra em comparação à mesoporosa. A zeólita hierarquizada Fe/MLIZHY apresentou comportamento similar com dois picos de redução, porém com intensidades mais fracas e deslocados para temperaturas menores. O primeiro pico centrado em temperaturas de aproximadamente 420°C e, o segundo, centrado em aproximadamente 680°C. Em função das elevadas temperaturas necessárias para a redução dos óxidos de ferro e de óxidos mistos, possivelmente o comportamento da amostra Fe/MLIZHY seguiu o observado para a amostra Co/MLIZHY, em que a mudança na estrutura promove a formação de aluminatos de ferro.

4.4 Esterificação

A fim de avaliar a influência de micro e mesoporosidade das zeólitas sobre a atividade catalítica de reações químicas, foram realizados ensaios de esterificação partindo de uma reação modelo de ácido acético glacial e diferentes álcoois (metanol, etanol, 2-propanol e 2-metil-1-propanol).

Foram utilizados os programas computacionais *Avogadro* para o especificar o diâmetro das moléculas dos álcoois e *Spartan '16* para o cálculo das áreas e volumes moleculares das moléculas dos diferentes acetatos formados, os quais estão representados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Área e volume das moléculas dos acetatos obtidas pelo *software* Spartan '16.

| Produto | Área molecular (Å ²) | Volume molecular (Å ³) |
|--------------------|----------------------------------|------------------------------------|
| Acetato de metila | 106,84 | 81,97 |
| Acetato de etila | 127,41 | 100,61 |
| Acetato de propila | 145,16 | 118,78 |
| Acetato de butila | 166,35 | 136,99 |

As reações de esterificação do álcool metílico foram conduzidas em triplicata e o valor médio do volume obtido por titulação está representado na Tabela 4.5 juntamente com o número de mols restante do ácido acético e a respectiva conversão para cada uma das amostras utilizada. De acordo com o *software* Avogadro, a molécula do metanol possui um tamanho de 2,853 Å entre as suas maiores extremidades (do ponto 1 ao 2), conforme a Figura 4.19.

Figura 4.19 – Diâmetro da molécula do metanol utilizando o *software* Avogadro: esfera vermelha – oxigênio; esfera cinza escura – carbono e esfera cinza clara – hidrogênio.

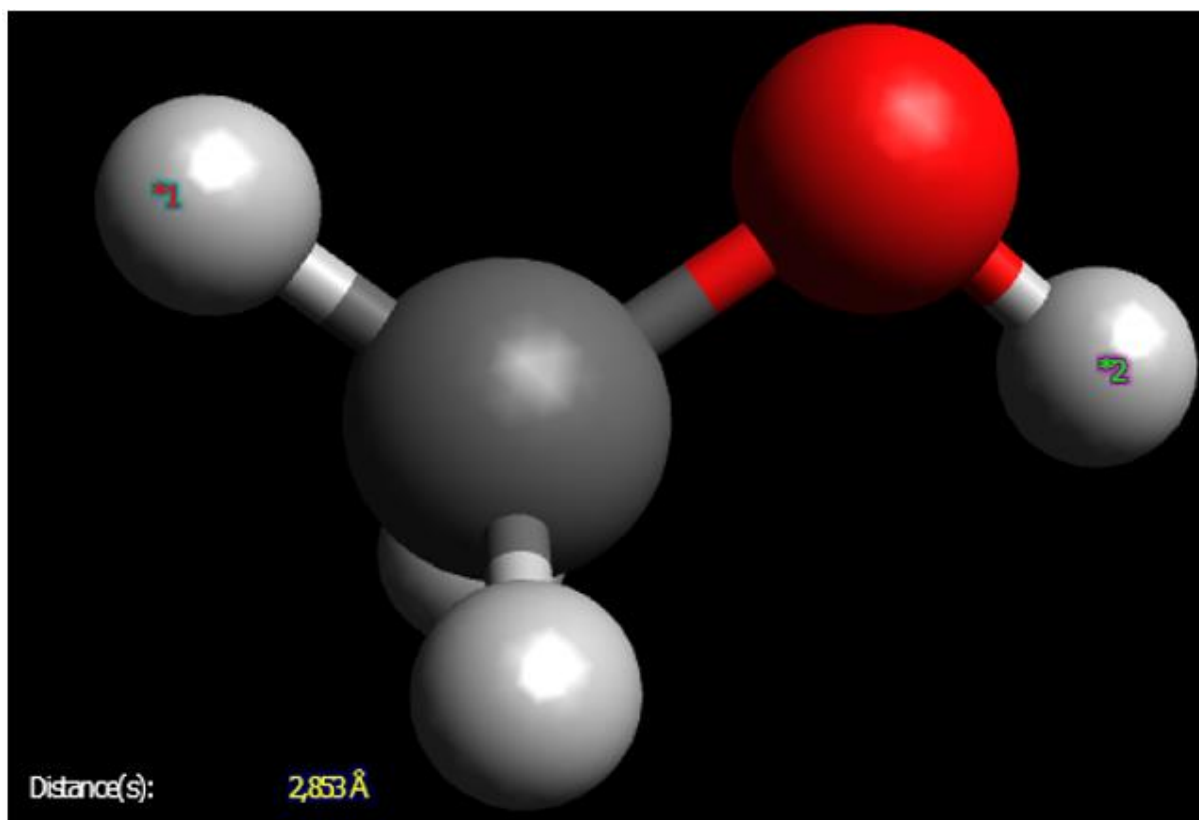


Tabela 4.5 – Valores de esterificação para o álcool metílico

| | Branco | CBV720-HY | MAZHY | MLIZHY |
|----------------------------------|--------|-----------|-------|--------|
| $V_{aliquota}$ (mL) | 16,00 | 10,20 | 10,20 | 12,00 |
| $V_{total\ de\ solução}$ (mL) | 26 | 26 | 26 | 26 |
| $n_{após\ esterificação}$ (mmol) | 8,32 | 5,30 | 5,30 | 6,24 |
| $x_{\%}$ | 0,00 | 36,25 | 36,25 | 25,00 |

Os resultados mostraram que, para o metanol, as maiores conversões foram obtidas para a reação empregando a zeólita CBV720-HY e a MAZHY (36,25%). As medidas de área

específica (Tabela 4.2 e Tabela 4.3) mostraram que houve uma redução de 100 m²/g na área total da amostra MLIZHY, ou seja, uma redução de aproximadamente 14% comparada à amostra de origem (CBV720-HY), enquanto que a alteração na área total (S_{BET}) e na área de micro e mesoporos promovida pelo tratamento ácido (MAZHY) foi sensivelmente menor. Esse valor sugere que a molécula do reagente é muito pequena e acaba por transitar livremente pelos poros das zeólitas, de forma que a maior área disponível ocasionou maiores conversões. A amostra hierarquizada com líquido iônico possuiu uma conversão significativamente menor que as outras, ou seja, de aproximadamente 25%. A partir dos valores de conversão obtidos, os resultados mostraram que, além da área disponível para a reação, a acidez da zeólita também é importante para a reação de esterificação. Sachse *et al.* (2015) obtiveram valores para a acidez da zeólita CBV720-HY e para sua amostra hierarquizada e concluíram que o processo de criação de mesoporosidade, apesar de facilitar a difusão de massa, resulta na perda de aproximadamente 30% da sua acidez devido à redução do número de sítios ácidos fortes da zeólita.

Os resultados das reações de esterificação do álcool etílico estão apresentados na Tabela 4.6. A Figura 4.20 mostra a molécula de etanol representada pelo *software* Avogadro.

Figura 4.20 – Diâmetro da molécula do etanol utilizando o *software* Avogadro: esfera vermelha – oxigênio; esfera cinza escura – carbono e esfera cinza clara – hidrogênio.

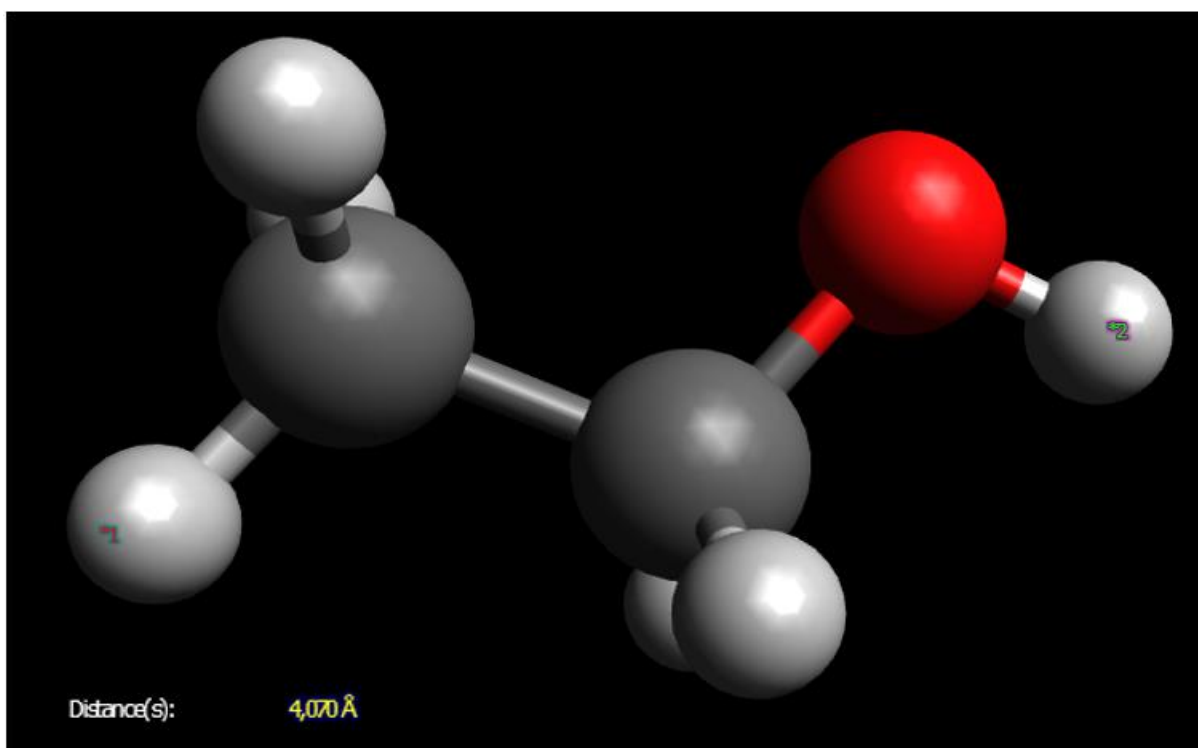


Tabela 4.6 – Valores de esterificação para o álcool etílico

| | Branco | CBV720-HY | MAZHY | MLIZHY | MCM-41 |
|----------------------------------|--------|-----------|-------|--------|--------|
| $V_{aliquota}$ (mL) | 11,9 | 11,0 | 9,7 | 8,9 | 11,9 |
| $V_{total\ de\ solução}$ (mL) | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 |
| $n_{após\ esterificação}$ (mmol) | 8,33 | 7,70 | 6,79 | 6,23 | 8,33 |
| $x_{\%}$ | 0,00 | 7,56 | 18,49 | 25,21 | 0,00 |

Para a reação de esterificação com o álcool etílico, a maior conversão entre as amostras estudadas foi obtida para a amostra mesoporosa sintetizada por líquidos iônicos. O valor obtido ficou próximo da conversão para o metanol, mostrando que os tamanhos das moléculas de etanol (4,070 Å - Figura 4.20) e dos produtos formados (área molecular 127,41 Å² e volume molecular 100,61 Å³ - Tabela 4.4) ainda permite que os compostos consigam se difundir satisfatoriamente pelos seus mesoporos. Para a amostra CBV720-HY houve uma grande redução em sua conversão mostrando que a difusão de massa agora foi prejudicada pelos microporos da zeólita. Uma diminuição na conversão para a MAZHY também foi observada de uma maneira menos intensa que a zeólita comercial, efeito explicado pela ação de seus mesoporos. Os valores evidenciam a importância da acidez da zeólita para a reação de esterificação, que ficaram mais claros a partir da comparação com a reação conduzida sobre a amostra MCM-41. Para o caso da amostra MCM-41 não houve nenhuma conversão, lembrando que esta zeólita possui mesoporosidade, porém ausência de sítios ácidos. Desta forma, os resultados apontaram para a mesoporosidade como sendo decisiva para melhorar a performance dos catalisadores.

Os resultados das reações de esterificação do álcool isopropílico estão apresentados na Tabela 4.7. A Figura 4.21 mostra a representação da molécula do álcool isopropílico utilizando o *software* Avogadro.

Figura 4.21 – Diâmetro da molécula do 2-propanol utilizando o *software* Avogadro: esfera vermelha –oxigênio; esfera cinza escura – carbono e esfera cinza clara – hidrogênio.

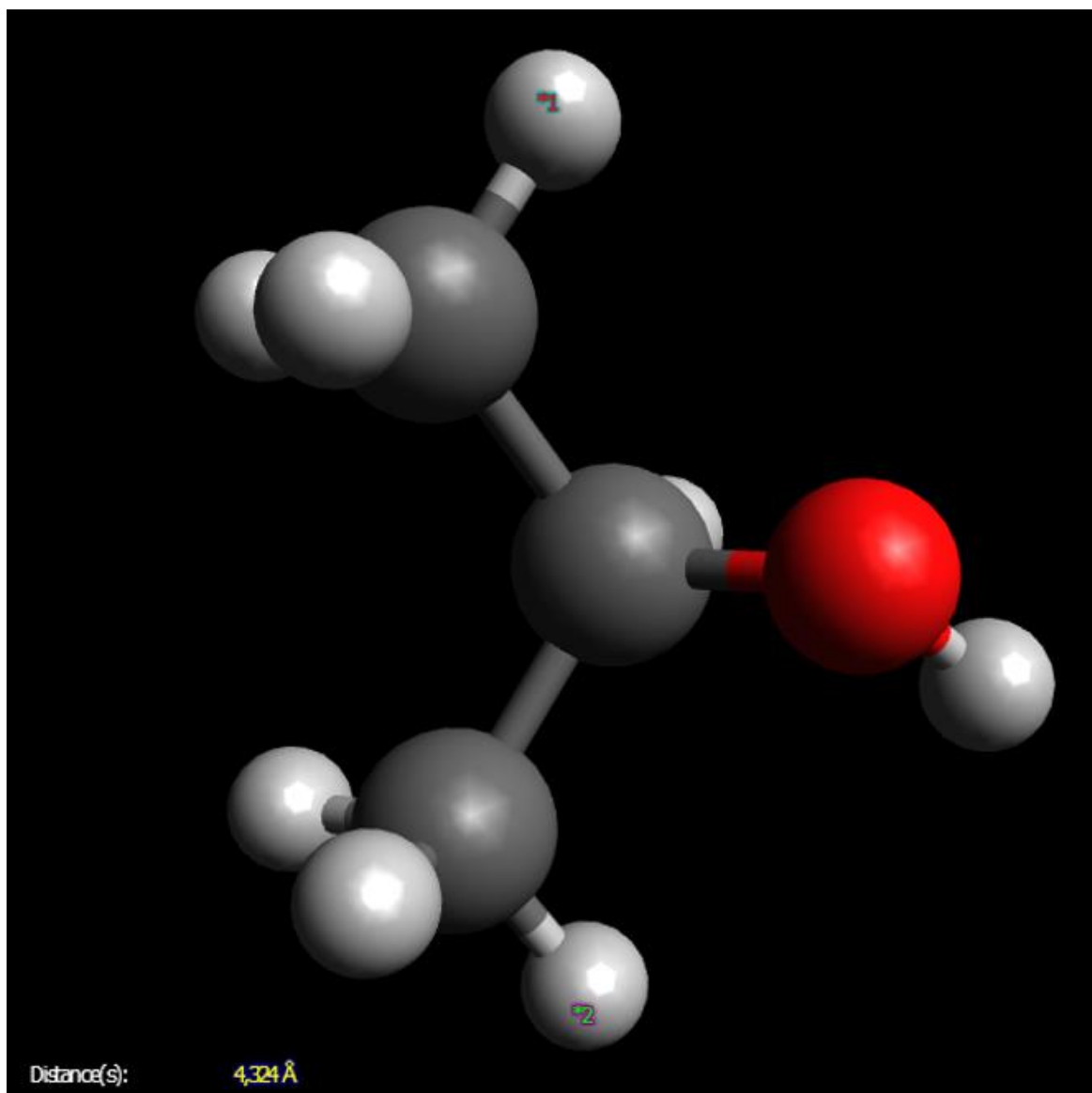


Tabela 4.7 – Valores de esterificação para o álcool isopropílico

| | Branco | CBV720-HY | MAZHY | MLIZHY |
|----------------------------------|--------|-----------|-------|--------|
| $V_{aliquota}$ (mL) | 9,5 | 9,5 | 9,3 | 8,7 |
| $V_{total\ de\ solução}$ (mL) | 45 | 45 | 45 | 45 |
| $n_{após\ esterificação}$ (mmol) | 8,55 | 8,55 | 8,37 | 7,83 |
| $x_{\%}$ | 0,00 | 0,00 | 2,11 | 8,42 |

Uma redução na conversão para todas as amostras foi observada para os testes com álcool isopropílico quando comparado aos resultados obtidos nas reações com metanol e

etanol. Não foi obtida nenhuma conversão para a zeólita comercial CBV720-HY e a amostra obtida via desaluminação MAZHY apresentou apenas 2% de conversão de ácido acético. Esse ensaio de esterificação demonstrou que, por se tratar de uma molécula com um maior diâmetro (4,324 Å - Figura 4.21), a microporosidade das amostras acabou limitando significativamente a transferência de massa e, assim, prejudicando a reação. Conforme o *software* Spartan '16, a área da molécula do acetato de propila é de 145,16 Å² e seu volume molecular de 118,78 Å³. Essas medidas foram suficientes para impedir a saída dos reagentes das zeólitas CBV720-HY e MAZHY, mas a conversão de 8,42% para a zeólita sintetizada com líquido iônico apontou para uma melhor difusão pelos seus caminhos mesoporosos.

Os resultados obtidos nas reações realizadas com o álcool isobutílico estão exibidos na Tabela 4.8. O diâmetro da molécula foi deduzido utilizando o *software* Avogadro e é mostrado na Figura 4.22.

Figura 4.22 – Diâmetro da molécula do 2-metil-1-propanol utilizando o *software* Avogadro: esfera vermelha – oxigênio; esfera cinza escura – carbono e esfera cinza clara – hidrogênio.

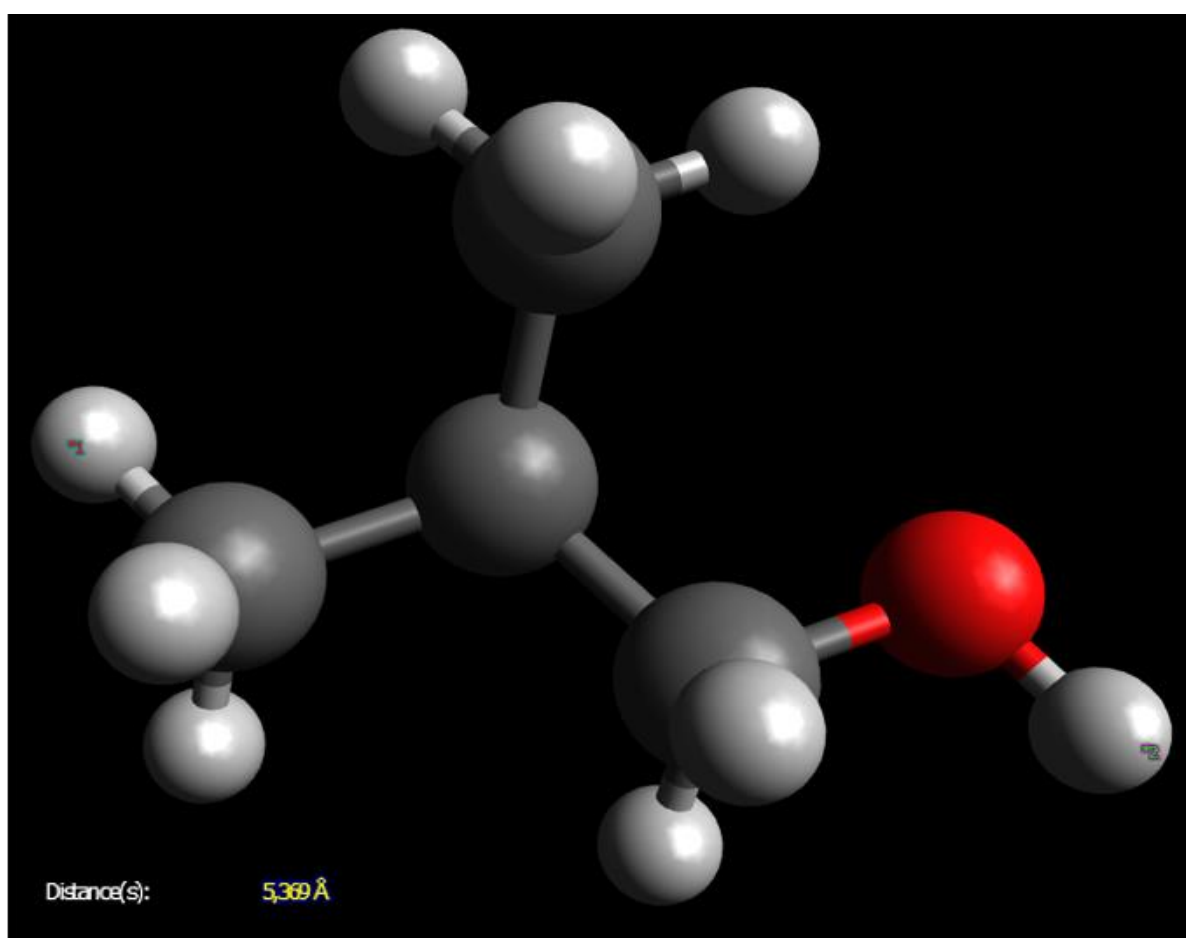


Tabela 4.8 – Valores de esterificação para o álcool isobutílico

| | Branco | CBV720-HY | MAZHY | MLIZHY |
|----------------------------------|--------|-----------|-------|--------|
| $V_{aliquota}$ (mL) | 7,8 | 7,8 | 7,8 | 7,7 |
| $V_{total\ de\ solução}$ (mL) | 53 | 53 | 53 | 53 |
| $n_{após\ esterificação}$ (mmol) | 8,27 | 8,27 | 8,27 | 8,11 |
| $x_{\%}$ | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 1,92 |

A molécula do álcool isobutílico se mostrou grande demais para ser utilizada como reagente em catálise heterogênea com suportes de zeólitas Y em escala de micro e mesoporos. Apenas uma baixa conversão pode ser observada na amostra MLIZHY, novamente explicitando o efeito da mesoporosidade sobre a atividade catalítica da reação. Esses resultados encerraram a variação dos tamanhos de moléculas para álcoois em reação de esterificação nas condições investigadas. No presente trabalho, uma molécula de 5,369 Å de diâmetro, 166,32 Å² de área molecular e 136,99 Å³ de volume molecular foi o fator limitante da difusão mássica para as zeólitas mesoporosas obtidas.

Sabe-se que a acidez da zeólita está associada proporcionalmente ao seu teor de alumínio. Como demonstrado no decorrer do trabalho a desaluminação criou mesoporos retirando os átomos de alumínio, que por sua vez, diminuiu a sua acidez. A síntese com líquidos iônicos também reduziu a acidez de sua amostra. A amostra MCM-41 mostrou que a esterificação necessita do caráter ácido da zeólita para que possa ocorrer a conversão para os acetatos. Porém, os resultados mostraram que o efeito da mesoporosidade foi predominante sobre a taxa da reação do que a sua acidez, sendo cada vez mais proeminente na medida em que há o aumento do tamanho das moléculas dos álcoois. No geral, a amostra MLIZHY apresentou o melhor desempenho quando comparada às demais amostras, excetuando para o caso em que o álcool apresentava o menor tamanho (metanol).

A Tabela 4.9 apresenta resumidamente as principais diferenças existentes entre as diferentes rotas utilizadas neste estudo para o desenvolvimento da mesoporosidade nas zeólitas estudadas.

Tabela 4.9 – Diferenças entre as diferentes rotas de promoção de mesoporosidade

| | Modeladores de estrutura | Ataques químicos |
|---------------------|---------------------------|--------------------------------------|
| Cristalinidade | Mantêm a cristalinidade | Pode levar a perda de cristalinidade |
| Custo dos reagentes | Alto custo | Baixo custo |
| Estrutura | Reestruturação da zeólita | Retirada dos átomos que a constituem |
| Hierarquia de poros | Possui ordenamento | Inexistente |
| Mesoporosidade | Hierarquizada | Desordenada |
| Pressão | Autôgena | Atmosférica |
| Tamanho de poros | Uniforme | Não-uniforme |
| Toxicidade | Não tóxico | Tóxico |

Capítulo 5

Conclusão e sugestões para trabalhos futuros

Com base nos resultados experimentais obtidos nesse trabalho concluiu-se que:

- ✓ a dessilicação é um tratamento tradicional muito utilizado na literatura, porém, para o tipo de zeólita estudado (zeólita do tipo Y), o procedimento não apresentou um bom desempenho devido à relação Si/Al da zeólita. As análises de difração de raios-X e área específica mostraram que o procedimento acabou tornando a zeólita amorfa;
- ✓ a síntese da zeólita hierarquizada com líquido iônico se mostrou eficiente para a formação de mesoporos. Os DRX com alto ângulo de variação comprovaram que a síntese com líquido iônico para a formação da zeólita hierárquica permitiu manter a estrutura cristalina da zeólita faujasita. Nos difratogramas de baixo ângulo, o comportamento de isoterma do tipo IV e a área específica confirmaram a presença de mesoporos. A distribuição de tamanho de poros corroborou que o ordenamento de poros na estrutura foi executado e que a disposição de seus poros foi homogênea;
- ✓ os resultados obtidos nos difratogramas de raios-X e a área específica mostraram que o tratamento com ácido oxálico constituiu um possível método para promover a mesoporosidade. O método conferiu um volume de mesoporos menos significativos que os modeladores de estrutura. Assim, a rota de desaluminação ainda necessitaria de um processo de otimização adequado;
- ✓ a importância da acidez da zeólita foi evidenciada nas reações de esterificação, mas o fator determinante na taxa de reação foi a difusão de massa, a qual foi facilitada pela

presença de mesoporosidade. Em comparação à zeólita de partida (CBV720 - *Zeolyst*), a criação da mesoporosidade na zeólita através dos líquidos iônicos resultou em um aumento na conversão de ácido acético para os álcoois etílico (em 17,65%), isopropílico (em 8,42%) e isobutílico (em 2%). Para a zeólita mesoporosa sintetizada por desaluminação, houve um acréscimo de 10,93% e 2,11% na conversão para os álcoois etílico e isopropílico, respectivamente. Os resultados mostraram que a presença de mesoporosidade influenciou positivamente o desempenho das zeólitas Y na reação modelo de esterificação, mostrando-se um excelente mecanismo a ser aplicado para facilitar o transporte de massa nos poros da zeólita, especialmente para a síntese feita com o emprego de líquidos iônicos.

Para a execução de trabalhos futuros que visem à ampliação deste estudo, são sugeridas as seguintes abordagens:

- utilizar os catalisadores preparados em outros testes catalíticos, tais como a síntese de Fischer-Tropsch e a decomposição do metano;
- otimizar a rota de desaluminação para a zeólita CBV720-HY;
- sintetizar zeólitas hierarquizadas e utilizar tratamentos de obtenção de mesoporosidade em outros tipos de zeólitas;
- empregar outras técnicas de caracterização como dessorção à temperatura programada para avaliação do caráter ácido das amostras (TPD-NH₃), espectroscopia de infravermelho (FT-IR), determinação da composição química via fluorescência de raios-X (FRX) e avaliação da interação metal-suporte através da técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS).

Referências bibliográficas

AHMADPOUR, J.; TAGHIZADEH, M. Selective production of propylene from methanol over high-silica mesoporous ZSM-5 zeolites treated with NaOH and NaOH/tetrapropylammonium hydroxide. **Comptes Rendus Chimie**, v. 18, n. 8, p. 834–847, 2015.

AHMED, M. H. M. et al. Effect of multi-step desilication and dealumination treatments on the performance of hierarchical EU-1 zeolite for converting methanol to olefins. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 241, p. 79–88, 2016.

ÁLVAREZ, V. H. Á. **Termodinâmica e Aplicações de Líquidos Iônicos**. 2010. 382 p. Tese de Doutorado em Engenharia Química - Universidade Estadual de Campinas. Campinas-SP, 2010.

AOUALI, L. et al. Structural evolution of dealuminated Y zeolites during various chemical treatments. **Zeolites**, v. 8, n. 6, p. 517–522, 1988.

ARAÚJO, L. C. **Síntese , Caracterização e Aplicação de LaSBA-15 e como catalisador para Obtenção de Biodiesel de Soja via Rota Etílica Síntese , Caracterização e Aplicação de LaSBA-15 e como catalisador para Obtenção de Biodiesel de Soja via Rota Etílica**. 2011. 109 p. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Petróleo. Centro de Ciência Exatas e da Terra - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal-RN, 2011.

BHATELIA, T. et al. Chain length dependent olefin re-adsorption model for Fischer–Tropsch synthesis over Co-Al₂O₃ catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 125, p. 277–289, 2014.

BONILLA, A.; BAUDOUIN, D.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Desilication of ferrierite zeolite for porosity generation and improved effectiveness in polyethylene pyrolysis. **Journal of Catalysis**, v. 265, n. 2, p. 170–180, 2009.

BORGES, L. D. **Preparação, caracterização e atividade catalítica de zeólita Y desaluminizadas: Investigação das interações fluido-sólido**. 2011. 163 p. Dissertação de

Mestrado em Química. Instituto de Química - Universidade de Brasília. Brasília-DF, 2011.

BRECK, D. W. **Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use**. Wiley, 1974.

CHENG, K. **Novel Fischer-Tropsch Catalysts Based on Mesoporous Zeolites and Carbon Materials for the Production of Gasoline-range Hydrocarbons and Lower Olefins PhD candidate: Mr Kang Cheng**. 2015. 192 p. Tese de Doutorado em Química. Unidade de Catálise e Química do Sólido - Université Lille1 - Sciences et Technologies. Lille-França, 2015.

CHIARO, S. S. X. **Atividade hidrogenante de Pd, Pt, e Rh em catalisadores contendo líquido iônico imobilizado**. 2011. 275 p. Tese de Doutorado em Química. Instituto de Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre-RS, 2011.

COELHO, J. A. **Estudos de adsorção de gases ácidos em faujasitas: Experimentos e simulação molecular**. 2012. 80 p. Tese de Doutorado em Engenharia Química. Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal do Ceará. Fortaleza-CE, 2012.

E. L. PIRES. **Oxidação Seletiva de Ciclohexano Catalisada por Zeólita Y Contendo Terras Raras**. 1999. 125 p. Tese de Doutorado em Engenharia Química. Departamento de Engenharia Química - Universidade Estadual de Campinas. Campinas-SP, 1999.

EGEBLAD, K. et al. Templating Mesoporous Zeolites †. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 3, p. 946–960, fev. 2008.

FARIA, L. F. O. **Estrutura , Cristalização e Transição Vítreas de Líquidos Iônicos**. 2015. 188 p. Tese de Doutorado em Química. Instituto de Química - Universidade de São Paulo. São Paulo-SP, 2015.

FU, X. et al. One-step synthesis of hierarchical aluminosilicates using alkoxy-functionalized ionic liquid as a novel template. **New J. Chem.**, 2016.

GIANNETTO, G., MONTES, A. & RODRÍGUEZ, G. 2000. **Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales**. Editorial Innovación tecnológica. 2ª Edición. Caracas-Venezuela.

GRECCO, S. DE T. F.; RANGEL, M. DO C. Zeólitas hierarquicamente estruturadas.

Química Nova, v. 36, n. 1, p. 131–142, 2013.

GROEN, J. C. et al. Optimal aluminum-assisted mesoporosity development in MFI zeolites by desilication. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 35, p. 13062–13065, 2004.

GROEN, J. C. et al. Alkaline-mediated mesoporous mordenite zeolites for acid-catalyzed conversions. **Journal of Catalysis**, v. 251, n. 1, p. 21–27, 2007.

HOFF, T. C. et al. Elucidating the effect of desilication on aluminum-rich ZSM-5 zeolite and its consequences on biomass catalytic fast pyrolysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 529, p. 68–78, 2017.

JIN, M.-J. et al. Palladium acetate immobilized in a hierarchical MFI zeolite-supported ionic liquid: a highly active and recyclable catalyst for Suzuki reaction in water. **Green Chemistry**, v. 11, n. 3, p. 309, 2009.

KARGE, H. G. Coke formation on zeolites. In: **Studies in Surface Science and Catalysis**. v. 137p. 707–746.

KORE, R.; SRIVASTAVA, R. Synthesis of triethoxysilane imidazolium based ionic liquids and their application in the preparation of mesoporous ZSM-5. **Catalysis Communications**, v. 18, p. 11–15, 2012.

KOWALSKA-KUS, J. et al. Solketal formation from glycerol and acetone over hierarchical zeolites of different structure as catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 426, p. 205–212, 2017.

LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. **Biotechnology Advances**, v. 28, n. 4, p. 500–518, 2010.

LIMA, D. DOS S. **Obtenção de hidrocarbonetos superiores a partir da conversão do etanol utilizando catalisadores suportados em ZSM-5**. 2014. 87 p. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Departamento de Engenharia Química - Universidade do Rio Grande do Sul. Porto Alegre-RS, 2014.

LIU, J. et al. Cobalt nanoparticles imbedded into zeolite crystals: A tailor-made catalyst for one-step synthesis of gasoline from syngas. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.

41, n. 47, p. 21965–21978, 2016.

LOVÓN, A. S. P. **Estudo cinético do craqueamento catalítico de moléculas modelo de hidrocarbonetos em catalisadores de FCC.** 2009. 193 p. Tese de Doutorado em Engenharia Química. Departamento de Processos Químicos - Universidade Estadual de Campinas. Campinas-SP, 2009.

MAFULL, C. A. R. **Obtenção e caracterização de carvão ativado cubano qualidade united states pharmacopeia (usp) para uso farmacêutico.** 2015. 180 p. Tese de Doutorado em Engenharia de Materiais. Departamento de Engenharia de Materiais - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis-SC, 2015.

MATIELLO, G. I. **Novos líquidos iônicos sulfurados derivados do cátion imidazólio: síntese e aplicação como ligantes em complexos metálicos.** 2014. 67 p. Dissertação de Mestrado em Química. Instituto de Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre-RS, 2014.

MIGNONI, M. L. **Zeólitas obtidas com líquidos iônicos como direcionadores de estrutura: síntese e reatividade Zeólitas obtidas com líquidos iônicos como direcionadores de estrutura: síntese e reatividade.** 2012. 168 p. Tese de Doutorado em Química. Instituto de Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre-RS, 2012.

MÜLLER, J. M. **Desenvolvimento de Zeólitas por Desaluminação para Desidratação de Alcoóis.** 2013. 107 p. Dissertação de Mestrado em Química. Instituto de Química - Universidade de Brasília. Brasília-DF, 2013.

NAKANISHI, M. et al. Effects of preparation method on the properties of cobalt supported β -zeolite catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. **Catalysis Today**, p. 1–9, 2017.

NASCIMENTO, T. L. P. DE M. DO. **Criação de mesoporos em zeólita ZSM-5, mordenita e ferrierita e análise de seu efeito na reação de hidroisomerização do n-pentano.** 2010. 137 p. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química - Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro-RJ, 2010.

OGURA, M. et al. Alkali-treatment technique - New method for modification of structural and acid-catalytic properties of ZSM-5 zeolites. **Applied Catalysis A: General**, v. 219, n. 1–

2, p. 33–43, 2001.

OVIEDO, A. J. **Síntesis y caracterización de zeolitas tipo faujasita a partir de subproductos de la combustión del carbón por el método de fusión alcalina**. 2010. 93 p. Tese de Doutorado em Engenharia Química. Departamento de Engenharia Química - Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga-Colômbia, 2010.

PUJARI, A. A. et al. The use of acidic task-specific ionic liquids in the formation of high surface area mesoporous silica. **New Journal of Chemistry**, v. 33, n. 10, p. 1997, 2009.

QI, R. et al. Pore fabrication of nano-ZSM-5 zeolite by internal desilication and its influence on the methanol to hydrocarbon reaction. **Fuel Processing Technology**, v. 155, p. 191–199, 2017.

SACHSE, A. et al. Mesoporous Y zeolite through ionic liquid based surfactant templating. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 217, p. 81–86, 2015.

SANTOS, M. L. C. **Oxidação de Hidrocarbonetos em Fase Líquida Catalisada por Zeólitas de Poros Grandes Contendo Metais de Transição**. 1997. 131 p. Tese de Doutorado em Química. Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas. Campinas-SP, 1997.

SANTOS, R. C. R. DOS. **Catalisadores bimetálicos de óxidos de Mo – Cu (Ni ou Co) suportado em alumina para conversão do glicerol a intermediários químicos**. 2016. 181 p. Tese de Doutorado em Química. Instituto de Química - Universidade Federal do Ceará. Fortaleza-CE, 2016.

SAXENA, S. K.; VISWANADHAM, N.; AL-MUHTASEB, A. H. Enhanced selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde on mesopore created mordenite catalyst. **Journal of Porous Materials**, v. 23, n. 6, p. 1671–1678, 2016.

SCHERER, E. K. **Transformação de cicloexano e metilcicloexano sobre as zeólitas HMCM-22 , HZSM-5 e HUSY – Rendimento e seletividade a hidrocarbonetos leves**. 2009. 151 p. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal de São Carlos. São Carlos-SP, 2009.

SILAGHI, M. C.; CHIZALLET, C.; RAYBAUD, P. Challenges on molecular aspects of

dealumination and desilication of zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 191, p. 82–96, 2014.

SILVA, D. D. O. **Nanopartículas bimetálicas co/pt preparadas em líquidos iônicos e aplicação em processo fischer tropesch**. 2013. 146 p. Tese de Doutorado em Química. Instituto de Química - Universidade do Rio Grande do Sul. Porto Alegre-RS, 2013.

SILVA, A. O. S. DA. **Síntese e Caracterização de Catalisadores de Ferro e Cobalto Suportados nas Zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 para a Conversão de Gás de Síntese em Hidrocarbonetos**. 2004. 229 p. Tese de Doutorado em Engenharia Química. Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal-RN, 2004.

SOARES, C. V. **Simulação de processos de adsorção molecular em material nanoporoso constituído por tereftalato e zircônio**. 2016. 110 p. Dissertação de Mestrado em Química. Instituto de Ciência Exatas - Universidade Federal de Juiz de Fora. Juiz de Fora-MG, 2016.

SONG, S. et al. Meso-Zr-Al-beta zeolite as a robust catalyst for cascade reactions in biomass valorization. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 205, p. 393–403, 2017.

SOUSA, Z. S. B. et al. **Conversão do metanol em olefinas catalisada sobre zeólitas com diferentes estruturas de poros e propriedades ácidas**. XXV Congresso Iberoamericano de Catálise, v. 5, p. 1–8. Montevideo-Uruguai, 2016.

TARACH, K. A. et al. Alkaline-acid treated zeolite L as catalyst in ethanol dehydration process. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 241, p. 132–144, 2017.

TREACY, M. M. J.; HIGGINS, J. B. Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites. **Elsevier**, p. 13, 2001.

VISHWANATHAN, V. et al. Vapour phase dehydration of crude methanol to dimethyl ether over Na-modified H-ZSM-5 catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 276, n. 1, p. 251–255, 2004.

XIA, J. et al. Dealumination of HMCM-22 by various methods and its application in one-step synthesis of dimethyl ether from syngas. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 91, n. 1–3, p. 33–39, 2006.

XING, C. et al. Hierarchical zeolite Y supported cobalt bifunctional catalyst for facilely

tuning the product distribution of Fischer–Tropsch synthesis. **Fuel**, v. 148, p. 48–57, 2015.

YUE, W.; ZHOU, W. Porous crystals of cubic metal oxides templated by cage-containing mesoporous silica. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, n. 47, p. 4947, 2007.

ZHANG, Q. et al. Fischer-Tropsch Catalysts for the Production of Hydrocarbon Fuels with High Selectivity. **ChemSusChem**, v. 7, n. 5, p. 1251–1264, maio 2014.

ZOLA, A. S. **Preparação e avaliação de catalisadores de cobalto suportado em diferentes zeólitas para a síntese de fischer-tropsch**. 2008. 130 p. Tese de Doutorado em Engenharia Química. Departamento de Engenharia Química - Universidade Estadual de Maringá. Maringá-PR, 2008.