



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Jéssica de Mello Martins

Caracterização e avaliação catalítica de zeólitas HZSM-5 com estrutura hierárquica de poros obtidas por síntese direta e por dessilicação

Rio de Janeiro

2019

Jéssica de Mello Martins

Caracterização e avaliação catalítica de zeólitas HZSM-5 com estrutura hierárquica de poros obtidas por síntese direta e por dessilicação

Dissertação apresentada, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Orientadora(s): Prof.^a Dra. Cristiane Assumpção Henriques

Dra. Zilacleide da Silva Barros Sousa

Rio de Janeiro

2019

Jéssica de Mello Martins

Caracterização e avaliação catalítica de zeólitas HZSM-5 com estrutura hierárquica de poros obtidas por síntese direta e por dessilicação

Dissertação apresentada, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, PPGEQ, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Aprovada em 28 de março de 2019.

Banca examinadora:

Cristiane Assumpção Henriques, D. Sc. (Orientadora)

Instituto de Química - UERJ

Zilacleide da Silva Barros Sousa, D. Sc. (Orientadora)

Instituto de Química - UERJ

Alexandre de Castro Leiras Gomes, D. Sc.

Escola de Química - UFRJ

Lucia Regina Raddi Araújo, D. Sc.

Instituto de Química - UERJ

Mônica Regina da Costa Marques Calderari, D. Sc.

Instituto de Química - UERJ

Rio de Janeiro

2019

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Patricia e Ródnei

Aos meus avós, Margaria e Helder

O meu profundo e eterno agradecimento. Amo vocês!

AGRADECIMENTOS

Aos meus familiares que conviveram diariamente com as consequências desse trabalho e sempre me incentivaram nas minhas escolhas, acreditando e torcendo pelo meu sucesso em todas elas.

As minhas orientadoras, Cristiane Assumpção Henriques e Zilacleide da Silva Barros de Sousa, pela orientação. Obrigada por não me deixarem desistir, por todo estímulo, paciência e disponibilidade, além da confiança e ajuda dispensadas ao longo de todo o trabalho e pela oportunidade de crescimento pessoal e profissional.

Aos colegas Daiane Santana e Wallace Souza pela realização das análises por DRX e por fisissorção de N₂.

A amiga Paula Moraes Veiga por toda a ajuda e paciência com as análises DRIFTS e testes catalíticos.

A Prof.^a Dra. Rosane San Gil (IQ/UFRJ) pela realização das análises de RMN.

A Prof.^a Dra. Mariana de Mattos Vieira Mello Souza pelas análises de FRX.

Ao NUCAT/COPPE/UFRJ pela disponibilização de equipamentos para a síntese das amostras.

Aos meus amigos Kauê Luan, Luiz Felipe, Anna Beatriz e Kaynnã Fernandes que me deram apoio e estiveram do meu lado em todos os momentos que mais precisei. Amo vocês!

Aos membros da banca examinadora por aceitarem o convite.

Ao Programa PPGEQ/UERJ pela oportunidade e a CAPES pelo apoio financeiro.

E a todos aqueles que, mesmo não tendo sido citados nominalmente, de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, muito obrigada!

RESUMO

MARTINS, J. de M. *Caracterização e avaliação catalítica de zeólitas HZSM-5 com estrutura hierárquica de poros obtidas por síntese direta e por dessilicação*. 2019. 129f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

A ZSM-5 é uma zeólita de poros médios que devido às suas características ácidas e estruturais, vem sendo muito estudada como catalisador no processo MTO (methanol to olefins) e em reações envolvendo moléculas plataforma derivadas de biomassa, como é o caso das reações de conversão de etanol em hidrocarbonetos e de eterificação de glicóis. No entanto, dependendo da reação investigada, a abertura dos poros da ZSM-5 (entre 5 e 6 Å) pode restringir a difusão de moléculas mais volumosas pelo interior de sua estrutura porosa, limitando a ocorrência de determinadas reações à superfície dos cristais. Assim, tem sido grande, nos últimos anos, o interesse em estudos voltados para a geração de mesoporos nestas zeólitas, buscando melhorar a acessibilidade aos sítios ativos localizados no interior da estrutura cristalina e, assim, ampliar a sua utilização como catalisador em reações envolvendo a participação de reagentes e/ou produtos formados por moléculas com maior dimensão. Diante deste panorama, o objetivo do presente trabalho foi investigar a geração de mesoporos em zeólitas ZSM-5. Foram avaliadas duas diferentes rotas para a obtenção de zeólitas com um sistema bimodal de poros: (i) dessilicação por tratamento alcalino para geração de mesoporos, e (ii) síntese direta utilizando um organossilano como direcionador mesoporoso. As amostras preparadas foram caracterizadas por FRX, DRX, fisissorção de N₂, TPD de NH₃, DRIFTS e RMN de ²⁹Si e de ²⁷Al. Seu desempenho catalítico foi avaliado nas reações de conversão de metanol e de etanol em hidrocarbonetos bem como na eterificação do glicerol com tert-butanol. A caracterização físico-química confirmou a obtenção de catalisadores com estrutura do tipo MFI com boa cristalinidade e com estrutura hierárquica bem definida. Em comparação com a zeólita de partida (HZNT), o tratamento alcalino levou à redução da cristalinidade, da densidade de sítios ácidos e à formação de mesoporos de forma diretamente proporcional ao tempo tratamento. Já as amostras obtidas por síntese direta, apresentaram estrutura micro-mesoporosa, porém uma densidade de sítios ácidos menor que as das demais amostras. Com relação ao desempenho catalítico, para a reação de conversão de metanol, as zeólitas dessilicadas apresentaram maior estabilidade e maior seletividade para propeno e aromáticos se comparada com a precursora. A comparação do desempenho das diferentes zeólitas indicou que, na reação de conversão de etanol, todas foram ativas, sendo o eteno a principal olefina formada. Porém, a HZNT apresentou as características ácidas e estruturais mais favoráveis à formação do propeno e aromáticos BTX. Já na reação de eterificação do glicerol a seletividade foi acima de 95% em relação aos éteres monossustituídos, para todas as amostras estudadas. Não foi possível estabelecer uma relação entre a atividade catalítica e as características estruturais, texturais ou de acidez do conjunto de materiais estudado para esta reação.

Palavras-chave: Zeólitas hierárquicas. ZSM-5. Dessilicação. Conversão de álcoois

ABSTRACT

MARTINS, J. de M. *Characterization and catalytic evaluation of HZSM-5 zeolites with hierarchical pore structure obtained via desilication and direct synthesis*. 2019. 129f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

ZSM-5 is a microporous zeolite. Due to its unique pore structure and acidity it has been much studied as catalyist at methanol to olefins reactions (MTO) and another biomass platform molecules reactions as ethanol to hydrocarbon and glycols etherification reactions. In catalytic reactions with bulky molecules, the unique presence of micropores (5 - 6 Å) in zeolites can limit catalytic performance by restricting molecular transport within its crystals. Thus there has been increasing interest in mesoporous generation in this zeolites as a way to improve accessibility of active acid sites in the structure increasing its use as a catalyst in reactions involving bulk molecules. Given this panorama, the objective of this work was to investigate mesopore generation in ZSM-5 zeolite samples. It was evaluated two routes to synthesize ZSM-5 with a bimodal micro/mesoscopic pore system (i) HZSM-5 desilication by alkali treatment to generation of secondary mesoporosity (ii) directed Synthesis of Hierarchical ZSM-5 using an organosilane as mesopore structure-directing agent. Hhierarchical structure, and acidity of the obtained hierarchical ZSM-5 zeolites were systematically investigated through FRX, DRX, N₂, adsorption, NH₃-TPD, DRIFTS , ²⁷Al MAS NMR and ²⁹Si MAS NMR. The catalytic performance was evaluated by methanol to hydrocarbons, ethanol to hydrocarbons and glycerol etherification by tert -butanol reactions. Characterization of the materials confirmed highly crystallized MFI zeolites formed without any impurities and well-defined hierarchical structure. Compared with the as-received zeolite (HZNT) alkali-treatment led to a crystallinity reduction, mesoporous generation and a total acidity reduction of the samples gradually as the zeolites were desilicated Directed synthesis obtained samples, presented hierarchical micro/mesoporous structure, with a lower acidity density compared to the other samples To methanol to hydrocarbon reaction catalytic performance, desilicated samples presented higher stability and higher selectivity to propene and aromatics formation compared to the precursor. Comparing the performance of the different zeolites it was noticed that the samples were all active for ethanol conversion, with ethylene, being the mayor product. HZNT sample showed more favorable acidic and structural characteristics to the formation of propylene and BTX aromatics. To glycerol etherification reaction all samples presented a mono-tert-butylglycerol seletivity above 95%. It was not possible to establish activity-stability relationships to samples structural, textural and acirity properties to this reaction.

Keywords: Hierarchical zeolite, ZSM-5, Dessilication, Alcohol conversion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Esquema ilustrativo da estrutura de uma zeólita contendo o cátion de compensação M^+	24
Figura 2 –	Unidades de construção da estrutura da zeólita HZSM-5.....	27
Figura 3–	Estrutura da HZSM-5. (a) Abertura de poros formados por anéis de 10 membros vista na direção do plano [100]; (b) Abertura de poros formados por anéis de 10 membros vista na direção do plano [010].....	27
Figura 4 –	Esquema da estrutura tridimensional de zeólitas MFI - ZSM-5.....	28
Figura 5 –	Comparativo do perfil das zeólitas sintetizadas HZSD-2 e HZSD-5 com uma zeólita comercial do tipo MFI.....	33
Figura 6 –	Glicerina gerada na produção de biodiesel (B100), segundo grandes regiões – 2006-2015.....	37
Figura 7 –	Estruturas dos produtos da eterificação do glicerol. (a) 3-terc-butoxi-1,2-propanodiol; (b) 2-terc-butoxi-1,3-propanodiol; (c) 1,3-di-terc-butoxi-2-propanol; (d) e 2,3-di-terc-butoxi-1-propanol; (e) 1,2,3-tri-terc-butoxi-propano.....	39
Figura 8 –	Mecanismo da reação de formação de olefinas a partir do etanol.....	42
Figura 9 –	Diferentes produtos originados a partir do metanol.....	45
Figura 10	Esquema do preparo das amostras via tratamento alcalino.....	50
Figura 11 –	Estrutura do direcionador de mesoporos (TPOAC).....	51
Figura 12	Esquema de obtenção das amostras via síntese direta.....	53
Figura 13 –	Difratogramas de raios X das amostras original HZNT (a), tratadas com NaOH 0,2 mol L ⁻¹ : HZTA30 (b), HZTA60 (c), HZTA90 (d), HZTA120 (e), e difratograma de estrutura MFI padrão (f).....	68

Figura 14 –	Difratogramas de raios X das amostras sintetizadas HZSD-2 (a) e HZSD-5 (b).....	70
Figura 15 –	Espectro de MAS/NMR do ²⁷ Al referente à amostra precursora HZNT...	72
Figura 16 –	Espectro de MAS/NMR do ²⁷ Al referente às amostras dessilicadas HZTA30 (a), HZTA60 (b), HZTA90 (c) e HZTA120 (d).....	73
Figura 17 –	Espectro de MAS/RMN do ²⁷ Al referente às amostras mesoporosas obtidas via síntese direta HZSD-2 (a) e HZSD-5 (b).....	74
Figura 18	Espectro de MAS/NMR do ²⁹ Si referente à amostra precursora HZNT.....	75
Figura 19 –	Isotermas de fisissorção de N ₂ obtidas para a amostra precursora HZNT (a) e para a amostra HZTA30 (b).....	78
Figura 20 –	Isoterma de fisissorção de N ₂ da amostra HZTA60.....	79
Figura 21 –	Isotermas de fisissorção de N ₂ da amostra HZTA90.....	79
Figura 22 –	Isotermas de fisissorção de N ₂ da amostra HZTA120.....	80
Figura 23 –	Isotermas de fisissorção de N ₂ das amostras HZSD-2 e HZSD-5.....	81
Figura 24 –	Distribuição de diâmetro de mesoporos poros obtida pelo método BJH para as amostras HZTA _x e HZSD-n.....	82
Figura 25 –	Análise por espectrometria no infravermelho com adsorção de piridina das amostras dessilicadas e obtidas por síntese direta na faixa de 3800 a 3500 cm ⁻¹	84
Figura 26 –	Análise por espectrometria no infravermelho com adsorção de piridina das amostras obtidas via síntese direta, na faixa de 1700 a 1400 cm ⁻¹	84
Figura 27 –	Perfis de TPD-NH ₃ para as amostras dessilicadas (HZTA _x).....	87
Figura 28 –	Perfis de TPD-NH ₃ para as amostras obtidas por síntese direta (HZSD-n).....	88
Figura 29 –	Variação da conversão de metanol em função do tempo de reação para	

	as amostras (a) HZNT, HZTA30, HZTA90, HZTA120; (b) HZSD-2 e HZSD-5 (T=500 °C, pMeOH=0,12 atm.,WHSV=6,5 h ⁻¹).....	89
Figura 30 –	Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra HZNT (T=500 °C, pMeOH=0,12 atm.,WHSV=6,5h ⁻¹).....	91
Figura 31 –	Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra HTA30 (T=500 °C, pMeOH=0,12 atm.,WHSV=6,5h ⁻¹).....	92
Figura 32 –	Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra HZTA90 (T=500 °C, pMeOH=0,12 atm.,WHSV=6,5h ⁻¹).....	92
Figura 33 –	Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra HZTA120 (T=500 °C, pMeOH=0,12 atm.,WHSV=6,5h ⁻¹).....	93
Figura 34 –	Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para as amostras HZSD-n (T=500 °C, pMeOH=0,12 atm.,WHSV=6,5h ⁻¹).....	94
Figura 35 –	Razão Propeno/Eteno para os catalisadores HZTA-x e HZSD-n ao longo da reação. (T=500 °C, pMeOH=0,12 atm.,WHSV=6,5h ⁻¹).....	97
Figura 36 –	Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para amostra HZNT (T=500 °C, pEtOH=0,12 atm.,WHSV=6,5h ⁻¹).....	99
Figura 37 –	Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para amostra HZTA30 (T=500 °C, pEtOH=0,12 atm.,WHSV=6,5h ⁻¹).....	100
Figura 38 –	Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para amostra HZTA60 (T=500 °C, pEtOH=0,12 atm.,WHSV=6,5h ⁻¹).....	100
Figura 39 –	Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para amostra HZTA90 (T=500 °C, pEtOH=0,12 atm.,WHSV=6,5h ⁻¹).....	101
Figura 40 –	Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para amostra HZTA120 (T=500 °C, pEtOH=0,12 atm.,WHSV=6,5h ⁻¹).....	101
Figura 41 –	Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para as amostras HZSD-2 e HZSD-5 (T=500 °C, pEtOH=0,12 atm.,WHSV=6,5 h ⁻¹).....	102

Figura 42 –	Seletividade para aromáticos (BTX) em função do tempo de reação para as amostras HZNT, HZTA30, HZTA60, HZTA90, HZTA120, HZSD-2 e HZSD-5. T=500°C, pEtOH=0,12 atm, WHSV=6,5h ⁻¹	104
Figura 43 –	Distribuição dos produtos em função da velocidade espacial para a amostra HZNT. (t=10 min., T=500 °C, pEtOH=0,12 atm.).....	105
Figura 44 –	Distribuição dos produtos em função da velocidade espacial para a amostra HZTA30. (t=10 min., T=500 °C, pEtOH=0,12 atm.).....	106
Figura 45 –	Distribuição dos produtos em função da velocidade espacial para a amostra HZTA60. (t=10 min., T=500 °C, pEtOH=0,12 atm.).....	106
Figura 46 –	Distribuição dos produtos em função da velocidade espacial para a amostra HZTA90. (t=10 min., T=500 °C, pEtOH=0,12 atm.).....	107
Figura 47 –	Distribuição dos produtos em função da velocidade espacial para a amostra HZTA120. (t=10 min., T=500 °C, pEtOH=0,12 atm.).....	107
Figura 48 –	Seletividade para aromáticos (BTX) em função do tempo de reação para as amostras HZNT, HZTA30, HZTA60, HZTA90, HZTA120, HZSD-2 e HZSD-5. T=500°C, pEtOH=0,12 atm, WHSV= 2,2 h.....	108
Figura 49 –	Distribuição dos produtos (% molar) comparativa para as amostras HZSD-n, empregando-se diferentes velocidades espaciais, para um tempo de reação de 10 minutos. (T=500°C, pEtOH=0,12 atm).....	109
Figura 50 –	Resultados dos testes catalíticos da reação de eterificação do glicerol com terc-butanol para as zeólitas estudadas. Condições experimentais: temperatura da reação = 90 °C; relação molar etanol/glicerol = 4; quantidade de catalisador = 7,5 % m/m (em relação à massa de glicerol empregada); velocidade de agitação = 600 rpm; tempo de reação = 4 h....	112
Figura 51 –	Relação da conversão de glicerol (T = 90°C) com a densidade de sítios ácidos das amostras.....	113
Figura 52 –	Relação da conversão de glicerol (T = 90°C) com o volume de mesoporos presente nas amostras.....	113

Figura 53 –	Resultados dos testes catalíticos da reação de eterificação do glicerol com tert-butanol para as zeólitas estudadas. Condições experimentais: temperatura da reação = 100 °C; relação molar tert-butanol/glicerol = 4; quantidade de catalisador = 7,5 % m/m (em relação à massa de glicerol empregada); velocidade de agitação = 600 rpm; tempo de reação = 4 h....	114
Figura 54	Espectros de RMN ²⁹ Si das zeólitas HZNT(a), HZTA30(b) e HZTA60 (c).....	127
Figura 55	Espectros de RMN ²⁹ Si das zeólitas HZTA90(a) e HZTA120(b).....	128
Figura 56	Espectros de RMN ²⁹ Si das zeólitas HZSD-2(a) e HZSD-5(b).....	129

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Classificação das zeólitas de acordo com o diâmetro de poros.....	25
Tabela 2 –	Dados de caracterização de amostras sintetizadas do tipo MFI.....	33
Tabela 3 –	Reagentes utilizados no preparo dos catalisadores HZSD-n	52
Tabela 4 –	Massas de reagentes utilizados no preparo dos catalisadores HZSD-n	53
Tabela 5 –	Condições reacionais da conversão do etanol em hidrocarbonetos.....	65
Tabela 6 –	Valores de cristalinidade relativa para as amostras HZTAx.....	69
Tabela 7 –	Análise química dos catalisadores.....	71
Tabela 8 –	Propriedades texturais das zeólitas estudadas.....	76
Tabela 9 –	Densidade total e distribuição de força dos sítios.....	85
Tabela 10 –	Distribuição dos produtos (% molar) para os catalisadores HZTA-x e HZSD-n (Tempo=5 min, pMeOH=0,12 atm. e WHSV= 6,5 gMeOH gcat.-1h-1).....	95
Tabela 11 –	Distribuição dos produtos (% molar) para os catalisadores HZTAx e HZSD-n (Tempo=10 min, pEtOH=0,12 atm e WHSV= 6,5 gEtOH gcat.-1h-1).....	103
Tabela 12 –	Distribuição dos produtos (% molar) para os catalisadores HZTAx e HZSD-n (Tempo=10 min, pEtOH=0,12 atm e WHSV= 2,2 gEtOH gcat.-1h-1).....	110

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ALER	alumina extrarreticular
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
B.E.T	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Hallender
DRIFTS	<i>Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy</i>
DRX	Difratometria de raios X
ETO	<i>Ethanol to olefins</i>
FRX	Fluorescência de raios X
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared</i>
IZA	<i>International Zeolite Association</i>
MFI	<i>Mobil-type five</i>
MTA	<i>Methanol to aromatics</i>
MTG	<i>Methanol to gasoline</i>
MTH	<i>Methanol to hidrocarbons</i>
MTO	<i>Methanol to olefins</i>
OIEE	Oferta interna de energia
P/E	Razão propeno/eteno
SAR	<i>Silica Alumina Ratio</i>
Si/Al	Razão molar Si/Al
<i>terc</i>	Terciário

TPABr	Brometo de tetrapropil amônio
TPD	Dessorção a temperatura programada
TPOAC	Dimetiloctadecil[3-(trimetoxisilil) propil] amônio
ZSM	<i>Zeolite Socony Mobil</i>

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO.....	19
1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
1.1	Aplicação de zeólitas em catálise.....	22
1.1.1	<u>Zeólitas.....</u>	22
1.1.2	<u>Composição química e estrutura.....</u>	23
1.1.3	<u>A zeólita ZSM-5.....</u>	26
1.1.4	<u>Zeólitas hierárquicas.....</u>	28
1.1.4.1	Geração de mesoporos por dessilicação.....	29
1.1.4.2	Geração de mesoporos por síntese direta	32
1.2	Biomassa.....	34
1.2.1	<u>Moléculas plataforma derivadas de biomassa.....</u>	35
1.2.1.1	Glicerol.....	35
1.2.1.2	Etanol.....	41
1.3	Metanol.....	44
2.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	48
2.1	Zeólitas estudadas.....	48
2.2	Preparo dos catalisadores.....	49
2.2.1	<u>Dessilicação por tratamento alcalino.....</u>	49
2.2.2	<u>Síntese de catalisadores MFI micro-mesoporosos</u>	51
2.2.3	<u>Condições empregadas na calcinação das amostras.....</u>	54

2.3	Caracterização físico-química dos catalisadores.....	54
2.3.1	<u>Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX).....</u>	54
2.3.2	<u>Espectrometria de ressonância magnética nuclear do ²⁹Si e do ²⁷Al com rotação no ângulo mágico (MAS/NMR).....</u>	55
2.3.3	<u>Difratometria de raios X (DRX).....</u>	57
2.3.4	<u>Análise textural.....</u>	58
2.3.5	<u>Dessorção de amônia à temperatura programada (DTP NH₃).....</u>	58
2.3.6	<u>Espectrometria de reflectância difusa no infravermelho (DRIFTS) com adsorção de piridina.....</u>	59
2.4	Avaliação catalítica.....	60
2.4.1	<u>Eterificação do glicerol com terc-butanol.....</u>	60
2.4.2	<u>Conversão do metanol em hidrocarbonetos.....</u>	62
2.4.3	<u>Conversão do etanol em hidrocarbonetos.....</u>	64
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	67
3.1.	Caracterização físico-química.....	67
3.1.1	<u>Difratometria de raios X (DRX)</u>	67
3.1.2	<u>Composição química.....</u>	70
3.1.3	<u>Análise textural.....</u>	76
3.1.4	<u>Espectrometria de reflectância difusa no infravermelho (DRIFTS) na região das vibrações estruturais.....</u>	82
3.1.5	<u>Dessorção de amônia à temperatura programada (DTP NH₃).....</u>	85
3.2.	Avaliação catalítica.....	88
3.2.1	<u>Conversão do metanol catalisada por zeólitas hierárquicas.....</u>	89
3.2.2	<u>Conversão do etanol catalisada por zeólitas hierárquicas.....</u>	98

3.2.2.1	Comparação da Performance Catalítica sob Condições Operacionais Idênticas (WHSV = 6,5 h ⁻¹).....	99
3.2.2.2	Comparação da Performance Catalítica sob Condições Operacionais Idênticas (WHSV = 2,2 h ⁻¹).....	105
3.2.3	<u>Eterificação do Glicerol com terc-butanol catalisada por zeólitas hierárquicas</u>	110
	CONCLUSÕES	115
	SUGESTÕES	120
	REFERÊNCIAS	121
	APENDICE A – Espectros de MAS-NMR 29Si	128

INTRODUÇÃO

As zeólitas são aluminossilicatos com estrutura cristalina microporosa que possuem sítios ácidos de Brønsted distribuídos no interior dos microporos de dimensão uniforme. A presença destes microporos perfeitamente ordenados origina uma das principais características das zeólitas que é a seletividade de forma, a qual é a base do uso das zeólitas como catalisadores em diferentes processos de interesse associados às indústrias químicas, petroquímica, ao refino de petróleo e, mais recentemente, na conversão de derivados de biomassa. No entanto, ao mesmo tempo em que a estrutura microporosa é interessante do ponto de vista da seletividade de forma, ela impõe limites à difusão de reagentes e produtos, limitando em alguns casos a dimensão das moléculas que podem ser processadas.

Uma alternativa que vem sendo utilizada para contornar esta limitação é a da criação de um sistema de poros secundário nas zeólitas, na faixa dos mesoporos (20 – 500 Å), de modo a aumentar a acessibilidade aos sítios ativos por facilitar o transporte de massa no interior da estrutura zeolítica.

A HZSM-5 é uma zeólita de poros médios que tem sido bastante estudada em reações relacionadas ao refino de petróleo, petroquímica, conversão de álcoois e na valorização de derivados de biomassa. Porém, o diâmetro médio de seus poros, de cerca de 5,5 Å, dificulta o processamento de moléculas mais volumosas em virtude das restrições difusivas no interior dos poros. Assim, procedimentos pós-síntese ou de síntese direta vêm sendo empregados visando a obtenção de um nível secundário de porosidade de modo a melhorar a atividade, a estabilidade e a seletividade desta zeólita em diversas reações.

A biomassa é uma das fontes para produção de energia com maior potencial de crescimento nos próximos anos. Tanto no mercado internacional quanto no interno, ela é considerada uma das principais alternativas para a diversificação da matriz energética e a consequente redução da dependência dos combustíveis fósseis. Sendo assim, além da produção direta de energia, existe um crescente interesse no desenvolvimento de tecnologias para a conversão da biomassa em bio-óleo, biogás e em produtos químicos de valor agregado. Dentre as moléculas plataformas derivadas da biomassa, destacam-se o glicerol e o etanol.

Nos últimos anos, a oferta de glicerol no mercado vem aumentando de modo significativo por conta da rota convencional de produção de biodiesel que acarreta na geração de glicerol como coproduto; sendo este considerado uma fonte de matéria-prima para outros produtos de alto valor agregado como aditivos para combustíveis, ácidos orgânicos, antibióticos e analgésicos. Além disso, o volume excedente de glicerol produzido poderá limitar a sua estocagem a longo prazo. De modo que a sua valorização a partir da conversão em produtos com maior valor agregado contribuirá também para a prevenção de futuros problemas ambientais provenientes da acumulação de glicerol. Com tantas possíveis aplicações, a reação de esterificação utilizando zeólitas como catalisadores é uma boa alternativa para a transformação de glicóis, podendo ser utilizada no reaproveitamento do glicerol excedente, oriundo dos processos de produção de biodiesel.

O etanol apresenta um significativo potencial como alternativa nos setores de biocombustíveis e industrial, reduzindo os impactos ambientais associados aos combustíveis fósseis. Sendo assim, a utilização do etanol em processos catalíticos para a obtenção de hidrocarbonetos, particularmente aqueles que são matérias-primas básicas para a indústria petroquímica (olefinas e aromáticos) vem sendo objeto de estudo das comunidades acadêmica, assim como da indústria, por conta da sua característica renovável.

Os processos de conversão de metanol em hidrocarbonetos desenvolveram-se a partir da década de 1970 e foram se desenvolvendo ao longo dos anos e, atualmente, dependendo do produto de interesse, o processo pode ser denominado de diferentes formas: MTG (*methanol to gasoline*), MTO (*methanol to olefins*), MTA (*methanol to aromatics*) e MTH (*methanol to hydrocarbons*), sendo a seletividade aos produtos formados determinada tanto pela zeólita empregada como catalisador como pelas condições reacionais.

As características essenciais de um catalisador que permitem o sucesso dessas reações estão relacionadas com as propriedades ácidas, texturais, morfológicas e aspectos topológicos. A utilização da zeólita HZSM-5 tem sido bastante estudada para essas reações, porém, em alguns casos, a formação de produtos de interesse formados por moléculas mais volumosas tem sido limitada pela estrutura microporosa da zeólita.

OBJETIVO GERAL

Diante do exposto, este trabalho tem como objetivo a proposição de soluções que permitam a valorização econômica do glicerol, etanol e metanol através de suas conversões em produtos químicos com interesse comercial. A valorização do glicerol foi estudada através da reação de eterificação com *terc*-butanol. Para o metanol e o etanol, foram estudadas as reações de conversão desses compostos em hidrocarbonetos e olefinas (MTH e ETO). Esses materiais foram adequadamente caracterizados e avaliados nas reações MTO, ETH e eterificação do glicerol, buscando-se investigar o efeito da presença de mesoporos sobre a atividade e seletividade dos catalisadores.

OBJETIVO ESPECÍFICO

- Sintetizar zeólitas ZSM-5 com estrutura hierárquica de poros (micro-mesoporosas) por meio de duas diferentes rotas: tratamento alcalino e síntese direta;
- Avaliar a a geração de sistema de mesoporos secundário e os seus efeitos sobre o desempenho catalítico nas reações de conversão de metanol e de etanol, bem como na eterificação do glicerol;
- Caracterizar as propriedades físico-químicas das zeólitas a serem estudadas;
- Estabelecer a relação entre o comportamento catalítico e as propriedades ácido/básicas dos catalisadores.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Aplicação de zeólitas em catálise

1.1.1 Zeólitas

A descoberta de um novo mineral, a estilbita, por Axel Fredrik Crønstedt, um mineralogista sueco, deu início aos estudos sobre as zeólitas. Ele publicou em 1756 um trabalho denominado “Observation and description of an unkown mineral species, called zeolite”, no qual foi descrito este novo tipo de aluminossilicato altamente hidratado com características esponjosas, que intumescia quando aquecido na chama do maçarico, e que foi denominado zeólita (COLLELA, 2007). Quase 100 anos depois, no século XIX, Damour observou que esses materiais podiam ser reversivelmente desidratados sem modificações em sua cristalinidade e morfologia (FLANIGEN, 2001).

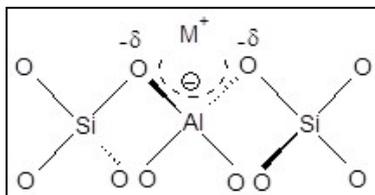
As zeólitas apresentam potencial para aplicação industrial como catalisadores, adsorventes, trocadores iônicos, agentes desidratantes e em processos de separação, por exemplo, dadas suas diversas propriedades que foram sendo discutidas após a descoberta de Crønstedt. Dentre estas propriedades destacam-se: a sua estrutura microporosa, com poros de dimensões uniformes, que permitem que algumas moléculas tenham acesso ao interior dos cristais e outras não, a sua capacidade de troca iônica, devido à mobilidade e acessibilidade dos cátions de compensação, a sua acidez interna, que permite que atuem como catalisadores de muitas reações orgânicas, a distribuição uniforme dos sítios cataliticamente ativos por todo o cristal, ao contrário do que ocorre nos sólidos ácidos tradicionais, e a sua grande estabilidade térmica. Estas propriedades estão diretamente relacionadas com algumas características presentes nos materiais, algumas delas sendo afetadas de modo importante pela composição química da rede cristalina, expressa em termos da relação molar Si/Al (BRAGA, 2007).

As zeólitas tornaram-se promissoras dentre os materiais microporosos utilizados na catálise heterogênea, devido às suas propriedades físico-químicas e catalíticas. Além disso, levando-se em consideração as questões econômicas e ambientais, a utilização de catalisadores zeolíticos em numerosos processos de refino de petróleo e na área da petroquímica, como por exemplo, craqueamento catalítico, hidrocraqueamento, isomerização e hidroisomerização, pode ser considerada um dos grandes avanços na área de catálise nos últimos 60 anos (GUISNET, 2004).

1.1.2 Composição química e estrutura

As zeólitas englobam uma categoria de minerais naturais e sintéticos com algumas características em comum. Etimologicamente, a palavra zeólita significa pedra que ferve (do grego "zein" + "lithos" - "pedra que ferve"). Foi assim denominada pelo sueco Crönstedt por apresentar intumescência quando aquecida. Por definição, são aluminossilicatos cristalinos cuja estrutura compõe-se de uma rede tridimensional de tetraedros AlO_4 e SiO_4 ligados entre si pelos átomos de oxigênio, cada um deles comum a dois tetraedros vizinhos. Nos tetraedros SiO_4 e AlO_4 , que representam a unidade básica de construção das zeólitas, os átomos de Si e Al encontram-se no centro dos tetraedros e os oxigênios nos vértices. Considerando-se que o alumínio é trivalente, a cada tetraedro de alumínio está associada uma carga negativa, sendo esta balanceada pela presença de cátions de compensação. O número de átomos desses cátions será igual ao número de átomos de Al, se os cátions forem monovalentes, igual à metade do número de átomos de Al, se os cátions forem divalentes, e igual a 1/3 do número de átomos de Al no caso deles serem trivalentes. A razão entre o número de tetraedros de Si e de Al na rede cristalina das zeólitas pode variar de 1 a infinito. No entanto, devido à repulsão entre as cargas negativas, não é observada a presença de tetraedros de alumínio vizinhos (Regra de Loewenstein). A Figura 1 ilustra a estrutura de uma zeólita e a presença do cátion de compensação M^+ .

Figura 1. Esquema ilustrativo da estrutura de uma zeólita contendo o cátion de compensação M^+ .



Fonte: Martins, L., Cardoso, D., 2006

A fórmula estrutural de uma zeólita baseia-se na sua cela unitária cristalográfica (menor unidade representativa da estrutura que apresenta todas as suas propriedades), sendo genericamente representada por $M_{x/n}Al_xSi_yO_{2(x+y)} \cdot wH_2O$, onde $x+y$ é o número total de tetraedros na cela unitária da zeólita (característico da zeólita), n é a valência do cátion de compensação e w é o número de moléculas de água por cela unitária. Tanto os cátions de compensação quanto as moléculas de água ocupam os espaços vazios no interior da estrutura porosa e possuem grande liberdade de movimento, permitindo troca iônica e desidratação (reversível, em alguns casos). Esta rede porosa é também responsável pela elevada área específica interna das zeólitas (FLANIGEN, 2001).

A estrutura cristalina das zeólitas, formada por uma rede de poros e/ou cavidades com dimensão uniforme, permite a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos, sendo esta limitada pelo diâmetro de seus poros. Considerando-se que a abertura dos poros e cavidades das zeólitas possui dimensões comparáveis com as de moléculas orgânicas com tamanhos variando de 3 a 10 Å, elas pertencem também à classe das peneiras moleculares, que inclui assim não apenas as zeólitas, mas também outros materiais com distribuição uniforme de tamanho de poros.

Esta característica da estrutura porosa das zeólitas faz com que estes materiais apresentem um tipo especial de seletividade, denominada seletividade de forma ou seletividade geométrica, que é a base de numerosos processos industriais de refino e petroquímica catalisados por zeólitas, por favorecer a formação do produto de interesse, evitando reações paralelas indesejadas. Os três principais tipos de seletividade de forma das zeólitas são **seletividade aos reagentes**, observada quando há a impossibilidade de certas

moléculas reagentes penetrarem nos poros por apresentarem diâmetro cinético superior à abertura destes, **seletividade aos produtos**, associada ao fato de certas moléculas de produtos formados no interior da estrutura porosa serem muito volumosas (ou possuírem coeficientes de difusão muito baixos em relação às outras) para se difundir até o exterior dos poros e serem observados como produtos, e **seletividade de forma ao estado de transição**, que é observada quando certas reações deixam de acontecer pelo fato de seus estados intermediários de transição requererem mais espaço do que o disponível no interior dos poros e cavidades (GUISNET, 2004)

As peneiras moleculares microporosas podem ser classificadas em função do seu diâmetro de poros (Tabela 1), que fornece informações sobre sua estrutura, indispensáveis para muitas aplicações (POLATO, 2000).

Tabela 1: Classificação das zeólitas de acordo com o diâmetro de poros.

Poros da Peneira	Nº de átomos de oxigênio na abertura do poro	Dimensão do poro (Å)
Extragrande	>12	$d > 9$
Grande	12	$6 < d < 9$
Médio	10	$4,5 < d < 6$
Pequeno	8	$3 < d < 4,5$

Fonte: POLATO, 2000.

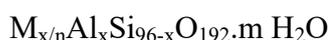
Uma outra classificação é baseada no arranjo dos canais e cavidades da zeólita desidratada, que vai influenciar diretamente o modo de circulação das moléculas dentro da estrutura porosa. Têm-se, assim, três tipos de estruturas zeolíticas:

- Unidimensional, formada por canais que não se interceptam;
- Bidimensional, formada por dois sistemas de canais que se interceptam em duas direções;
- Tridimensional, formada por canais que se interceptam em três direções.

Vale ressaltar que para que uma zeólita seja empregada em um processo de interesse, seja ele catalítico ou não, pode ser necessário ajustar suas propriedades físicas e químicas (acidez, porosidade, estabilidade, etc) de modo a torná-la mais eficiente. Esse ajuste pode ser feito através de tratamentos pós-síntese diversos como desaluminização, dessilicação, troca iônica, dentre outros.

1.1.3 A zeólita ZSM-5

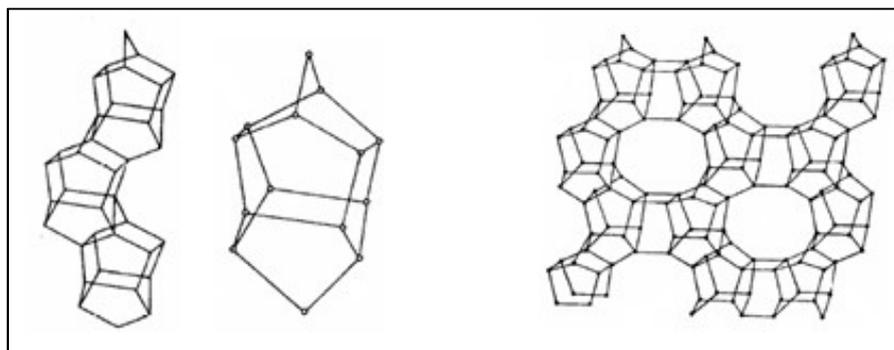
A zeólita ZSM-5 é o membro mais importante da família pentasil e é um zeólita sintética que possui alto teor de silício ($\text{Si}/\text{Al} > 15$). Seu nome faz referência à empresa inventora, Mobil Oil Corporation, sendo ZSM as iniciais de Zeolite Secony Mobil e 5, o valor correspondente ao diâmetro de seus poros em Angstroms. Esta zeólita apresenta grande aplicação nas indústrias do petróleo, petroquímica e química fina, em função de sua alta resistência térmica e hidrotérmica e das suas propriedades ácidas e texturais. É uma zeólita de poros médios, com estrutura ortorrômbica (parâmetros de cela $a = 20,07\text{\AA}$, $b = 19,92\text{\AA}$ e $c = 13,42\text{\AA}$) e cela unitária contendo 96 átomos T, onde T pode ser Si ou Al (BAERLOCHER *et al.*, 2001). A fórmula de sua cela unitária pode ser definida por:



onde M é um cátion de valência n e $0 \leq x \leq 6$.

A estrutura cristalina da zeólita ZSM-5 é classificada pela IZA (International Zeolite Association) como MFI e resulta da união de anéis de cinco tetraedros. A associação dessas unidades conduz a cadeias que combinadas produzem lâminas que se interligam entre si. A combinação dessas lâminas forma a estrutura tridimensional da zeólita, apresentada na Figura 2.

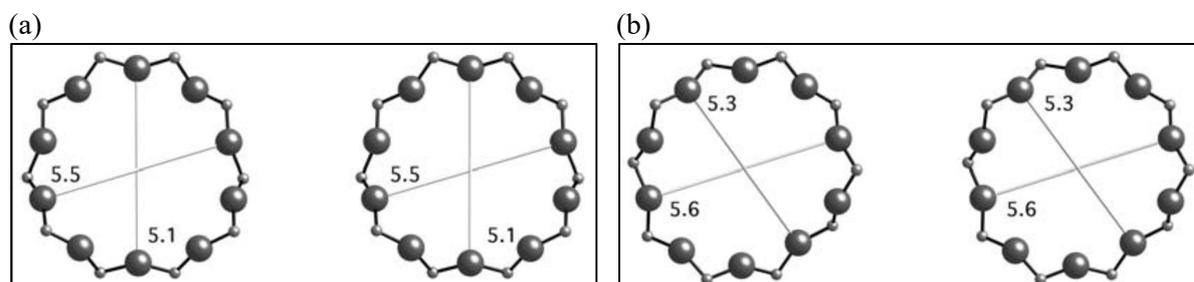
Figura 2. Unidades de construção da estrutura da zeólita HZSM-5.



Fonte: Gianetto (1990).

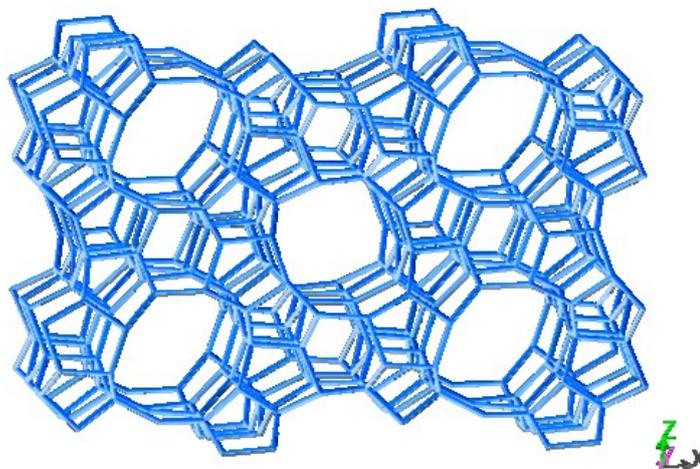
A zeólita HZSM-5 possui um sistema de canais tridimensional constituído por dois tipos de canais elípticos: os retilíneos são formados por anéis de 10 membros, com abertura de $5,6 \times 5,3 \text{ \AA}$, e os canais sinuosos são também formados por anéis de 10 membros, porém com abertura de $5,5 \times 5,1 \text{ \AA}$, que interligam os primeiros. Não possui cavidades, embora as interconexões entre os canais resultem em espaços livres com cerca de 9 \AA de diâmetro (Figuras 3 e 4).

Figura 3. Estrutura da HZSM-5. (a) Abertura de poros formados por anéis de 10 membros vista na direção do plano [100]; (b) Abertura de poros formados por anéis de 10 membros vista na direção do plano [010].



Fonte: Baerlocher *et al.* (2001).

Figura 4. Esquema da estrutura tridimensional de zeólitas MFI - ZSM-5.



Fonte: www.iza-structure.org

1.1.4 Zeólitas Hierárquicas

Recentemente, foi introduzido um novo conceito entre os pesquisadores baseado no desenvolvimento de materiais zeolíticos com um sistema bimodal de poros, denominadas de zeólitas hierarquizadas. Esta classificação de zeólitas refere-se a aluminossilicatos que apresentam em sua estrutura além da microporosidade intrínseca, uma porosidade secundária, normalmente na faixa de mesoporos. Essa característica agrega um potencial para aumentar a acessibilidade de reagentes de grande tamanho molecular aos centros ativos e, conseqüentemente, sua eficiência, minimizando as limitações por difusão das moléculas nos microporos (SIMONE *et. al*, 2016; BU *et. al*, 2018).

Neste sentido, o emprego de uma zeólita com um sistema bimodal de poros (zeólitas hierárquicas) poderia contribuir de forma a aumentar a seletividade a produtos aromáticos, por exemplo, por apresentarem atividade catalítica superior comparada com as zeólitas convencionais, já que mantêm as características catalíticas das zeólitas microporosas com a melhora na acessibilidade e no transporte de massa devido à presença dos mesoporos.

Embora muitos materiais zeolíticos hierarquicamente estruturados tenham sido desenvolvidos com sucesso, alcançar uma estrutura porosa ideal é um grande desafio. Para fazer pleno uso de um sistema hierárquico durante uma reação catalítica é vital que a conectividade entre os diversos tamanhos de poros seja maximizada (CHEN *et al.*, 2018).

Existem duas abordagens distintas para o preparo destes materiais:

1. *Top-down approach* que propõe a criação da mesoporosidade no material (normalmente comercial) através da remoção controlada de átomos de Si ou Al da estrutura cristalina por meio de modificações pós-síntese, que podem ser realizadas através de um tratamento ácido, promovendo a extração de átomos de Al, ou por um tratamento alcalino, promovendo a dessilicação.

2. *Bottom-up approach* que promove a criação de micro e mesoporos simultaneamente, a partir da modificação do protocolo de síntese, utilizando dois agentes estruturantes diferentes, incorporando um template adicional, normalmente sólido, que possua tamanho de cristal na mesma ordem de grandeza do tamanho do poro que pretende-se formar na estrutura da zeólita. Após sua incorporação no interior dos cristais, realiza-se um tratamento térmico objetivando a remoção de ambos os direcionadores de estrutura (micro e mesoporosos).

1.1.4.1 Geração de mesoporos por dessilicação

A dessilicação é um método no qual teoricamente ocorre a extração seletiva de átomos de silício presentes na estrutura, preservando os de alumínio, assim como as propriedades ácidas do material. É um preparo do tipo *top-down* que ocorre por meio de tratamento alcalino, através da hidrólise das ligações Si – O em presença dos íons OH⁻, e tem sido estudada como uma abordagem efetiva para a criação de mesoporosidade em diversas zeólitas, tendo as do tipo MFI apresentado resultados mais promissores (GROEN *et al.*, 2004).

Desta forma, devido à sua simplicidade experimental e eficiência na obtenção de zeólitas com sistema de poros bimodal, a formação de mesoporos via tratamento alcalino é um método de extração de átomos de silício bastante atrativo (VERBOEKEND *et al.*, 2011)

A influência de alguns fatores como tempo, temperatura, concentração de base e razão Si/Al da zeólita original foi investigada na dessilicação para a formação de mesoporos na estrutura, por diversos autores.

Ogura *et al.* (2001) analisaram a utilização de diferentes concentrações de NaOH (0,05; 0,1 e 0,2 mol L⁻¹) e tempos de tratamento alcalino (5, 30, 90, 120 e 300 min), realizado a 65°C, e seus efeitos na estrutura e nas características físico-químicas de uma zeólita ZSM-5 com SAR 39,4. Os autores relataram a existência de uma proporcionalidade entre o tempo de tratamento e o volume de mesoporos formados, bem como o colapso da estrutura para o tempo de tratamento mais alto para concentrações maiores (~ 300 min; 0,2 mol L⁻¹).

Na realização da dessilicação com solução de NaOH 0,05 mol L⁻¹, foi observado que os valores de SAR das amostras tratadas por até 120 min permaneceram próximos, sendo observada uma variação mais significativa no caso da amostra tratada por 300 min, concluindo que o tratamento promoveu uma extração seletiva dos átomos de silício, não alterando de forma significativa a composição da estrutura, comprovada pela análise de DRX. As análises texturais das amostras evidenciaram um aumento do volume de mesoporos e diminuição do volume de microporos diretamente proporcional à concentração de solução de NaOH.

A variação da temperatura e a influência da SAR das zeólitas originais na dessilicação foram investigadas por Groen *et. al* (2004) ao submeterem zeólitas ZSM-5 com diferentes valores de razão Si/Al (17 a 1038) ao tratamento alcalino com solução de NaOH 0,2 mol L⁻¹, a diferentes temperaturas (65 e 85 °C), por 30 min. Foi observado que, a eficiência na remoção do silício dependeu da razão Si/Al da amostra original. Para zeólitas com baixa quantidade de silício (Si/Al < 25), foi verificada maior dificuldade na remoção dos átomos de silício visto que maiores concentrações de alumínio na estrutura prejudicam a extração, acarretando em uma formação limitada de mesoporos.

Já para as amostras com razão Si/Al superior a 50, os resultados mostraram uma dissolução de Si excessiva o que resultou em uma formação de poros maiores (macroporos). A análise dos volumes de mesoporos dos materiais dessilicados confirmou a existência de

uma faixa ótima para a realização do processo no caso da ZSM-5 ($25 < \text{Si}/\text{Al} < 50$). Amostras com razão molar Si/Al superior a 50 mostraram uma mesoporosidade inferior. Além disso é observada a maior eficiência do processo de dessilicação em temperaturas mais altas, visto que o volume de mesoporos obtidos nas amostras foi superior para tratamentos realizados a 85°C.

No mesmo trabalho os autores também investigaram a influência do tempo de tratamento alcalino sobre as características físicas dos catalisadores. Um maior tempo de tratamento proporcionou um aumento na área e volume de mesoporos, obtendo-se um valor ótimo em 30 minutos; visto que para tempos maiores houve um decréscimo na área de mesoporos.

Estudos mais recentes foram realizados por Alves et al, 2012, avaliando a geração de mesoporos em zeólitas ZSM-5 utilizando NaOH 0,2 M, temperatura de 85°C e tempo de dessilicação de 2 h. A investigação dos efeitos do tratamento básico sobre as propriedades físico-químicas indica que tanto as propriedades texturais quanto a acidez foram significativamente alteradas, sendo observado o aumento da mesoporosidade dos catalisadores submetidos ao tratamento alcalino, acompanhada da redução do volume de microporos; assim como a preservação da estrutura cristalina dos sólidos e redução da densidade total dos sítios ácidos como consequência do tratamento.

A formação de mesoporos por dessilicalização pode ser explicada tanto pela dissolução direcionada de Si, pela presença de Al na rede (razão Si/Al da rede da zeólita precursora) quanto pela dissolução seletiva ao longo das bordas, interfaces e defeitos presentes em cada partícula. De acordo com Svelle *et al.* 2011, o tratamento alcalino causa a dissolução da rede da zeólita, assim como a reorganização das posições dos vértices dos tetraedros, apresentando algumas consequências como: um aumento na concentração de silanóis isolados; diminuição das regiões com defeitos associadas aos ninhos de hidroxilas internos; redução na densidade dos sítios ácidos fortes de Brønsted e aumento na concentração de sítios ácidos fracos. A dessilicalização influencia fortemente a concentração e distribuição das hidroxilas da superfície associadas a vários tipos de grupamento silanol, ao Al fora da rede e aos sítios de Brønsted.

1.1.4.2 Geração de mesoporos por síntese direta -

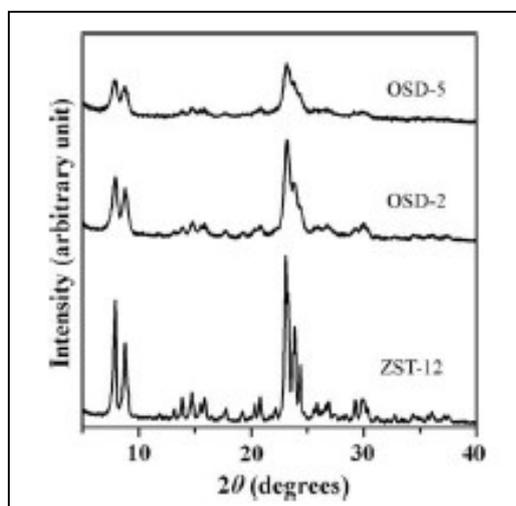
A síntese hidrotérmica de zeólitas é feita a partir de um gel de síntese aquoso, obtido através da combinação de fontes dos elementos estruturais (Si e Al), do agente alcalinizante do meio, que geralmente é também a fonte de cátions de compensação, e de direcionador(es) de estrutura. Como possíveis fontes de alumínio, pode-se utilizar diversos compostos como sulfato, nitrato, cloreto e hidróxido desse metal. Já para a participação do silício na síntese, são relatados o uso de tetraetilortossilicato (TEOS), silicato de sódio, sílica coloidal, dentre outros. Algumas variáveis físicas, como temperatura, envelhecimento, necessidade ou não de agitação e tempo de cristalização agem diretamente na formação da estrutura.

Com a finalidade de induzir a cristalização e obtenção de uma maior estabilidade estrutural, direcionadores de estrutura são utilizados na síntese. Dentre todos os possíveis direcionadores, as moléculas orgânicas são mais vantajosas por ser necessária apenas a calcinação do sólido para sua remoção da estrutura. A cristalização do gel ocorre em autoclaves, com temperaturas entre 100 e 200 °C, sob pressão autógena, por períodos variados. Após a obtenção do sólido, o material deve ser calcinado entre 500 e 600 °C para eliminação dos direcionadores estruturais presentes no interior da estrutura porosa.

Zeólitas com estrutura hierárquica micro/mesoporosa obtida por síntese direta utilizando organossilanos como direcionadores de mesoporos, apresentaram uma alta atividade catalítica em reações envolvendo, como reagentes, moléculas volumosas que sofriam sérias restrições para acessar os microporos, podendo ser utilizadas para alterar a distribuição de produtos das reações.

Kim *et al.* (2010) estudaram a síntese direta de zeólitas do tipo MFI, utilizando um organossilano como direcionador mesoporoso, com composição molar do gel de síntese igual a 40 Na₂O: 100SiO₂: 2,5 Al₂O₃: 10TPABr: 26H₂SO₄: n TPHAC: 9000 H₂O, (n=2 e n=5, obtendo sólidos com uma razão Si/Al de 13,7 e 13,0, respectivamente. A estrutura do catalisador tipo MFI foi confirmada por análise de difratometria de raios X, sendo observada uma diminuição na intensidade dos picos característicos de zeólitas MFI (2θ entre 5–10° e 20–30°), quando comparados com uma zeólita ZSM-5 comercial (ZST-12 ; Si/Al = 12), indicando uma diminuição de cristalinidade da estrutura, conforme a Figura 5.

Figura 5. Comparativo do perfil das zeólitas sintetizadas OSD-2 e OSD-5 com uma zeólita comercial do tipo MFI.



Fonte: Kim *et. al.*, 2010.

A partir da análise textural, Tabela 2, foi observado valores de área superficial entre 400 e 550 m² g⁻¹ e um volume de mesoporos de 0,31 e 0,32 cm³ g⁻¹ para as amostras HZSD-n, enquanto a análise das isotermas foi constatada a isoterma do tipo I, correspondente às estruturas microporosas predominantes, para a mostra ZST-12, e isotermas do tipo IV para as amostras HZSD-n. Além disso, na avaliação da acidez dos catalisadores por TPD de NH₃ até 650°C, constatou-se uma formação 25% menor de sítios ácidos nos catalisadores HZSD-n, quando comparado com a amostra de referência (ZST-12).

As zeólitas sintetizadas foram avaliadas na reação de transformação de metanol em hidrocarbonetos, na temperatura de 400 °C e WHSV = 7,5 h⁻¹ tendo sido observada uma seletividade entre 30 e 40 % para compostos aromáticos.

Tabela 2: Dados de caracterização de amostras sintetizadas do tipo MFI.

Amostra	Si/Al	S _{BET} (m ² /g)	D _{BJH} (nm)	V _{meso} (cm ³ /g)
HZSD-2	13,7	444	4,3	0,31
HZSD-5	13,0	524	3,9	0,32

Fonte: Adaptado de Kim *et al.*, 2010.

A síntese direta de catalisadores hierárquicos do tipo MFI foi realizada também utilizando o cloreto de dimetiloctadecil[3-(trimetoxisilil) propil] amônio (TPOAC) como direcionador mesoporoso, visando a obtenção de um gel de síntese com composição molar $\text{NaO}/\text{AlO}_2/\text{TPABr}/\text{TPOAC}/\text{Si}/\text{H}_2\text{O} = 11/1/5,3/0,9/20/3750$, variando temperatura e tempo de cristalização. (KOEKKOEK *et al.* 2011).

Todas as amostras apresentaram um valor de razão molar Si/Al de aproximadamente 30 e foi observado que o aumento da cristalinidade relativa das amostras conforme aumento de tempo de cristalização. A análise textural das amostras preparadas a baixos tempos de cristalização evidenciou a presença de isoterma do tipo I sem histerese, a um baixo volume de mesoporos na estrutura. Com o aumento do tempo de contato as amostras passaram a apresentar uma isoterma do tipo IV com histerese H4, indicando que o material apresenta microporos e mesoporos em sua estrutura. Quanto ao teor de sítios ácidos das amostras, o autor sugere que a síntese de zeólitas hierárquicas utilizando o organossilano TPOAC como direcionador de mesoporos não é apropriada para a formação de alta densidade de sítios.

1.2 Biomassa

O uso de fontes de energia de origem fóssil e o conseqüente lançamento na atmosfera de gases como CO, CO₂, NO_x, SO₂ e de materiais particulados, através da queima de combustíveis tem causado mudanças climáticas consideráveis. A instabilidade nos preços e no fornecimento do petróleo aliada à contribuição dos combustíveis dele derivados às mudanças climáticas, tem aumentado consideravelmente a demanda mundial por fontes de energia limpa como as energias solar, eólica e a derivada de biomassa.

A biomassa é uma das fontes para produção de energia com maior potencial de crescimento nos próximos anos. É uma fonte primária de energia, não fóssil, formada por matéria orgânica de origem animal ou vegetal, contendo energia armazenada sob a forma de energia química. Para fins energéticos pode ser classificada, em relação à sua origem, nas

categorias de *biomassa energética florestal*, seus produtos e subprodutos ou resíduos; *biomassa energética da agropecuária*, associada a culturas agroenergéticas e os resíduos e subprodutos das atividades agrícolas, agroindustriais e da produção animal; e *rejeitos urbanos* (Balanço Energético Nacional, 2017). Tanto no mercado internacional quanto no interno, ela é considerada uma das principais alternativas para a diversificação da matriz energética e a consequente redução da dependência dos combustíveis fósseis, sendo possível a obtenção de energia elétrica e biocombustíveis, como o biodiesel e o etanol, produtos químicos e energia, em substituição a derivados de petróleo.

Segundo dados do Ministério de Minas e Energia, a biomassa é a segunda fonte mais importante de geração de energia no Brasil. Na Oferta Interna de Energia Elétrica (OIEE) a biomassa alcançou, em 2016, 8,8 % de participação, superando os 8,1 % do gás natural, sendo que 67 % do total de energia gerada pela biomassa são oriundos do bagaço e da palha da cana de açúcar. Além disso, neste mesmo ano, foi observado um aumento da participação das fontes renováveis na Oferta Interna de Energia Elétrica para 82,7 % (em 2015, o valor deste indicador foi 75,5 %).

Esses dados demonstram a importância econômica e ambiental da biomassa como fonte renovável de energia. Sendo assim, além da produção direta de energia, existe um crescente interesse no desenvolvimento de tecnologias para a conversão da biomassa em bio-óleo, biogás e em produtos químicos de valor agregado (CAPRARIIS et al., 2017).

1.2.1 Moléculas plataforma derivadas de biomassa

1.2.1.1 Glicerol

O glicerol é um triálcool cujo nome oficial (IUPAC) é 1,2,3-propanotriol. Normalmente encontrado como triglicerídeo combinado com ácidos graxos, como os ácidos oléico, palmirico e esteárico, foi descoberto, em 1783, pelo químico sueco Carl Wilhelm Scheele ao tratar óleos naturais com materiais alcalinos, porém, na época, a descoberta desta substância não gerou grande impacto na área científica ou industrial. Em 1866, a substância foi utilizada pela primeira vez no âmbito industrial na produção de trinitrato de glicerol, que é utilizado como um dos reagentes na fabricação de dinamite e, a partir do final do século XIX, a produção de glicerol aumentou continuamente (BEHR, 2007; SILVA, 2010).

Comercialmente, é conhecido como glicerina, produto que apresenta quantidades maiores ou iguais a 95 % de glicerol. Diversos tipos de glicerina são encontrados comercialmente, diferindo no conteúdo de glicerol e em outras características como cor, odor e traços de impurezas. O glicerol na forma bruta é um líquido viscoso, de cor escura, contendo de 20 a 30 % de impurezas. Já na sua forma pura, o glicerol não apresenta coloração.

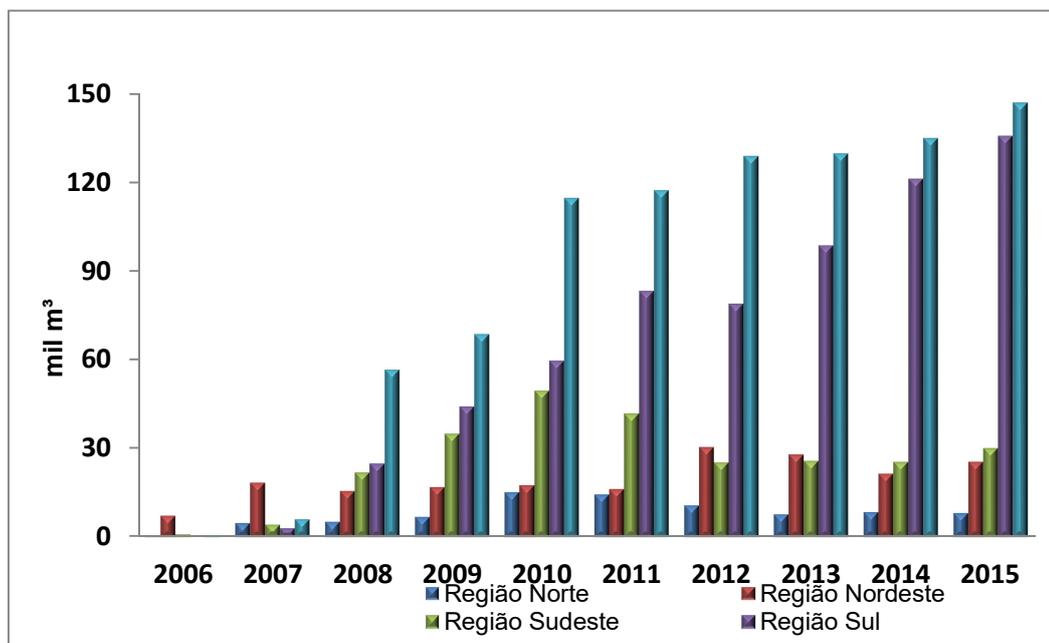
O glicerol pode ser produzido por rotas fermentativas ou químicas, sendo que estas últimas empregam matérias primas de origem natural ou sintética. As rotas químicas envolvendo matérias primas naturais incluem a saponificação de ácidos graxos com hidróxidos de sódio ou potássio e a transesterificação de óleos e gorduras com álcoois de cadeia curta. Já a rota química para a produção sintética do glicerol se dá a partir do cloreto de alila, via epiclorigrina, e encontra-se em declínio devido ao excesso de produção via química através do processamento de óleos e gorduras. Já as rotas fermentativas envolvem a fermentação de açúcares (glicose ou frutose), tanto diretamente quanto como um subproduto da conversão da lignocelulose em etanol (VEIGA, 2016)

Devido às suas propriedades físico-químicas como não toxicidade, ausência de cor e odor, o glicerol pode ser utilizado em uma grande variedade de aplicações industriais como aditivos para as indústrias de alimentos, cosméticos, química e farmacêutica (ARRUDA *et al.*, 2006; BEATRIZ *et al.*, 2011).

Nos últimos anos, a oferta de glicerol no mercado vem aumentando de modo significativo, como ilustrado na Figura 6. Este aumento encontra-se associado aos programas governamentais (Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel – PNPB, implantado em 2004) voltados para a implementação de forma técnica, econômica e sustentável da produção e uso do biodiesel. A rota convencional de produção de biodiesel consiste na

transesterificação de óleos vegetais com metanol ou etanol utilizando catalisadores homogêneos alcalinos (NaOH ou KOH), com geração de glicerol como coproduto.

Figura 6. Glicerina gerada na produção de biodiesel (B100), segundo grandes regiões – 2006-2015.



Fonte: ANP/SPD (2015)

Assim, como consequência dessas medidas governamentais, o aumento na produção deste biocombustível trouxe uma crescente oferta de glicerol. Como forma de agregar valor a este glicerol ofertado em quantidades crescentes no mercado e assim tornar a produção de biodiesel mais competitiva, é necessária a busca por novas alternativas para o uso dessa substância. Além das diversas aplicações industriais já citadas, o glicerol pode ser considerado uma fonte de matéria-prima para outros produtos de alto valor agregado como aditivos para combustíveis, ácidos orgânicos, antibióticos e analgésicos (UMPIERRE, A., MACHADO, F. 2013). Um outro ponto importante a ser destacado é que o volume excedente de glicerol produzido poderá limitar a sua estocagem a longo prazo. De modo que a sua valorização a partir da conversão em produtos com maior valor agregado contribuirá também para a prevenção de futuros problemas ambientais provenientes da acumulação de glicerol.

A conversão do glicerol em produtos de valor agregado tem sido investigada através de diversos processos catalíticos como oxidação, desidratação, carbonilação, esterificação e

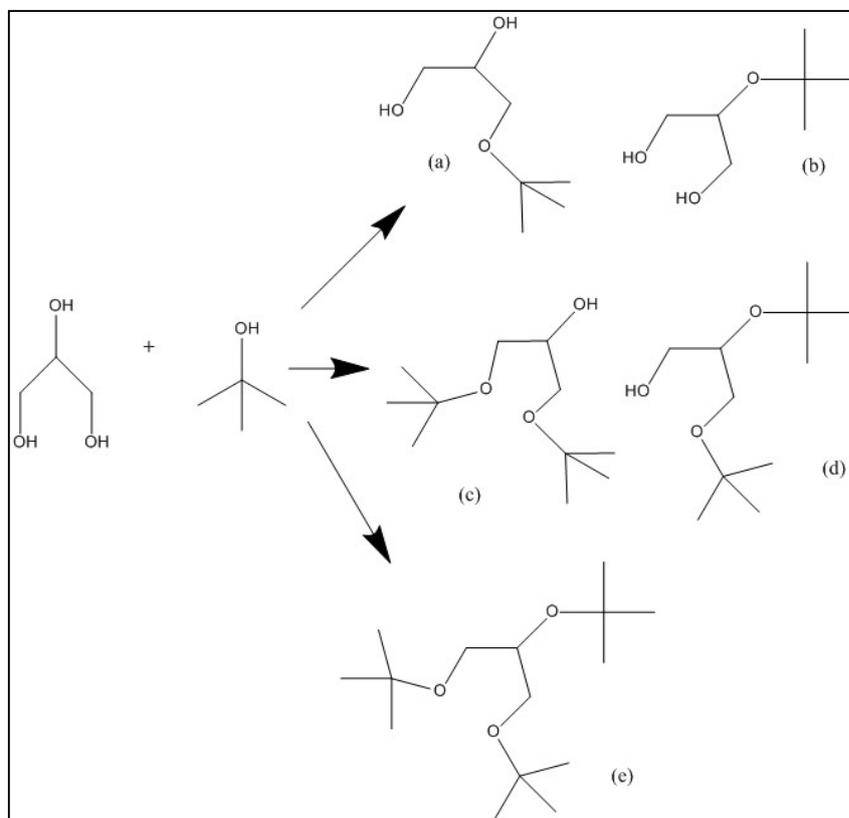
eterificação. A eterificação é um promissor processo para o uso do glicerol, pois produz compostos de menores polaridade e viscosidade e maior volatilidade e afinidade com hidrocarbonetos. Por conta disso, os éteres do glicerol têm inúmeras aplicações, sobretudo como aditivos para combustíveis e solventes permitindo que ele seja utilizado na produção de oxigenados para combustíveis como o diesel, biodiesel e suas misturas, atuando como aditivo e melhorando suas propriedades. A eterificação ocorre a partir da reação do glicerol com olefinas, como o isobuteno, ou álcoois, como o etanol e o *tert*-butanol, em presença de um catalisador sólido ácido.

As aplicações dos produtos formados na reação dependem do álcool utilizado na eterificação do glicerol. Para reações de eterificação na presença de álcoois de cadeia curta, como o etanol ou *tert*-butanol, por exemplo, os éteres obtidos podem ser utilizados como aditivos de combustíveis, surfactantes, precursores de compostos usados como cocombustíveis para a fração diesel. Na eterificação em presença de álcoois de cadeia longa, os éteres derivados são substâncias químicas com alto valor agregado, uma vez que, apresentam um amplo espectro de atividades biológicas, sendo utilizados na química fina, além de poderem atuar como surfactantes ou solventes. (VEIGA, 2016)

Por ser favorecida por catalisadores ácidos, e devido à questões ambientais e operacionais, os catalisadores heterogêneos são amplamente utilizados na reação de eterificação, como é o caso das zeólitas. Com tantas possíveis aplicações, a reação de eterificação utilizando zeólitas como catalisadores é uma boa alternativa para a transformação de glicóis, podendo ser utilizada no reaproveitamento do glicerol excedente, oriundo dos processos de produção de biodiesel.

São relatados na literatura diversos estudos sobre a reação de eterificação do glicerol empregando-se o isobuteno ou o álcool *tert*-butilico. Quando utilizado o álcool como agente eterificante, a reação pode vir a produzir éteres mono, di e trissubstituídos. Dependendo da qualidade do processo, é possível a formação de 5 isômeros, como mostrado na Figura 7: Dois éteres monosubstituídos (3-*tert*-butoxi-1,2-propanodiol e 2-*tert*-butoxi-1,3-propanodiol) dois éteres dissusstituídos (1,3-di-*tert*-butoxi-2-propanol e 2,3-di-*tert*-butoxi-1-propanol) e um éter trissusstituído (1,2,3-tri-*tert*-butoxi-propano) (KLEPÁČOVÁ *et al.*, 2005; KLEPÁČOVÁ *et al.*, 2006; VISWANADHAM *et al.*, 2013).

Figura 7. Estruturas dos produtos da eterificação do glicerol. (a) 3-terc-butoxi-1,2-propanodiol; (b) 2-terc-butoxi-1,3-propanodiol; (c) 1,3-di-terc-butoxi-2-propanol; (d) e 2,3-di-terc-butoxi-1-propanol; (e) 1,2,3-tri-terc-butoxi-propano.



Fonte: O autor, 2019.

Os éteres di e trissubstituídos podem ser utilizados como potenciais redutores da emissão de materiais particulados e monóxido de carbono a partir da combustão incompleta de combustíveis, enquanto o éter monossubstituído do glicerol apresenta baixa solubilidade em diesel. A partir dessas características dos produtos formados, é necessário que a eterificação do glicerol seja direcionada para o máximo de formação de éteres di e tri substituídos (KLEPÁČOVÁ *et al.*, 2005).

Diversos catalisadores ácidos já foram testados nessa reação, destacando-se as resinas Amberlyst, o ácido *p*-toluenossulfônico, zeólitas, principalmente a HY e a H-Beta, e sílicas mesoporosas funcionalizadas com grupamentos ácido-sulfônicos (KARINEN e KRAUSE, 2006; KLEPÁČOVÁ *et al.*, 2005; KLEPÁČOVÁ *et al.*, 2006; KLEPÁČOVÁ *et al.*, 2007; VISWANADHAM *et al.*, 2013).

A eterificação do glicerol com o álcool *tert*-butílico foi realizada na presença de zeólitas (HY, H-Beta, MOR, USY) nas condições experimentais: Temperaturas = 60, 90 ou 180 °C; razões molares *tert*-butanol/glicerol = 3:1, 4:1 e 6:1 e tempos de reação = 4, 5, 8, 12 ou 24 h. Para esses experimentos, os melhores resultados foram alcançados utilizando zeólitas USY e H-Beta como catalisadores, na temperatura de 90 °C, razão molar *tert*-butanol/glicerol = 4:1 e tempo de reação = 4 h., alcançando-se a conversão total do glicerol. Porém, ao comparar o desempenho do álcool *tert*-butílico com o do isobuteno, dependendo da condição empregada, o primeiro levou a conversões e seletividades inferiores, pois a água formada na reação com o *tert*-butanol desativava o catalisador. Além disso, a presença da água também influencia na reversibilidade das reações de hidrólise dos produtos di- e trissubstituídos (KLEPÁČOVÁ *et al.*, 2007; VISWANADHAM *et al.*, 2013).

A eterificação do glicerol com álcool *tert*-butílico foi realizada por Veiga (2016) utilizando zeólitas ácidas do tipo HZSM-5, H-BETA e USY como catalisadores. Realizando testes catalíticos a uma temperatura de 90°C, com tempo de reação de 4 h, razão molar *tert*-butanol/glicerol = 4:1 e concentração de catalisador de 7,6 %. Para os catalisadores estudados, os melhores resultados (conversão de glicerol = 75%) foram obtidos ao empregar as zeólitas USY e H-Beta – razão molar Si/Al global variando entre 11,2 – 12,3. A zeólita HZSM-5, mesmo possuindo a maior densidade de sítios ácidos dentre os materiais estudados e índice de hidrofobicidade superior ao da USY, apresentou uma baixa conversão de glicerol (15 %) justificada, provavelmente, pela presença exclusiva de microporos na estrutura.

O uso de zeólitas hierárquicas do tipo MFI na catálise da eterificação do glicerol com o *tert*-butanol foi estudado por Simone *et al.* (2016) visando um maior rendimento do processo devido à presença de mesoporos nas estruturas dos sólidos. Os testes catalíticos foram conduzidos a 120°C, por 12 h, e razão molar *tert*-butanol/glicerol = 4:1. Os resultados obtidos apontaram uma maior atividade das estruturas hierárquicas quando comparadas com as tradicionais, chegando a obter uma conversão do glicerol de 83 %. Além disso, a presença de mesoporos nas estruturas favoreceu a produção de éteres mais pesados, aumentando a seletividade dos éteres di e trissubstituídos.

1.2.1.2 Etanol

Em função da necessidade de ampliação do modo sustentável e do uso de fontes renováveis de energia, o etanol apresenta um significativo potencial como alternativa nos setores de biocombustíveis e industrial, reduzindo os impactos ambientais associados aos combustíveis fósseis.

No Brasil, a produção de etanol é baseada na fermentação do melão da cana de açúcar, podendo também ser obtido a partir de outras matérias-primas como o milho e o trigo. Segundo a ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustíveis), o país foi pioneiro da utilização de etanol combustível em larga escala, desde o fim da década de 1970, e atualmente é um dos países que mais utilizam o produto, sendo o segundo maior produtor mundial deste álcool.

Sendo assim, a utilização do etanol em processos catalíticos para a obtenção de hidrocarbonetos, particularmente aqueles que são matérias-primas básicas para a indústria petroquímica (olefinas e aromáticos) vem sendo objeto de estudo das comunidades acadêmica, assim como da indústria, por conta da sua característica renovável.

O processo de conversão de etanol em olefinas (ETO) é baseado na desidratação catalítica do álcool formando eteno, seguida de reações sucessivas de oligomerização, aromatização, craqueamento e isomerização, para a formação de uma mistura de hidrocarbonetos com maior massa molar como olefinas, parafinas e BTX (RAMASAMY, 2014).

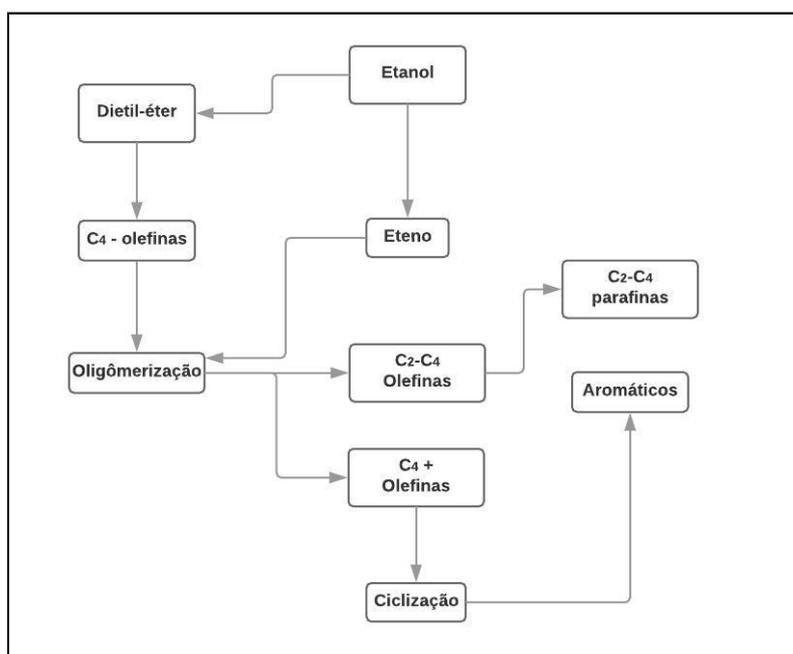
Os caminhos da reação dependem fortemente do catalisador utilizado, além de variáveis operacionais como pressão, velocidade espacial e temperatura. Um catalisador bastante estudado na conversão do etanol é a zeólita HZSM-5 que exibe características ácidas e texturais capazes de direcionar a transformação do etanol, não apenas para eteno como também para hidrocarbonetos na faixa de C3-C8.

Estudos reportados na literatura (INABA *et al.*, 2006; SONG *et al.*, 2009) sugerem que a seletividade da reação depende da concentração e da força dos sítios ácidos de Brønsted

no catalisador, indicando que o aumento na densidade de sítios ácidos devido a redução da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR) da zeólita, tenderia a favorecer a formação dos hidrocarbonetos aromáticos (BTX), enquanto que redução na densidade favoreceria à formação de eteno.

Viswanadham *et al.* (2012) propuseram que na reação de conversão do etanol, utilizando HZSM-5 como catalisador, a formação de aromáticos ocorre através de reações de ciclização das parafinas e olefinas formadas a partir da oligomerização do eteno gerado via desidratação do álcool, enquanto a formação de hidrocarbonetos leves ocorre a partir da desidratação inicial do etanol, seguida da dimerização e craqueamento do eteno, conforme apresentado na Figura 8.

Figura 8. Mecanismo da reação de formação de olefinas a partir do etanol.



Fonte: Adaptado de VISWANADHAM *et al.*, 2012.

Ingram e Lancashire (1995) estudaram a reação ETO catalisada por HZSM-5 em diferentes condições de temperatura, velocidade espacial e tempo de campanha. Analisando a formação de hidrocarbonetos na faixa de C1-C4, foi observado o favorecimento à formação de eteno a temperaturas inferiores a 300 °C. Para os testes realizados a temperaturas mais elevadas, observaram um aumento na formação de espécies C3. A partir desses resultados, os

autores sugeriram que o aumento da temperatura da reação proporcionaria uma maior oligomerização do eteno favorecendo a produção de olefinas maiores (C6), que sofreriam outros processos como o craqueamento, ciclização e aromatização.

Objetivando avaliar a influência da estrutura porosa dos catalisadores zeolíticos com diferentes razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR), assim como o efeito da densidade de sítios ácidos, Inaba *et al.* (2006) estudaram um grupo de zeólitas com diferentes características estruturais (HZSM-5 com SAR = 29 e SAR = 190, H-BETA com SAR = 27 e USY com SAR = 6,3) como catalisadores para a conversão do etanol a temperatura reacional de 400 °C e uma velocidade espacial de 0,1589 h⁻¹. Foi observado que a transformação de etanol em hidrocarbonetos catalisada pela zeólita HZSM-5 com baixo valor de SAR teve como principais produtos olefinas C3+ e compostos aromáticos, apresentando alta seletividade à formação dos mesmos, podendo este fato ser justificado pela densidade de sítios ácidos do catalisador. Segundo os autores, a conversão de etanol catalisada por diferentes zeólitas seria influenciada não só pela densidade de sítios ácidos, mas principalmente pelas diferenças existentes entre as suas estruturas porosas. Além disso, para a conversão de etanol em BTX, foi observado que catalisadores com grandes quantidades de sítios ácidos em sua estrutura, não necessariamente são seletivos para compostos aromáticos.

Mais recentemente, Tarach *et al.* (2016) estudaram a desidratação catalítica do etanol utilizando zeólitas HZSM-5 hierárquicas, sob uma faixa de temperatura de 100 a 300 °C e velocidade espacial de 1,1 h⁻¹. Foi observado o aumento da conversão do álcool etílico conforme o aumento da temperatura da reação, atingindo 100 % a partir de 280°C. Os catalisadores que apresentaram maior eficiência na conversão foram aqueles que apresentaram estruturas microporosas bem definidas e/ou uma acessibilidade de no mínimo 75 % de seus sítios ácidos, preservando o caráter microporoso. As zeólitas modificadas por tratamento alcalino e aquelas sintetizadas utilizando organossilanos como direcionadores, não atingiram a conversão de 100 % ou atingiram em temperaturas próximas de 300 °C e apresentaram uma seletividade ótima de até 80 % de eteno e inferior a 15% para propeno.

Ramasamy *et al.* (2014) também analisaram a conversão catalítica do etanol comparando o uso de zeólitas HZSM-5 hierárquicas (SAR = 20 e SAR = 70) e HZSM-5 comerciais (SAR = 20 e SAR = 70) como catalisadores a uma temperatura reacional de 360 °C e velocidade espacial de 7,9 h⁻¹. Para as condições avaliadas, quando comparados com

catalisadores HZSM-5 comerciais, os autores observaram que os catalisadores micro-mesoporosos mostraram-se mais estáveis e promoveram maior conversão do álcool, além de maior seletividade para aromáticos. Porém, estes catalisadores hierárquicos apresentaram uma maior formação de coque visto que o alto valor de área externa combinado com curtos caminhos de difusão dos poros pode ter corroborado para a deposição de coque na área externa (KIM, *et al.*, 2010) Além disso, testes catalíticos realizados com catalisadores hierárquicos com diferentes valores de Si/Al apresentaram valores similares para a conversão de etanol em aromáticos.

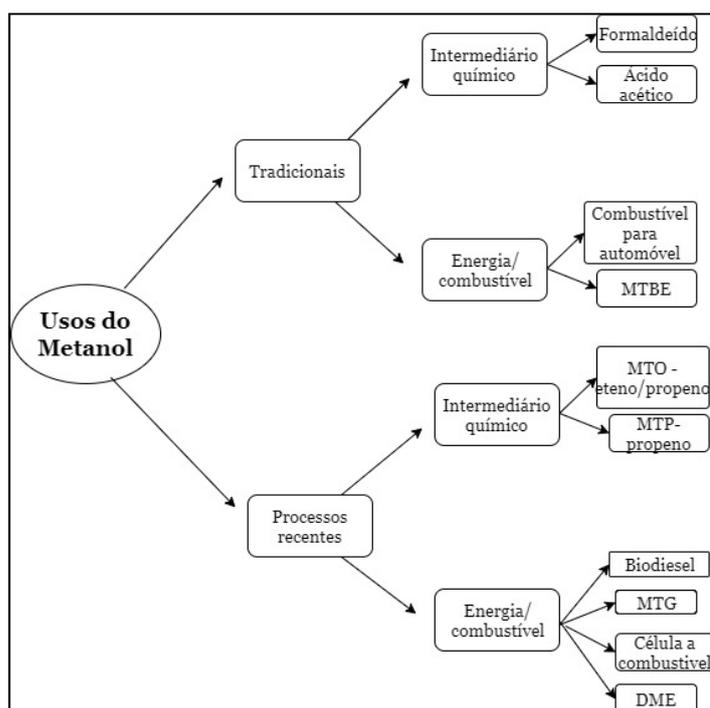
1.3 Metanol

Os processos de conversão de metanol em hidrocarbonetos desenvolveram-se a partir da década de 1970 em função graves crises de fornecimento de petróleo nesta década. Em 1976 foi desenvolvido por pesquisadores da Mobil Oil Corp. o processo denominado MTG (*methanol to gasoline*), para obtenção de gasolina de alta octanagem a partir do metanol, utilizando zeólita HZSM-5 como catalisador, o qual foi considerado uma das maiores descobertas desde o desenvolvimento do processo Fischer-Tropsch.

Os processos de conversão de metanol foram se desenvolvendo ao longo dos anos e, atualmente, dependendo do produto de interesse, o processo pode ser denominado de diferentes formas: MTG (*methanol to gasoline*), MTO (*methanol to olefins*), MTA (*methanol to aromatics*) e MTH (*methanol to hydrocarbons*), sendo a seletividade aos produtos formados determinada tanto pelo catalisador utilizado como pelas condições reacionais (ILIAS E BHAN, 2013). O esquema reacional do processo de conversão de metanol em hidrocarbonetos se baseia, primeiramente, na conversão do metanol em dimetiléter (DME) e, então, a mistura em equilíbrio composta de metanol, DME e água, é convertida em olefinas leves. Uma etapa final produz uma mistura de olefinas maiores, n/iso-parafinas, aromáticos e naftênicos (AGUAYO *et al.*, 2005).

A utilização do metanol em diferentes setores (geração de energia, combustíveis, matéria prima para as indústrias químicas e petroquímicas, por exemplo) se dá através de rotas tradicionais e recentes bem diversificadas, como pode ser visto na Figura 9.

Figura 9. Diferentes produtos originados a partir do metanol.



Fonte: O autor, 2019.

A reação de conversão do metanol se inicia pela desidratação do mesmo, formando dimetiléter, seguindo para a produção de etileno e propileno. A formação de DME a partir do metanol está diretamente relacionada com a presença de sítios ácidos fracos; enquanto que para a segunda etapa da reação são necessários sítios ácidos fortes. Olefinas mais pesadas, alcanos e aromáticos são normalmente produzidos como subprodutos na reação MTO. A conversão de metanol a aromáticos (MTA) ocorre através da conversão inicial do metanol em pequenas olefinas, transformando-se posteriormente em aromáticos, através de sua oligomerização, desidrogenação e ciclização e a seletividade desses produtos intermediários

está diretamente relacionada com as propriedades ácidas e estruturais do catalisador utilizado (ZHOU *et al.*, 2017).

Pelo fato de as reações envolvidas na transformação do metanol em hidrocarbonetos serem catalisadas por sítios ácidos, muitas pesquisas investigam o uso de peneiras moleculares com propriedades ácidas, como silicoaluminofosfatos e zeólitas, como catalisadores nessa reação (BJÖRGEN *et al.*, 2007; KOEMPEL E LIEBNER, 2007; DUBOIS *et al.* 2003). Porém, por estes materiais apresentarem poros e/ou cavidades com dimensões uniformes e tamanhos pequenos, a dimensão das moléculas que podem se difundir ou se formar no interior da estrutura porosa é limitada, influenciando de modo relevante a seletividade da reação (AGUAYO *et al.*, 2005).

Zeólitas com característica hierárquica de poros (micro-mesoporosas) exibem uma alta atividade catalítica em reações envolvendo moléculas maiores, como compostos aromáticos, que não conseguem adentrar com facilidade os microporos, apresentando uma mudança significativa na seletividade de produtos em reações catalisadas por sítios ácidos localizados no interior dos microporos. Essa mudança pode ser explicada pelo favorecimento à difusão através dos mesoporos. Além disso, outra característica importante atribuída ao caráter hierárquico da estrutura do material é o aumento significativo na estabilidade do catalisador. Estudos reportaram uma desativação mais lenta para catalisadores do tipo MFI com estrutura hierárquica, quando comparados com catalisadores do tipo MFI convencionais (CHOI *et al.*, 2006).

Para reações de conversão do metanol em compostos aromáticos (MTA), a estrutura de poros do catalisador, assim como a acidez do mesmo, são as duas principais propriedades a serem investigadas. Sítios ácidos fortes são considerados os sítios mais ativos para a conversão de olefinas em aromáticos; porém o decréscimo de sítios ácidos fortes na estrutura do catalisador diminui a formação de coque ao longo da reação, tornando-o mais estável. A mesoporosidade pode afetar a conversão e a formação de coque devido a redução das restrições à difusão das espécies envolvidas na reação (ZHOU *et al.*, 2017).

O estudo realizado por Svelle *et al.* 2011 mostrou que há uma tendência de redução na concentração dos sítios fortes de Brønsted com a geração de mesoporos em zeólitas via dessilicação e a formação concorrente de sítios ácidos mais fracos, como consequência do tratamento alcalino, gerando uma menor atividade catalítica das zeólitas mesoporosas na

conversão de metanol a hidrocarbonetos. No entanto, a dessilicalização levou também a uma melhora substancial na resistência à desativação.

Estudos recentes da aromatização do metanol a 450°C, utilizando $WHSV = 1,5 \text{ h}^{-1}$, comparando o uso de zeólitas hierárquica do tipo HZSM-5 obtidas por síntese utilizando organossilano (TEOS) como direcionador de mesoporos, HZSM-5 microporosa (também obtida via síntese) e HZSM-5 comercial mostraram uma conversão de metanol igual a 100 % para os 3 catalisadores avaliados, no tempo de reação de 7 h. Dentre as amostras estudadas, o catalisador com estrutura hierárquica ($SAR = 53$) proporcionou uma conversão em aromáticos (C_6+) equivalente a 28,6 %; enquanto os catalisadores comercial ($SAR = 48$) e microporoso ($SAR = 53$) apresentaram nessa mesma conversão, valores de 25,9 % e 26,6 %, respectivamente (XING *et al.* 2017)

Recentemente, Zhou *et al.* (2017) investigaram os efeitos da textura e da acidez de zeólitas ZSM-5 com valores de SAR entre 67 e 77 e diferentes níveis de mesoporosidade, na conversão de metanol a aromáticos (MTA). Para isso analisaram a estabilidade dos catalisadores, formação de coque e conversão em testes catalíticos em fluxo contínuo a 400 °C e $WHSV = 6 \text{ h}^{-1}$. Os catalisadores com mesoporos obtidos via tratamento alcalino apresentaram uma estabilidade (tempo de vida) maior que os não tratados, devido à sua área externa maior e menor bloqueio de poros por formação de coque. Os testes realizados com catalisadores obtidos por dessilicação mostraram uma conversão a propeno e aromáticos 3% e 4% superiores, respectivamente, quando comparados com a zeólita de partida.

O efeito da mesoporosidade de zeólitas hierárquicas do tipo MFI obtidas por síntese direta foi estudado na reação de conversão de MTH (reator de leito fixo, temperatura = 400 °C e $WHSV = 7,5 \text{ h}^{-1}$), por Kim *et al.*, 2010. Os autores realizaram os testes catalíticos com duas amostras de estrutura hierárquica sintetizados utilizando organossilano como direcionador de mesoporos (TPHAC) e uma amostra comercial para fins comparativos. O catalisador zeolítico comercial apresentou uma desativação mais rápida devido à formação de coque nos microporos da estrutura, quando comparado com os de estrutura hierárquica, tendo sido observada uma relação linear da mesoporosidade com a vida útil do catalisador. Os autores sugeriram que essa estabilidade dos catalisadores poderia ser aumentada, combinando os efeitos de uma estrutura mesoporosa com a razão Si/Al, em uma amostra com baixa quantidade de sítios ácidos fortes. Quanto à seletividade, o catalisador comercial apresentou

40% para aromáticos e 10% para olefinas, enquanto as amostras hierárquicas apresentaram uma 39% e 14% e a outra 34% e 18%, respectivamente.

Os resultados obtidos por Kim et al. 2010 divergem dos resultados de Zhou et al. 2017 quanto à seletividade dos produtos da reação porém são semelhantes quanto ao comportamento dos catalisadores quanto à estabilidade dos mesmos. Sendo assim pode-se sugerir que a presença de estrutura mesoporosa dos catalisadores apresentam uma relação linear com a estabilidade dos mesmos enquanto a seletividade dos produtos da reação não é influenciada exclusivamente pela presença de mesoporos; tendo que analisar outras características físico-químicas como quantidade de mesoporos, acidez e composição química dos catalisadores.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Zeólitas estudadas

Foram estudadas sete amostras de zeólitas do tipo MFI (ZSM-5). A primeira amostra, uma HZSM-5 obtida por tratamento térmico via aquecimento em mufla, de um precursor $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ fornecido pelo CENPES/PETROBRAS, com relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR) global 20, e que foi denominada HZNT. Outras quatro amostras foram obtidas por dessilicação desta primeira, via tratamento alcalino, variando o tempo de tratamento e mantendo as mesmas condições de temperatura (85 °C) e concentração de solução de NaOH (0,2 mol/L). Estas amostras foram denominadas HZTA30, HZTA60, HZTA90 e HZTA120, onde o número corresponde ao tempo, em minutos, de tratamento ao qual a amostra foi submetida. As outras duas amostras estudadas foram obtidas por síntese direta utilizando um o organossilano, o cloreto de dimetil-octadecil-[3-(trimetoxisilil)propil]amônio (TPOAC), como direcionador de mesoporos. A composição molar do gel de síntese foi: 40 Na_2O : 100 SiO_2 : 2,5 Al_2O_3 : 10 TPABr: 26 H_2SO_4 : n TPOAC: 9000 H_2O , onde $n = 2$ ou 5, indicando a

quantidade molar do direcionador de mesoporos. As amostras obtidas foram nomeadas HZSD-2 e HZSD-5.

2.2 Preparo dos catalisadores

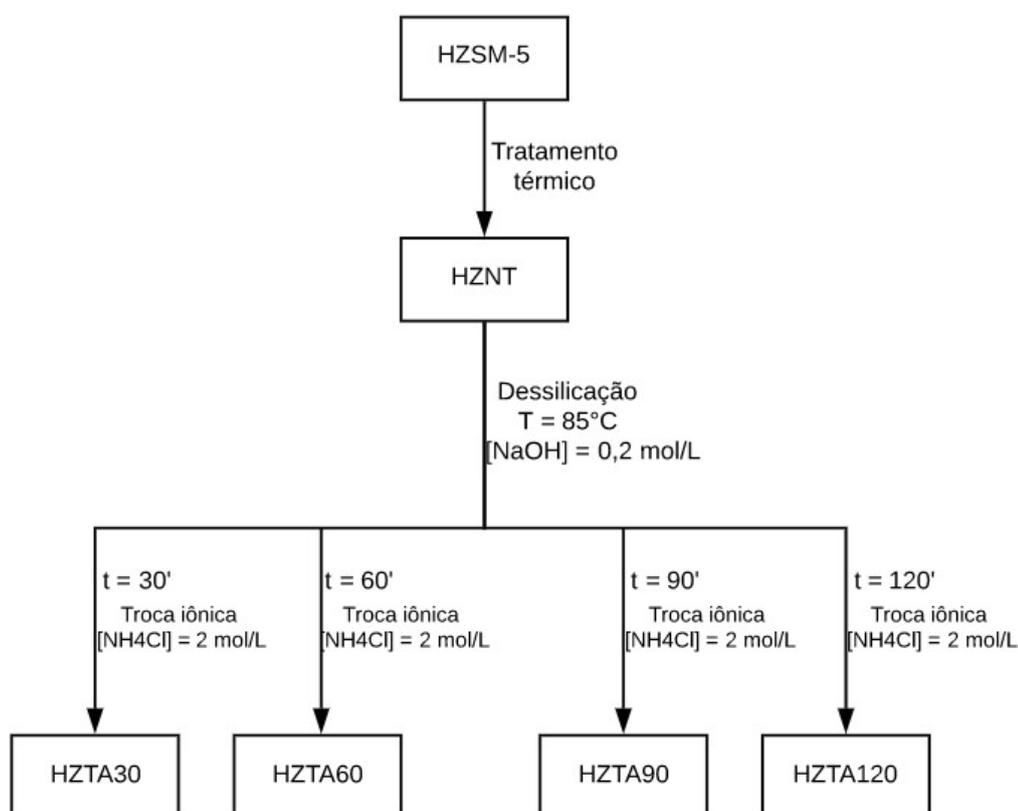
2.2.1 Dessilicação por tratamento alcalino

Visando a obtenção de uma distribuição bimodal de porosidade (micro-mesoporosa) na zeólita ZSM-5, utilizou-se um procedimento de dessilicação adaptado das metodologias utilizadas por Ogura *et al.* (2001) e Groen *et al.* (2004). Num procedimento típico, 5 g do precursor $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ foram suspensos em 300 mL de solução de NaOH $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ contidos em um balão de 3 vias (500 mL) com um condensador acoplado na abertura central (as laterais foram mantidas fechadas por rolhas de polietileno). O balão era mantido a $85 \text{ }^\circ\text{C}$, por meio de aquecimento em banho de óleo de silicone, sendo a suspensão em seu interior agitada magneticamente. Os tempos de tratamento utilizados foram: 30, 60, 90 e 120 min. Ao final do tratamento, o balão foi resfriado em banho de gelo até atingir a temperatura ambiente, visando interromper a reação. A zeólita tratada foi, então, separada do meio reacional por centrifugação e submetida a sucessivos ciclos de lavagem com água deionizada e centrifugação até pH neutro. A suspensão resultante da última lavagem foi filtrada a vácuo em membrana de $0,8 \text{ }\mu\text{m}$, e em seguida seca em estufa a uma temperatura de $110 \text{ }^\circ\text{C}$, durante a noite.

A partir do procedimento descrito acima, foram obtidas amostras na forma sódica (NaZSM-5). Com o intuito de obter a forma amoniacal, para posterior obtenção da forma ácida, as mesmas foram submetidas a três trocas iônicas sucessivas, a $70 \text{ }^\circ\text{C}$. O procedimento experimental consistiu na adição de 10 g da zeólita a 100 mL de solução de NH_4Cl , com concentração 2 mol L^{-1} , contida em um bécher aquecido por meio de uma placa de agitação e

aquecimento. A suspensão era mantida sob agitação magnética por 1 h. Ao final da primeira e da segunda trocas, deixava-se o sistema em repouso para a deposição do sólido no fundo do bécher, a fase líquida era removida e uma nova troca era realizada. Ao final da terceira troca, a zeólita era separada por filtração a vácuo realizada em funil de büchner. A torta retida no papel de filtro era lavada com água deionizada, até remoção total de íons Cl^- , o que era comprovado por testes da água de lavagem com solução de AgNO_3 . Em seguida, o sólido era seco em estufa a 110°C , durante a noite. A Figura 10 apresenta um esquema simplificado do preparo das amostras dessilicadas.

Figura 10. Esquema do preparo das amostras via tratamento alcalino



Fonte: O autor, 2019

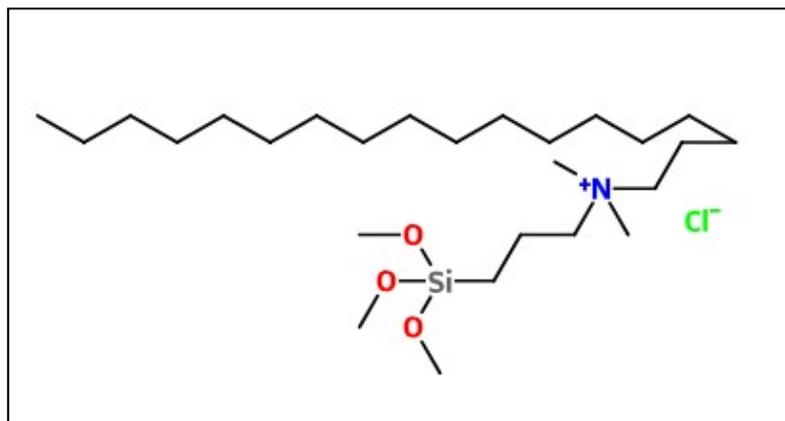
2.2.2 Síntese de catalisadores MFI micro-mesoporosos

Foram sintetizadas zeólitas do tipo MFI com estrutura hierárquica através de uma rota sintética utilizando TPOAC (estrutura ilustrada na Figura 11) e TPABr como direcionadores de estrutura meso e microporosa, respectivamente, segundo metodologia utilizada por Kim *et al.* (2010). Os géis de síntese apresentaram a seguinte composição molar:



Onde $n = 2$ ou 5 . As amostras obtidas foram nomeadas HZSD-2 e HZSD-5, conforme apresentado na Figura 12. Os reagentes utilizados na síntese são apresentados na Tabela 3.

Figura 11. Estrutura do direcionador de mesoporos (TPOAC).



Baseado em CHAVES, 2014.

Fonte: O autor, 2019.

Tabela 3 - Reagentes utilizados no preparo dos catalisadores **HZSD-n**.

Substância	Marca	% mássica
Ácido sulfúrico(H_2SO_4)		95- 99
Hidróxido de sódio (NaOH)	Vetec	97
Silicato de sódio (Na_2SiO_3)		$Na_2O = 7,5 - 8,5;$ $SiO_2 = 25,2-28,5$
Sulfato de alumínio ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$)	Sigma-Aldrich	98
Cloreto de dimetiloctadecil[3- (trimetoxisilil) propil] amônio (TPOAC)	Sigma-Aldrich	42, em MeOH.
Brometo de tetrapropil amônio (TPABr)	Sigma-Aldrich	98

Fonte: O autor, 2019.

O procedimento de síntese consistiu, inicialmente, no preparo de uma solução A, a partir da mistura de quantidades calculadas de NaOH, TPABr, H_2O , TPOAc e Na_2SiO_3 . Em seguida, a mistura foi envelhecida por 12 h, a 60 °C. Ao final do envelhecimento, a solução A foi adicionada a uma solução B contendo H_2SO_4 , $Al_2(SO_4)_3$ e H_2O , gota-a gota, sob agitação. As massas de reagentes utilizadas para cada amostra está apresentada na tabela 4. Após 12 h, a mistura final foi transferida para quatro reatores de teflon (capacidade 60 mL) que foram colocados em autoclaves de aço inox, que foram mantidos em estufa, sob agitação, por 96 horas, a 150°C.

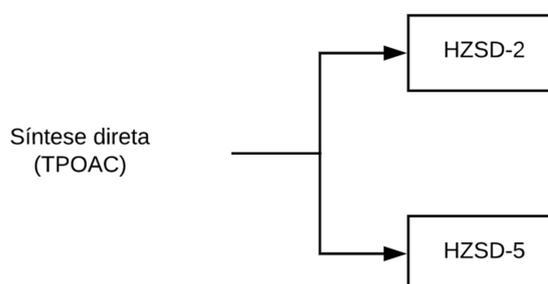
Tabela 4 - Massas de reagentes utilizados no preparo dos catalisadores **HZSD-n**.

Substância	HZSD-2	HZSD-5
H ₂ SO ₄	2,148 g	2,136 g
NaOH	1,035 g	1,059 g
Na ₂ SiO ₃	25,5 g	26,29 g
Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O	1,876 g	1,897 g
TPOAC	2,660 g	6,594 g
TPABr	3,702 g	3,671 g
H ₂ O	163,78 g	162,40 g

Fonte: O autor, 2019.

Ao final do período de cristalização, as autoclaves eram removidos e resfriados, sob banho de gelo. Em seguida, a mistura era colocada em tubos de centrífuga e submetida a um procedimento de lavagem com água deionizada até atingir pH neutro.

Figura 12. Esquema de obtenção das amostras via síntese direta.



Fonte: O autor, 2019

2.2.3 Condições empregadas na calcinação das amostras

Todas as amostras foram calcinadas a fim de se obter sua forma ácida (HZSM-5). No caso do precursor e das amostras da série obtida por dessilicação seguida de troca iônica, o tratamento térmico foi realizado em um forno de calcinação, sob corrente de ar sintético (50 mL min⁻¹). Inicialmente a amostra foi aquecida da temperatura ambiente até 150 °C (taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹), permanecendo nessa temperatura por 1 h. Posteriormente, aumentou-se a temperatura até 550 °C, empregando-se a mesma taxa de aquecimento, e a temperatura permaneceu neste valor por 5 h.(Groen *et. al*, 2004).

No caso das amostras sintetizadas, o tratamento térmico visou a eliminação dos direcionadores de estrutura e foi realizado nas mesmas condições mencionadas acima.

2.3 **Caracterização físico-química dos catalisadores**

2.3.1 Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)

A composição química global das zeólitas estudadas foi determinada através de análises por espectrometria de fluorescência de raios X , utilizando um espectrômetro Rigaku, modelo Primini, com um tubo gerador de Raios-X de paládio. As amostras foram preparadas em forma de pastilhas homogêneas, prensadas em uma proporção de 500 mg de catalisador para 1.250 mg de ácido bórico, utilizando-se pressão de 15.10³ kgf.

2.3.2 Espectrometria de ressonância magnética nuclear do ^{29}Si e do ^{27}Al com rotação no ângulo mágico (MAS-NMR)

As análises por espectrometria de ressonância magnética nuclear com rotação no ângulo mágico do ^{29}Si e ^{27}Al , foram realizadas no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear de Sólidos (IQ-UFRJ) em um equipamento BRUKER AVANCE – 400, equipado com sonda VT CP/MAS de 7,0 mm, específica para amostras sólidas. Essa caracterização foi feita visando a determinação da razão molar Si/Al da rede das zeólitas e a identificação da presença de espécies de alumínio extrarrede (ALER).

O espectro de ^{27}Al MAS-NMR foi adquirido a 103,9 MHz, com um pulso de 1,0 μs ($\pi/20^\circ$), com intervalos de 0,5s e 5000 transientes. A velocidade de rotação do MAS foi de 12.000 kHz, janela espectral de 50.000 kHz e rotor de zircônia de 4 mm; enquanto que para a obtenção do espectro de ^{29}Si MAS-NMR foi utilizada uma frequência de 79,2 MHz, com pulso de 4 μs (90°) com intervalos de 60s e 500 transientes com uma velocidade de rotação do MAS de 5.000 kHz, janela espectral de 50.000 kHz. Todos os espectros foram referenciados ao caulim (-91,5 ppm).

Os espectros de ^{29}Si MAS-NMR apresentam até cinco picos referentes aos cinco possíveis ambientes do átomo de Si na rede das zeólitas. Cada um desses ambientes pode ser representado simplificadaamente por $\text{Si}(\text{OAl})_i(\text{OSi})_{4-i}$ ou por $\text{Si}(i\text{Al})$, onde i representa o número de átomos de alumínio na segunda esfera de coordenação do silício (a primeira é formada obrigatoriamente por átomos de oxigênio).

A relação Si/Al da rede via ^{29}Si MAS-NMR pode ser calculada de acordo com a equação 2.1, utilizando as intensidades dos picos correspondentes aos átomos de Si ligados a diferentes números de átomos de Al na segunda esfera de coordenação, presentes nos espectros.

$$\frac{Si}{Al} = 4x \frac{\sum_{i=0}^4 I_i}{\sum_{i=0}^4 ixI_i} \quad (2.1)$$

onde:

i é o número de átomos de Al na segunda esfera de coordenação do Si, o qual está representado no espectro pelo(s) pico(s) de intensidade I_i correspondente ao ambiente Si(i Al).

Os espectros de ^{27}Al MAS-NMR apresentam dois picos principais. Um correspondente ao Al em coordenação tetraédrica (Al^{VI}), que geralmente está associado ao alumínio estrutural e cujo deslocamento é observado entre 50 e 65 ppm, e outro, correspondente à presença de Al em coordenação octaédrica (Al^{VI}), espécie fora da rede, (ALER) em torno de 0 ppm. Dependendo da zeólita e do procedimento de síntese ou de tratamento pós-síntese utilizados, podem ser observados ombros com deslocamento entre 30 e 50 ppm, que correspondem a átomos de Al pentacoordenados (Al^{V}) ou a espécies de ALER nas quais o Al apresenta coordenação tetraédrica distorcida (Al^{IV^*}).

A razão Si/Al da rede pode também ser calculada a partir dos espectros de ^{27}Al MAS-NMR, empregando-se a equação 2.2

$$\frac{Si}{Al_{rede}} \left(^{27}\text{Al MAS} - \text{NMR} \right) = \frac{Si}{Al_{global}} \frac{(I_{Al^{\text{VI}}} + I_{Al^{\text{V}+IV^*}} + I_{Al^{\text{IV}}})}{I_{Al^{\text{IV}}}} \quad (2.2)$$

onde:

$I_{Al^{\text{VI}}}$ = área (intensidade) do pico de Al octaédrico;

$I_{Al^{\text{V}+IV^*}}$ = área (intensidade) do pico do Al pentacoordenado / Al tetraédrico distorcido;

$I_{Al^{\text{IV}}}$ = área (intensidade) do pico do Al tetraédrico.

2.3.3 Difratometria de raios X (DRX)

A técnica de difratometria de raios X (DRX) foi utilizada visando a avaliação da cristalinidade e a investigação de possíveis modificações estruturais das amostras estudadas. Os difratogramas de raios X das amostras obtidos pelo método pó foram coletados em um equipamento Rigaku, modelo Miniflex II, utilizando radiação de Cu K α com voltagem de 30 kV e corrente de 15 mA. Os difratogramas foram registrados ângulos de Bragg (2θ), partindo-se de 5° até 80°, com passo de 0,05° e 1 s por passo.

A identificação das fases presentes foi realizada através da comparação entre os difratogramas obtidos e o difratograma padrão da estrutura MFI presente no banco de dados da IZA (International Zeolite Association).

Os difratogramas obtidos foram utilizados no cálculo da cristalinidade relativa das amostras, conforme a equação 2.3 (TRACEY e HIGGINS, 2001). Para o cálculo, foram selecionados picos com valores de 2θ entre 20 e 25°.

$$C(\%) = \frac{\sum A_a}{\sum A_p} \cdot 100 \quad (2.3)$$

onde: C é a cristalinidade relativa, expressa em percentagem, A_a corresponde à soma das áreas correspondentes aos picos de difração de maior intensidade na amostra e A_p às áreas dos mesmos picos da amostra padrão, que nesse caso foi utilizada a HZNT.

2.3.4 Análise textural

As características texturais das amostras foram determinadas através das análises de adsorção/dessorção de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ em equipamento da Micrometrics, ASAP (*Accelerated Surface Area and Porosity*) modelo 2020. Foram obtidas informações sobre a área específica, utilizando o método B.E.T, a área e o volume de microporos (método t), assim como sobre a área, o volume e a distribuição de mesoporos (método B.J.H). As amostras, previamente secas em estufa a $120\text{ }^\circ\text{C}$, foram submetida a um pré-tratamento no próprio equipamento, o qual consistiu no aquecimento sob vácuo, a $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h.

2.3.5 Dessorção de amônia à temperatura programada (DTP NH_3)

A fim de determinar a densidade total e a distribuição de força de sítios ácidos presentes, as zeólitas estudadas foram analisadas empregando-se a técnica de dessorção de amônia à temperatura programada. As análises foram realizadas em uma unidade TPD/TPR dotada de detector de condutividade térmica

Cada análise foi realizada utilizando cerca de 200 mg de amostra, que foram colocados em um reator tubular de vidro em forma de "U". A seguir, a amostra foi submetida a um pré-tratamento in situ, para a retirada de impurezas adsorvidas, que consistiu no aquecimento sob corrente de He (30 mL/min), inicialmente a $150\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h, seguido de elevação da temperatura numa taxa de $2\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $500\text{ }^\circ\text{C}$, permanecendo neste patamar por mais 1 h.

Após o tratamento térmico, a amostra foi resfriada a $150\text{ }^\circ\text{C}$ e iniciou-se a primeira etapa de adsorção total (quimissorção + fisissorção) com a passagem de uma mistura gasosa contendo 2,91 % v/v de NH_3 em He (30 mL min^{-1}). Após a adsorção, foi realizada a dessorção da NH_3 fisissorvida a $150\text{ }^\circ\text{C}$, sob corrente de He (30 mL min^{-1}). Em seguida, foi feito um

novo ciclo de adsorção da mistura NH_3/He seguida da dessorção, sob corrente de He, visando quantificar a NH_3 fisissorvida. Iniciou-se, então, a dessorção de amônia a temperatura programada, sob corrente de He (30 mL min^{-1}), utilizando-se uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $500 \text{ }^\circ\text{C}$, permanecendo nesta temperatura até que o sinal retornasse à linha de base.

Os perfis de DTP obtidos forneceram informações acerca da densidade e da força relativa dos sítios ácidos presentes em cada catalisador. A acidez total foi associada à quantidade de NH_3 adsorvida quimicamente a 150°C , representada pela diferença entre os valores de adsorção total e fisissorção de amônia. A distribuição de força dos sítios ácidos foi estabelecida através da deconvolução dos perfis em três picos, em curvas com formato de gaussianas. A deconvolução dos perfis foi realizada através do software Microcal™ Origin® versão 8.0. As áreas dos picos de dessorção observados a temperaturas entre 200 e $300 \text{ }^\circ\text{C}$ foram associadas à acidez fraca, as relacionadas aos picos entre 300 e $400 \text{ }^\circ\text{C}$, foram associadas à força ácida intermediária, enquanto aqueles observados a temperaturas mais elevadas foram relacionados à acidez forte.

2.3.6 Espectrometria de reflectância difusa no infravermelho (DRIFTS) com adsorção de piridina

Para a identificação da natureza dos sítios ácidos presentes nas zeólitas estudadas, as amostras foram submetidas à análise por espectrometria de reflectância difusa no infravermelho (DRIFTS), visando o acompanhamento das bandas de piridina adsorvida na sua superfície.

Os espectros DRIFTS foram obtidos em um espectrômetro FTIR Perkin-Elmer Spectrum 100 equipado com detector MCT, utilizando acessório de reflectância difusa Praying Manthis, da Harrick, dotado de câmara para reação *in situ* a alta temperatura e janelas de fluoreto de cálcio. Antes de ser levada à câmara, a amostra era tratada em mufla em duas

etapas: a 150 °C por 7 h; em seguida novo aquecimento até 500 °C, a uma taxa de 5 °C min⁻¹, permanecendo nesta temperatura por mais 1,5 h. A seguir, a amostra foi introduzida na câmara e submetida a um tratamento, sob vácuo, a 150 °C durante 1 h; seguido da elevação da temperatura numa taxa de 5 °C min⁻¹ até 500 °C, permanecendo neste patamar por 1 h. Os espectros obtidos após o tratamento térmico a 500 °C (1 h) foram utilizados para fazer a correção do *background* dos espectros das amostras.

Posteriormente, a amostra foi resfriada a 150 °C, temperatura a qual foi feita a adsorção de piridina. A piridina era carregada por uma corrente de He (30 mL min⁻¹) através de um saturador mantido a 0 °C ($P_{\text{piridina}} = 4$ Torr). O tempo de contato entre a corrente de He contendo piridina e a amostra era de 1 min. O espectro da amostra após tratamento térmico a 500 °C foi usado como referência. Para a remoção do excesso de piridina tratou-se a amostra sob vácuo a 150 °C, durante 1 h, e ao final deste período o primeiro espectro foi adquirido. Em seguida, a temperatura da câmara foi elevada para 250 °C, sob vácuo, e após permanecer por 1 h nesta temperatura, um novo espectro foi adquirido. Finalmente, a temperatura foi elevada até 350 °C por 1 h, sob vácuo, e um novo espectro adquirido.

A região de análise concentrou-se na faixa de 1000 a 4000 cm⁻¹. Os espectros foram adquiridos com resolução de 4 cm⁻¹ e cada varredura foi composta por 60 leituras.

2.4 Avaliação Catalítica

2.4.1 Eterificação do glicerol com tert-butanol

A reação de eterificação do glicerol com tert-butanol foi realizada em um reator Parr de 50 mL, dotado de controle de temperatura, pressão e agitação. Após a ativação *ex-situ*, realizada de acordo com o procedimento descrito no item 2.2.3, o catalisador foi transferido

para o reator já contendo a mistura glicerol/tert-butanol. O sistema foi então aquecido até a temperatura da reação (90 ou 100 °C). Os testes catalíticos foram realizados em fase líquida, sob pressão autógena, velocidade de agitação de 600 rpm, utilizando-se uma relação molar álcool/glicerol igual a 4 e uma concentração de catalisador de 7,5 % m/m definida em relação à massa de glicerol. As condições experimentais empregadas foram selecionadas a partir da literatura (Veiga *et al.*, 2017).

Ao final da reação, o reator foi resfriado a temperatura ambiente e o catalisador foi separado da mistura reacional por centrifugação. Os produtos obtidos foram analisados em um cromatógrafo a gás Varian CP 3800 equipado com uma coluna capilar CP Wax 52 CB de 30 m x 0,32 mm x 0,25µm (Varian) e detetor de ionização por chama. As condições da análise cromatográfica utilizada foram:

- Gás de arraste (H₂) = 2,3 mL min⁻¹
- T_{injetor} = 270 °C
- T_{detector} = 270 °C
- Programação de temperatura da coluna
 - T_{inicial} = 40 °C
 - T_{final} = 220°C
 - Taxa de aquecimento de 20°C min⁻¹

O gerenciamento da análise cromatográfica foi realizado pelo software Varian Star Workstation 6.0. A identificação dos produtos de reação foi realizada a partir do trabalho desenvolvido por Veiga *et al* (2017).

As conversões foram calculadas com base no consumo de glicerol para a formação dos éteres desejados e em base isenta dos produtos de autoeterificação dos reagentes (equação 2.4), enquanto a distribuição dos produtos de interesse foi determinada conforme a equação 2.5.

$$X_{\text{glicerol}}(\%) = 100 - \left[\left(\frac{A_{\text{glicerol não reagido}}}{A_{\text{produtos desejados}} + A_{\text{glicerol não reagido}}} \right) \times 100 \right] \quad (2.4)$$

$$S (\%) = \left(\frac{\% \text{ molar do produto desejado}}{\% \text{ molar do total de produtos formados}} \right) \times 100 \quad (2.5)$$

2.4.2 Conversão do metanol em hidrocarbonetos

Os testes catalíticos para a reação de conversão do metanol em hidrocarbonetos foram realizados à pressão atmosférica, em uma unidade de fluxo contínuo, em um microrreator de leito fixo de vidro em formato "U", colocado no interior de um forno aquecido por meio de resistências elétricas com controle de temperatura através de um programador/controlador. A temperatura da reação foi igual a 500 °C e a alimentação do metanol foi realizada através de um saturador mantido a temperatura de 20 °C, controlada por meio de um banho de aquecimento/refrigeração. Cada teste foi realizado com duração de 4 h, enquanto uma corrente de N₂ de 70 mL min⁻¹, controlada por meio de controladores de vazão, borbulhava através do saturador de modo a garantir uma pressão parcial de metanol na alimentação igual a 0,123 atm e uma velocidade espacial (WHSV) igual a 6,5 g_{MeOH} h⁻¹ g_{cat}⁻¹ (massa de catalisador igual a 0,100 g em todos os testes catalíticos). As condições empregadas para comparação do desempenho das zeólitas foram selecionadas a partir do trabalho desenvolvido por Barros (2007).

Antes de cada teste catalítico, o catalisador, diluído com carvão de silício (SiC) numa proporção de 1:1 em função da exotermicidade da reação, era submetido a um pré-tratamento térmico, sob corrente de N₂ de 50 mL min⁻¹. A programação de temperatura consistiu em um aquecimento da temperatura ambiente até 150 °C, permanecendo neste patamar por 1 h, elevando-se em seguida a temperatura até 500 °C, a uma taxa de 2 °C min⁻¹, permanecendo nesta temperatura por 1 h.

Os produtos da reação foram analisados em linha através de um cromatógrafo a gás Varian, CP 3800, equipado com uma coluna capilar PORAPLOT Q-HT (25m x 0,32 mm x

10 μ m), com detector por ionização em chama. As seguintes condições foram empregadas na análise cromatográfica:

- Gás de arraste: H₂ (1 mL min⁻¹)
- T_{injetor} : 175 °C
- T_{detector}: 250 °C
- Programação de temperatura da coluna:
 - 40 °C por 4 min, seguido de aquecimento a taxa de 5 °C min⁻¹ até 210 °C
 - 210 °C por 1 min, seguido de aquecimento a taxa de 20 °C min⁻¹ até 250 °C
 - 250 °C por 30 min

O gerenciamento da análise cromatográfica foi realizado pelo software Varian Star Workstation 6.0. A fim de evitar a condensação de reagentes e produtos, as linhas da unidade reacional permaneceram em aquecimento ao longo do pré-tratamento e dos testes catalíticos. Os produtos foram identificados a partir do trabalho desenvolvido por Barros (2007).

O desempenho catalítico foi comparado a partir dos parâmetros: conversão de metanol e distribuição de produtos, assim definidos:

$$\text{Conversão de metanol: } X (\%) = \frac{(y_{\text{MeOH}})_0 - (y_{\text{MeOH}})_t}{(y_{\text{MeOH}})_0} \times 100 \quad (2.6)$$

$$\text{Distribuição de produto } i: S_i = \frac{y_i}{\sum_i y_i} \quad (2.7)$$

onde: $(y_{\text{MeOH}})_0$ = fração molar de metanol na carga

$(y_{\text{MeOH}})_t$ = fração molar de metanol na corrente de efluentes num tempo de reação t

y_i = fração molar do produto i na corrente de efluentes (i \neq MeOH)

Não foram realizados testes em branco e nem testes de reprodutibilidade em função dos resultados de Barros (2007), que não encontrou evidências de reação para testes realizados com o reator vazio e com o carvão de silício puro e avaliou a reprodutibilidade da reação através de análises em triplicata, obtendo valores de desvio-padrão relativo $\leq 3\%$.

2.4.3 Conversão do etanol em hidrocarbonetos

Os testes catalíticos para a reação de conversão do etanol a hidrocarbonetos foram realizados à pressão atmosférica, em uma unidade de fluxo contínuo, em um microrreator de leito fixo de vidro em formato "U", colocado no interior de um forno aquecido por meio de resistências elétricas com controle de temperatura através de um programador/controlador. A alimentação do gás de arraste (N_2) foi feita através de controladores de vazão e a alimentação do etanol, através de um saturador mantido a temperatura controlada por meio de um banho de aquecimento/refrigeração.

Antes de cada teste catalítico, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento térmico, sob uma corrente de N_2 de 50 mL/min. A programação de temperatura consistiu em um aquecimento da temperatura ambiente até 150 °C, permanecendo neste patamar por 1 h, elevando-se em seguida a temperatura até 500 °C, a uma taxa de 2 °C min^{-1} , permanecendo nesta temperatura por 1 h.

As condições reacionais utilizadas neste trabalho para a conversão do etanol em hidrocarbonetos são apresentadas na Tabela 5 e foram selecionados a partir do trabalho de Sousa (2013).

Tabela 5. Condições reacionais da conversão do etanol em hidrocarbonetos

$T_{\text{reação}}$ (°C)	m_{cat} (g)	$T_{\text{saturador}}$ (°C)	V_{N_2} (mL min ⁻¹)	WHSV (g _{MeOH} h ⁻¹ g _{cat} ⁻¹)	Tempo (h)
500	0,100	32	50	6,5	4
500	0,300	32	50	2,2	4

Fonte: O autor (2019)

Para a análise dos produtos formados foi utilizado um cromatógrafo a gás, acoplado à unidade reacional, Varian CP 3900 acoplado em linha e dotado de detector de ionização de chama e equipado com coluna capilar HP-PLOT/Q (30 m x 0,32 mm x 10 µm). As seguintes condições de análise foram empregadas:

- Gás de arraste: H₂ (2 mL min⁻¹)
- T_{injetor} : 175 °C
- T_{detector} : 250 °C
- Programação de temperatura da coluna:
 - 40 °C por 2 min, seguido de aquecimento a taxa de 5 °C min⁻¹ até 100 °C
 - 100 °C por 1 min, seguido de aquecimento a taxa de 5 °C min⁻¹ até 210 °C
 - 210 °C por 1 min, seguido de aquecimento a taxa de 20 °C min⁻¹ até 250 °C
 - 250 °C por 20 min

A identificação dos produtos de reação foi realizada a partir de comparação dos tempos de retenção de cada componente presente na mistura gasosa, representados por picos nos cromatogramas, com os tempos de retenção correspondentes aos picos dos componentes presentes em mistura gasosa padrão de composição conhecida fornecida pelo CENPES/PETROBRAS, ou dos componentes injetados isoladamente (etanol, benzeno, tolueno, xilenos), foi realizada a identificação dos mesmos. (SOUSA, 2013) O gerenciamento da análise cromatográfica é realizado por meio do software Varian Star Workstation 6.0.

O desempenho dos diferentes catalisadores estudados foi comparado considerando-se a conversão de etanol e distribuição aos produtos de reação por:

$$\text{Conversão de etanol: } X (\%) = \frac{(y_{\text{ETOH}})_0 - (y_{\text{ETOH}})_t}{(y_{\text{ETOH}})_0} \times 100 \quad (2.8)$$

$$\text{Distribuição dos produtos (\% molar)} = \frac{y_i}{\sum_i y_i} \times 100 \quad (2.9)$$

onde: $(y_{\text{ETOH}})_0$ = fração molar de etanol na carga;

$(y_{\text{ETOH}})_t$ = fração molar de etanol na corrente de efluentes num tempo de reação t

y_i = fração molar do produto i na corrente de efluentes ($i \neq \text{ETOH}$).

Não foram realizados testes em branco e nem testes de reprodutibilidade em função dos resultados de SOUSA (2013) que não encontrou evidências de reação para testes realizados com o reator vazio e avaliou a reprodutibilidade da reação através de análises em triplicata, obtendo valores de desvio-padrão relativo $\leq 3\%$.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos nesta Dissertação serão apresentados e discutidos neste capítulo. Inicialmente serão abordados os resultados referentes às caracterizações físico-químicas das zeólitas estudadas. Em seguida, será discutida a avaliação catalítica das mesmas nas reações de conversão do metanol em hidrocarbonetos, conversão do etanol em hidrocarbonetos e eterificação do glicerol com o álcool terc-butílico. Os resultados da avaliação catalítica serão discutidos com bases nas características físico-químicas das zeólitas.

3.1 Caracterização físico-química.

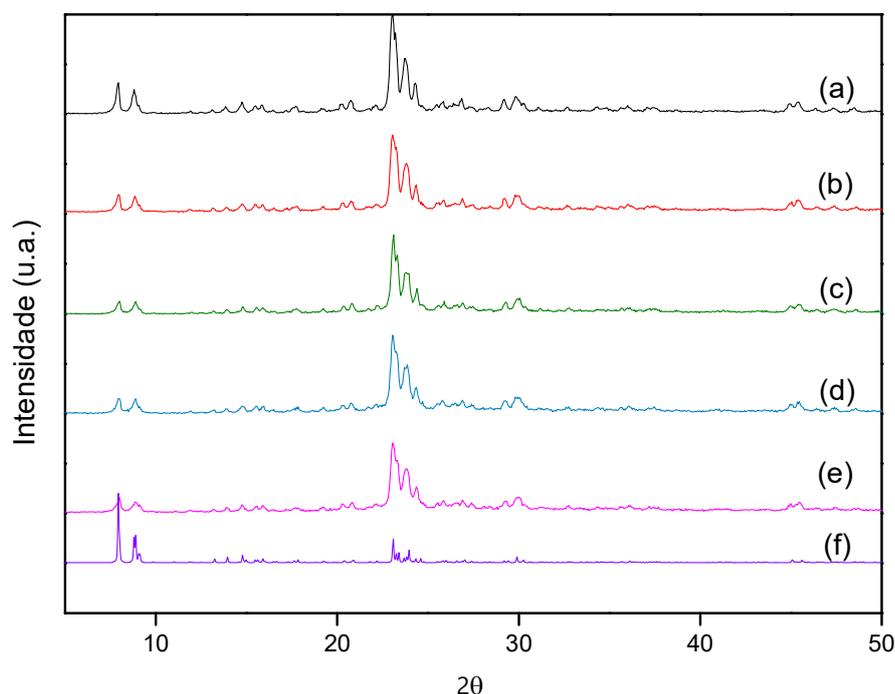
3.1.1 Difratometria de raios-X (DRX)

A análise dos difratogramas de raios-X (Figuras 13 e 14) das amostras estudadas (HZNT, HZTA30, HZTA60, HZTA90, HZTA120, HZSD-2 e HZSD-5) evidenciaram uma estrutura cristalina do tipo MFI com padrão de difração concordante com a literatura (International Zeolite Association).

Os difratogramas de raios X da zeólita precursora HZNT e das amostras submetidas ao tratamento alcalino são apresentados na Figura 13. Observa-se que, com base na comparação com o material precursor HZNT, as amostras HZTA30, HZTA60, HZTA90 e HZTA120 apresentaram uma diminuição da cristalinidade percebida pela diminuição da intensidade e pelo alargamento dos picos de difração. Esta redução foi significativa para as amostras HZTA30 e HZTA60, sendo proporcional ao tempo que a amostra foi submetida ao tratamento

básico, como observado por Melian (2006). As amostras HZTA60, HZTA90 e HZTA120 não apresentaram uma variação expressiva no valor da cristalinidade, mantendo-se constante. Apesar disso, foi possível observar que a estrutura correspondente à zeólita ZSM-5 não foi alterada pelo tratamento alcalino seguido de troca iônica e calcinação.

Figura 13. Difratomogramas de raios X das amostras obtidas via tratamento alcalino.



Legenda: (a) HZNT, (b) HZTA30, (c) HZTA60, (d) HZTA90, (e) HZTA120, (f) Padrão de difração IZA da ZSM-5.

Fonte: O autor, 2019.

Os valores de cristalinidade para as amostras submetidas ao tratamento alcalino foram calculados em relação à amostra original considerando sua cristalinidade 100 %. O cálculo foi realizado através da medida das áreas dos picos de difração correspondentes aos 3 dos 5 principais picos em ângulo 2θ de maior intensidade ($20^\circ < 2\theta < 30^\circ$), empregando-se a equação 2.3. Os resultados estão apresentados na Tabela 6 e confirmam a tendência de

redução na cristalinidade com o aumento no tempo de tratamento, sendo o efeito mais significativo nos trinta primeiros minutos (amostra HZTA30). Para tempos maiores, a tendência é de um decréscimo mais suave na cristalinidade.

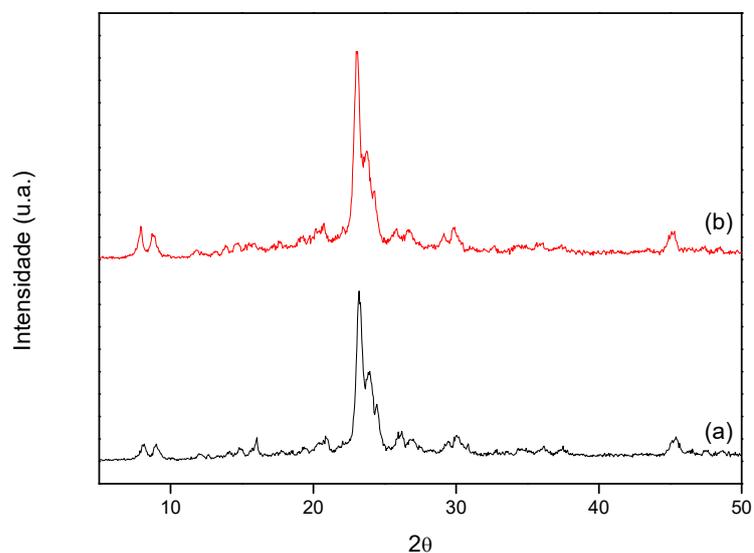
A partir dos difratogramas obtidos para os catalisadores preparados por síntese direta (HZSD-2 e HZSD-5), apresentados na Figura 14, foi confirmada a obtenção de amostras com estrutura MFI. No entanto, observa-se que os picos de difração nas amostras sintetizadas são mais largos e apresentam-se menos resolvidos. Tal comportamento pode sugerir que estas amostras são menos cristalinas que a HZNT ou então são formadas por cristalitos com menor tamanho. Os padrões de difração das amostras sintetizadas mostram-se similares aos obtidos por Kim *et al.* (2010), indicando que tais características são típicas para amostras sintetizadas pela metodologia proposta por estes autores.

Tabela 6: Valores de cristalinidade relativa para as amostras HZTAx.

AMOSTRAS	CRISTALINIDADE RELATIVA (%)
HZNT	100
HZTA30	83
HZTA60	75
HZTA90	79
HZTA120	74

Fonte: O autor, 2019.

Figura 14. Difratogramas de raios X das amostras obtidas via síntese direta.



Legenda: (a)HZSD-2, (b) HZSD-5.

Fonte: O autor, 2019.

3.1.2 Composição química

A Tabela 7 apresenta os resultados de composição química global e de rede das zeólitas estudadas, determinadas por espectrometria de fluorescência de raios X e por espectrometria de ressonância magnética nuclear do ^{27}Al (equação 2.2).

Tabela 7: Análise química dos catalisadores.

Amostra	Na ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SAR global (a)	SAR rede (b)	ALER(%) (b)
HZNT	-	92,1	7,9	19,9	22,3	10,0
HZTA30	-	91,5	8,5	18,4	21,7	15,1
HZTA60	-	90,3	9,7	15,9	19,5	18,7
HZTA90	-	89,6	10,4	14,6	18,5	20,9
HZTA120	-	89,4	10,6	14,3	18,5	22,5
HZSD-2	2,5	91,0	6,5	23,9	25,7	7,1
HZSD-5	-	92,9	7,1	22,4	24,6	8,8

Legenda: (a) FRX; (b) MAS-RMN ²⁷Al

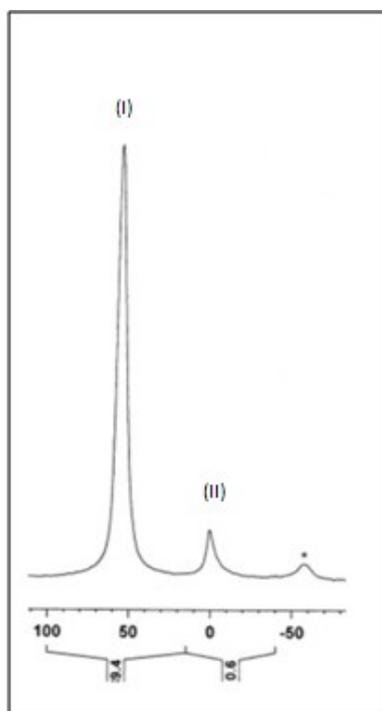
Fonte: O autor, 2019.

Para a amostra precursora HZNT, a análise por espectrometria de fluorescência de raios X confirmou a composição química global fornecida pelo fabricante (SAR nominal 20). As amostras submetidas ao tratamento alcalino (HZTA30, HZTA60, HZTA90 e HZTA120) apresentaram SAR global e SAR de rede cristalina inferiores aos da amostra HZNT, numa tendência consistente com a dessilicação proporcionada por este procedimento. Observa-se que a remoção do silício aumentou com o aumento do tempo de tratamento, particularmente nos primeiros 90 min. A presença de espécies de ALER em quantidades superiores à existente no material de referência (HZNT), pico a $\approx 0,5$ ppm no espectro de MAS/NMR do ²⁷Al mostrado na Figura 15, indica que a dessilicação foi acompanhada da remoção de alumínio estrutural. Resultados similares foram relatados por outros autores (Gil *et al.*, 2010) ao investigarem a dessilicação da ZSM-5 por tratamentos em meio alcalino. De acordo com Gil *et al.* (2010) a formação das espécies de alumínio extra-rede seria responsável pela gradativa amorfização da estrutura observada com o aumento da concentração de NaOH empregada no tratamento básico. Por outro lado, Song *et al.* (2009) procuraram explicar a remoção do

alumínio juntamente com a do silício pelo tratamento alcalino. Segundo estes autores, a remoção de átomos de silício estruturais tornaria menos estáveis as ligações envolvendo os átomos de alumínio da rede localizados nas proximidades, tornando mais fácil a sua remoção.

A Figura 15 mostra o espectro de MAS/NMR do ^{27}Al da amostra HZNT, enquanto os espectros das amostras dessilicadas (HZTA30 (a), HZTA60 (b), HZTA90 (c) e HZTA120 (d)) são apresentados na Figura 16. Observa-se que, para todas as amostras, os espectros de MAS/NMR do ^{27}Al apresentaram dois picos principais. Um correspondente ao alumínio em coordenação tetraédrica (Al^{IV}), associado ao alumínio da rede cristalina da zeólita, a cerca de 55 ppm, e outro, com deslocamento em torno de 0,5 ppm, associado ao alumínio em coordenação octaédrica (Al^{VI}) e correspondente às espécies extrarreticulares (ALER), cujos teores são apresentados na Tabela 8. Em nenhuma das amostras foi observada a presença de espécies de alumínio pentacoordenadas ou tetraédricas distorcidas.

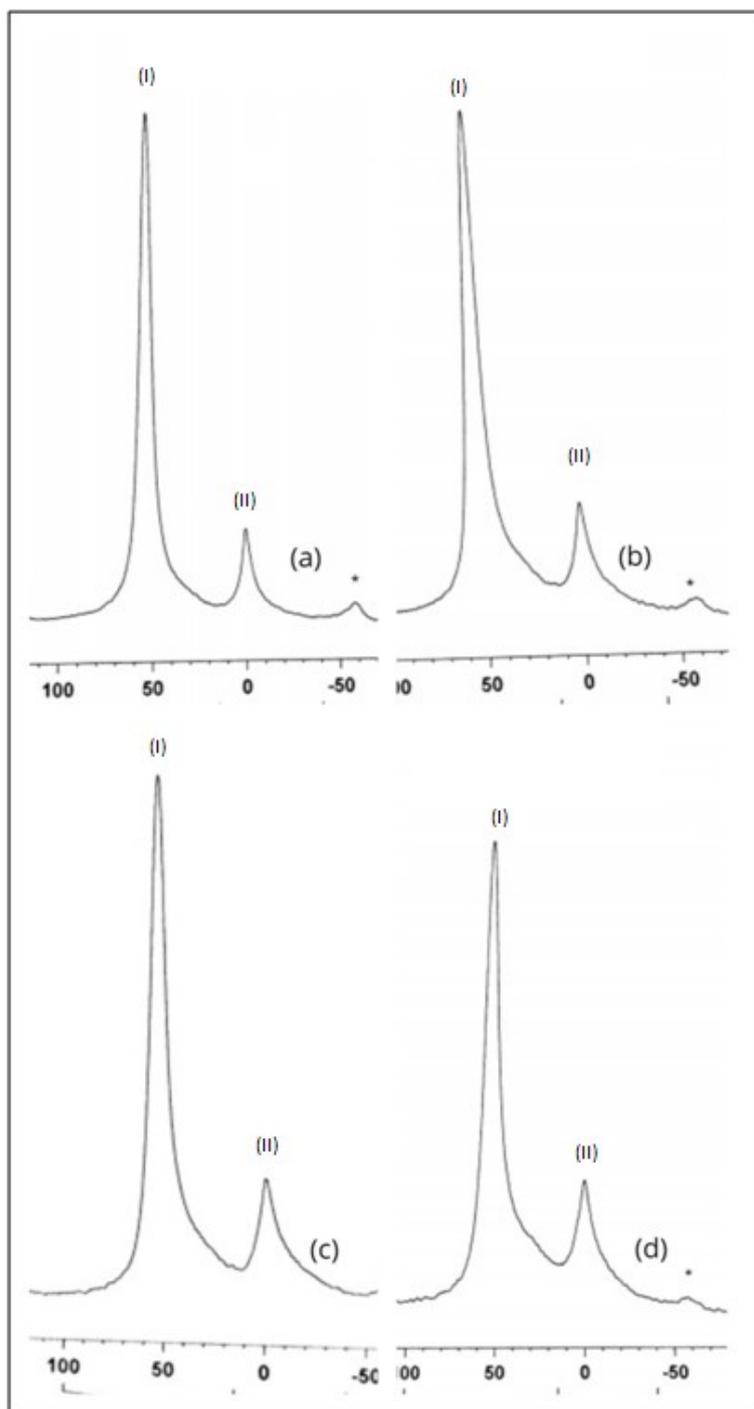
Figura 15. Espectro de MAS/NMR do ^{27}Al referente à amostra precursora HZNT



Legenda: (I) Al^{IV} ; (II) Al^{VI}

Fonte: O autor, 2019.

Figura 16. Espectro de MAS/NMR do ^{27}Al referente às amostras dessilicadas HZTA30 (a), HZTA60 (b), HZTA90 (c) e HZTA120 (d).



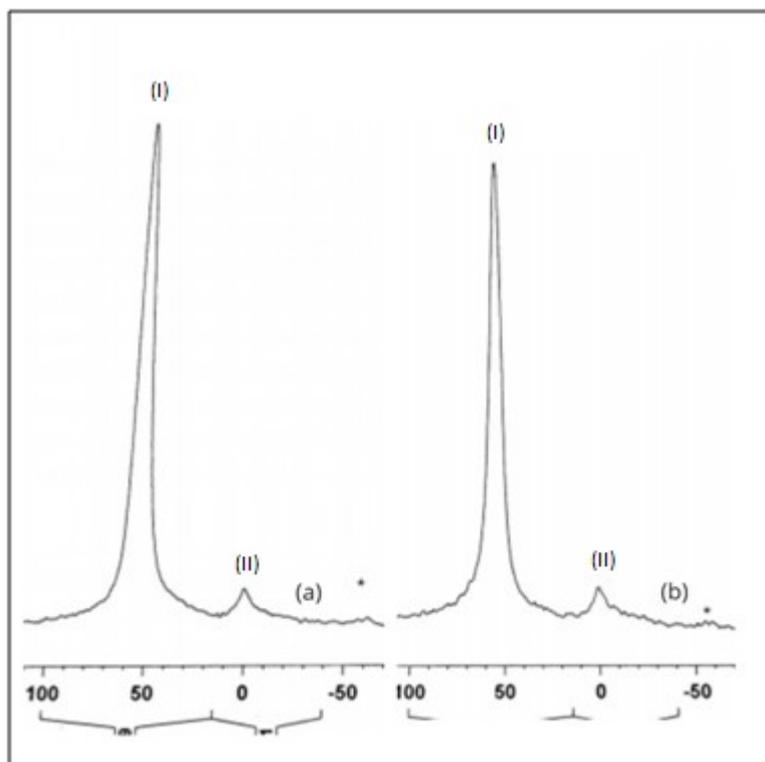
Legenda: (I) Al^{IV} ; (II) Al^{VI}

Fonte: O autor, 2019.

Nos espectros de MAS/NMR do ^{27}Al das amostras mesoporosas preparadas por síntese direta também foi observada a presença de dois picos, correspondentes às espécies de

Al tetraédricas presentes na rede das zeólitas ($\delta \approx 56$ ppm) e a espécie extrarrede (ALER), com coordenação octaédrica ($\delta \approx 0,5 - 1,3$ ppm). A presença das espécies de ALER foi, porém, menos significativa do que nas amostras dessilicadas (Tabela 8).

Figura 17. Espectro de MAS/RMN do ^{27}Al referente às amostras mesoporosas obtidas via síntese direta HZSD-2 (a) e HZSD-5 (b).



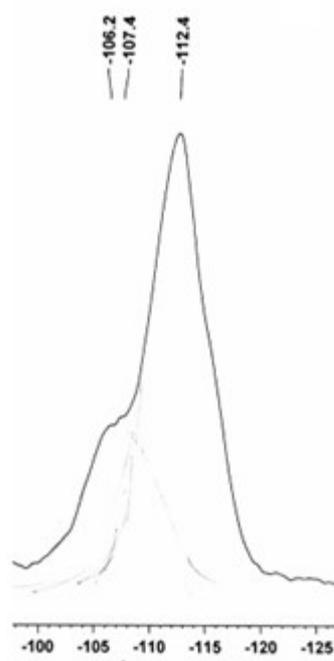
Legenda: (I) Al^{IV} ; (II) Al^{VI}

Fonte: O autor, 2019.

O espectro de MAS/NMR do ^{29}Si referente à amostra HZNT é apresentado na Figura 18 enquanto as outras amostras estudadas são apresentados no Apêndice A. Observa-se que todos os espectros apresentam um pico intenso em aproximadamente -112 ppm, correspondente aos átomos de silício ligados a quatro outros átomos de silício (4Si-0Al) através do átomo de oxigênio, e de um segundo pico, menos intenso, na faixa entre -105 e -

107 ppm, atribuído aos átomos de silício ligados a três outros átomos de silício e a um átomo de alumínio (3Si-1Al), também através de átomo de oxigênio comum.

Figura 18. Espectro de MAS/NMR do ^{29}Si referente à amostra precursora HZNT.



Fonte: O autor, 2019.

No caso das amostras tratadas em tempos maiores que 60 min (HZTA90 e HZTA120), nota-se a presença de um ombro entre -95 e -102 ppm que pode ser relacionado ao ambiente do átomo de silício ligado a dois átomos de alumínio (2Si-2Al), reforçando a proposta de aumento da remoção do silício com o aumento do tempo de tratamento alcalino. Gil et al. (2010) relataram tendências similares e propuseram que o aumento da importância relativa dos ambientes observados na faixa entre -95 e -102 ppm refletiriam mais o aumento dos grupos silanol (Si(3SiOH)) do que a presença de ambientes mais ricos em alumínio.

No caso das amostras preparadas por síntese direta (HZSD-2 e HZSD-5), são observados apenas os ambientes 4Si-0Al e 3Si-1Al, o que está consistente com o maior SAR de rede destes materiais.

3.1.3 Análise textural

As isotermas de fisissorção de N₂ das zeólitas estudadas são mostradas nas Figuras 19 (HZNT e HZTA30), 20 (HZTA60), 21 (HZTA90), 22 (HZTA120) e 23 (HZSD-2 e HZSD-5), enquanto que na Tabela 8 estão reportadas as suas principais propriedades texturais.

Tabela 8 - Propriedades texturais das zeólitas estudadas.

Parâmetro	S _{BET} ^a	V _{total} ^b	V _{micro} ^c	V _{meso} ^d
	(m ² /g)	(cm ³ /g)	(cm ³ /g)	(m ² /g)
HZNT	338	0,190	0,120	0,070
HZTA30	382	0,265	0,110	0,155
HZTA60	388	0,317	0,114	0,203
HZTA90	393	0,351	0,114	0,237
HZTA120	385	0,382	0,098	0,284
HZSD-2	392	0,332	0,120	0,212
HZSD-5	401	0,385	0,115	0,270

Legenda: ^a Método BET ^bVolume adsorvido para P/P₀ = 0,97; ^c Método t-plot; ^dV_{meso} = V_{total} - V_{micro}

Fonte: O autor, 2018.

Para a amostra precursora (HZNT), os resultados confirmam que a mesma é predominantemente microporosa devido ao baixo teor de mesoporos em sua estrutura, no entanto, o volume de microporos mostra-se levemente inferior ao esperado para materiais com estrutura do tipo MFI com elevada cristalinidade (BLASCO *et al.*, 2006), o que pode ser atribuído à presença de ALER neste material.

A dessilicação em meio alcalino foi acompanhada de um aumento na área BET, no volume total e no volume de mesoporos, que ocorreram acompanhados de uma redução na microporosidade. O efeito do tempo de tratamento alcalino não apresentou um efeito significativo nos valores de área BET, sendo mais perceptível para os volumes total e de mesoporos, que aumentaram com a extensão da dessilicação. Cabe comentar que estas alterações na porosidade das amostras não promoveram destruição da estrutura cristalina das mesmas, porém promoveram uma redução na cristalinidade, como ilustrado na Tabela 6. Tendências similares foram relatadas por Ogura *et al*, (2001), Groen *et al*, (2004) e por Rahmani (2017).

Os resultados de análise textural referentes às amostras obtidas via síntese direta evidenciaram a obtenção de um sólido micro-mesoporoso com valores de área BET e microporosidade similares, no entanto, é possível observar que a amostra HZSD-5 apresentou um volume total e volume de mesoporos superiores aos da HZSD-2, o que pode ser atribuído à maior quantidade do direcionador de mesoporos (TPOAC) presente no gel de síntese.

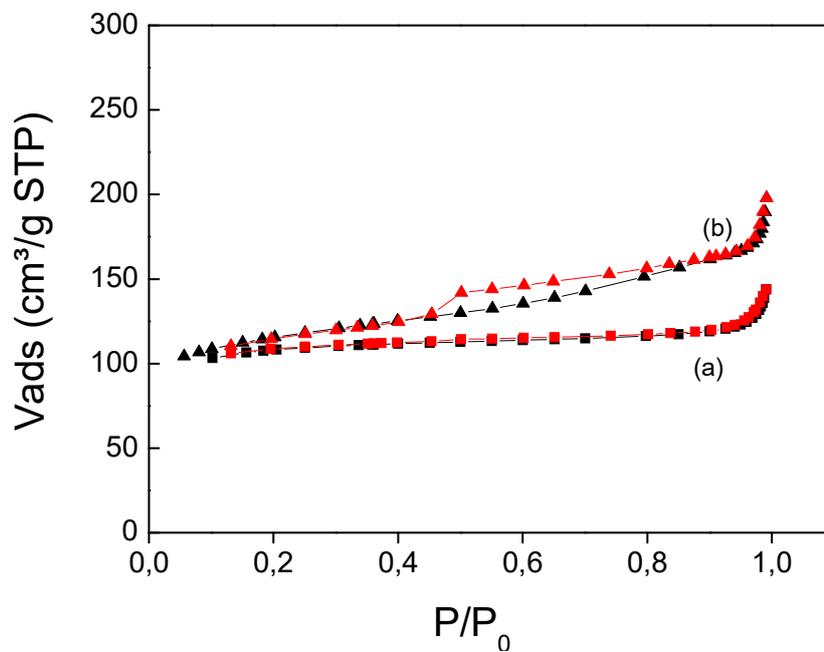
Considerando-se as características texturais, não são observadas diferenças significativas entre as zeólitas hierárquicas preparadas por síntese direta e as obtidas por dessilicação por tempos de tratamento superiores a 90 min. Porém, quando as propriedades texturais das amostras HZSD-2 e HZSD-5 são comparadas com as das amostras de Kim *et al* (2010) preparadas por procedimento idêntico, observa-se que os valores de área BET e volume de mesoporos são menores, o que pode ser relacionado à presença de ALER bloqueando parcialmente os poros das amostras sintetizadas no presente trabalho (Kim *et al* (2010) nada mencionam sobre a presença de ALER em suas amostras). Cabe mencionar que esta comparação deve ser realizada com cautela, uma vez que as propriedades texturais das amostras foram determinadas por Kim *et al* (2010) a partir das isotermas de fisissorção de Ar.

As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ obtidas para as amostras submetidas ao tratamento alcalino são apresentadas nas Figuras 19, 20, 21 e 22. Observa-se que a isoterma correspondente à amostra precursora HZNT (Figura 17) pode ser classificada como sendo do tipo I (IUPAC) característica de materiais predominantemente microporosos. Entretanto, quando o precursor HZNT é submetido ao tratamento alcalino, a isoterma de N₂ modifica-se, assumindo a forma de isoterma mista do tipo I + IV (IUPAC), onde observa-se o rápido preenchimento dos microporos a baixas pressões relativas ($p/p_0 < 0,05$) e a presença do ciclo

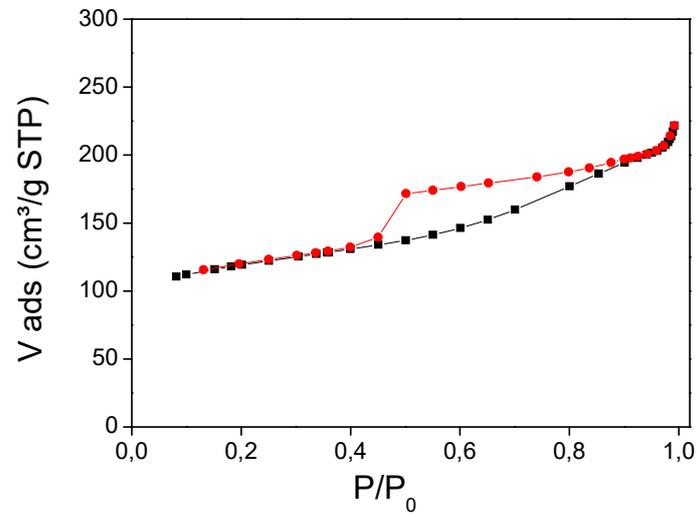
de histerese que indica a ocorrência do fenômeno de condensação capilar nos mesoporos formados.

No caso das amostras obtidas por dessilicação (HZTAx) a amplitude do ciclo de histerese aumenta com o aumento do tempo de tratamento alcalino, refletido a maior formação de mesoporosidade (Tabela 8). Estes ciclos podem ser classificados como do tipo H4, típica de sólidos micro-mesoporosos.

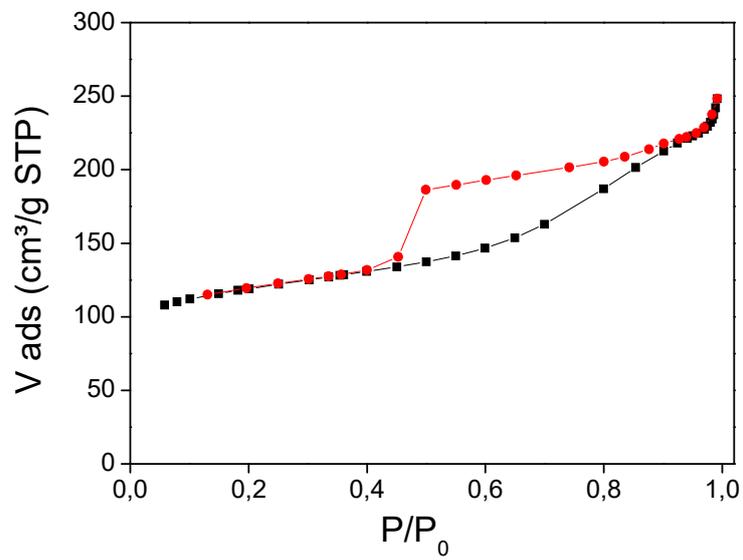
Figura 19. Isotermas de fisissorção de N₂ obtidas para a amostra precursora HZNT (a) e para a amostra HZTA30 (b).



Fonte: O autor, 2019.

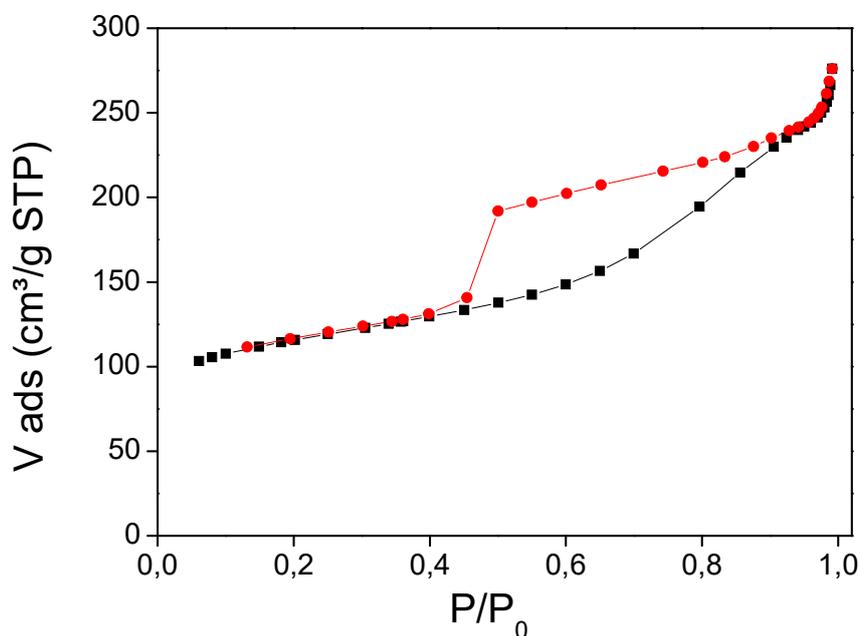
Figura 20. Isoterma de fisissorção de N₂ da amostra HZTA60.

Fonte: O autor, 2019

Figura 21. Isotermas de fisissorção de N₂ da amostra HZTA90.

Fonte: O autor, 2019

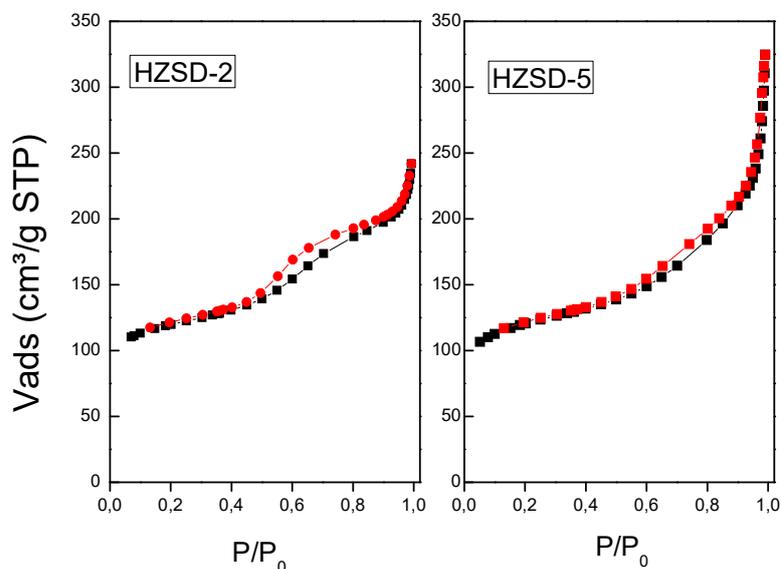
Figura 22. Isoterma de fisissorção de N₂ da amostra HZTA120.



Fonte: O autor, 2019.

As isotermas obtidas para as amostras preparadas por síntese direta são apresentadas na Figura 23. Ambas podem ser classificadas como mista dos tipos I e IV, onde a adsorção de quantidades importantes do adsorbato em $p/p_0 < 0,5$ é indicativa do preenchimento dos microporos enquanto a presença de um ciclo de histerese observada para $p/p_0 > 0,4$ indica a presença de mesoporos. No caso da amostra HZSD-5, observa-se, ainda um crescimento assintótico da isoterma para p/p_0 próximos a 1, o que poderia indicar o preenchimento do espaço interpartícula com o adsorbato. O fenômeno foi observado de modo mais significativo apenas para esta amostra e poderia estar refletindo os menores tamanhos de cristalito da mesma, como sugerido pelos difratogramas de raios X.

Figura 23. Isotermas de fisissorção de N₂ das amostras HZSD-2 e HZSD-5.



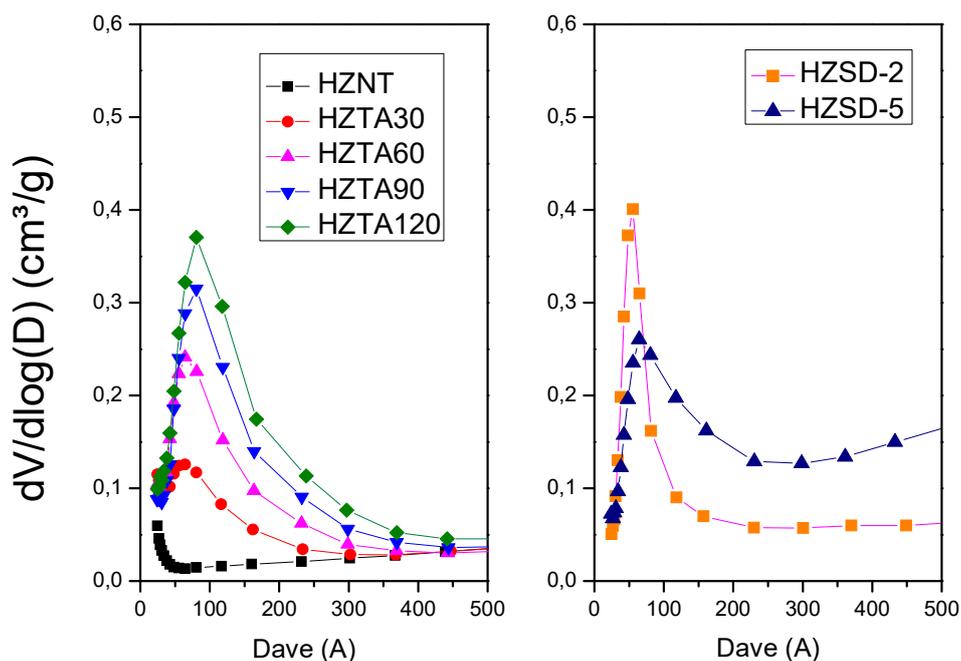
Fonte: O autor, 2019.

A distribuição de diâmetro de poros para as amostras HZNT, HZTA30, HZTA60, HZTA90 e HZTA120 é apresentada na Figura 24. No caso a amostra precursora, o perfil de distribuição de tamanho de poros confirma a presença pouco significativa de mesoporos. Já para as amostras submetidas ao tratamento alcalino (série HZTAx) fica evidenciada a presença de mesoporos com diâmetro entre 50 e 200 Å para a amostra tratada por 30 min (HZTA30). Para as amostras tratadas por tempos maiores, observa-se um gradativo aumento do volume de mesoporos acompanhado da ampliação da faixa de diâmetro médio de mesoporos, chegando a 50-400 Å para a amostra HZTA120. Tendências semelhantes foram relatadas por Ogura *et al* (2001).

Na Figura 24 também são apresentadas as curvas de distribuição de poros para as amostras obtidas via síntese direta, sendo possível observar que a amostra HZSD-2 apresentou uma distribuição de tamanhos mais estreita, com predomínio de mesoporos com diâmetro na faixa entre 30 e 80 Å. Já a amostra HZSD-5 mostrou uma distribuição de tamanhos mais ampla, num resultado diferente do reportado por Kim *et al.* (2010), que obteve distribuições estreitas e similares para as amostras sintetizadas por procedimento idêntico. O perfil de distribuição de tamanho de poros desta amostra, apontando para um crescimento da

quantidade adsorvida para poros maiores que 500 Å reforça a hipótese de que esteja ocorrendo o preenchimento do espaço intercrystalino.

Figura 24. Distribuição de diâmetro de mesoporos obtida pelo método BJH para as amostras HZTAx e HZSD-n.



Fonte: O autor, 2019.

3.1.4 Espectrometria de reflectância difusa no infravermelho (DRIFTS) na região das vibrações estruturais

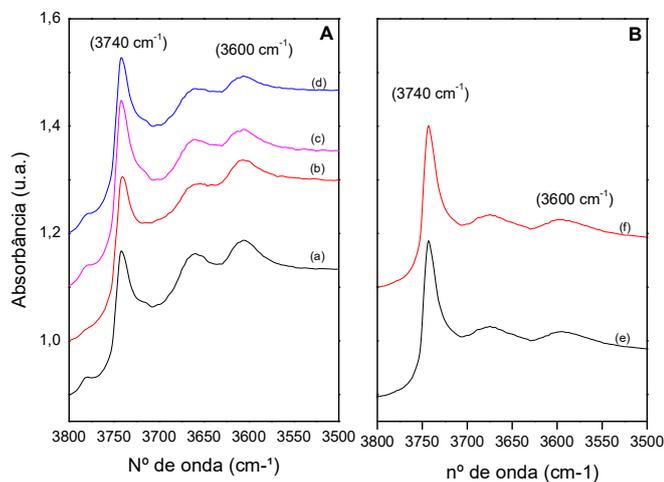
A técnica foi utilizada com o objetivo de identificar diferentes tipos de hidroxila presentes na superfície das zeólitas, visto que a vibração dos grupos OH^- presentes pode ser observada por espectroscopia no infravermelho na região entre $3800\text{-}3400\text{cm}^{-1}$.

Os espectros no infravermelho na região das hidroxilas para as amostras da série HZTAx, apresentados na Figura 25(A) mostram a presença de três bandas principais a 3600 cm^{-1} , 3665 cm^{-1} e 3740 cm^{-1} . A banda a 3600 cm^{-1} é associada às hidroxilas em ponte Si(OH)Al e são relacionadas aos sítios ácidos de Brønsted. Observa-se que a intensidade relativa destas bandas decresce com o aumento do tempo de tratamento, permitindo sugerir que a remoção do silício ocorra preferencialmente nestas estruturas, reduzindo a densidade de sítios ácidos de Brønsted. Esta redução na densidade de sítios destes sítios, que contraria o esperado tendo em vista a redução na SAR de rede. No entanto, tendências similares foram também relatadas por Gil *et al.* (2010). A presença da banda a 3665 cm^{-1} pode ser relacionada à presença de espécies alumínio extrarrede (ALER) e sua identificação nos espectros confirma os resultados de MAS/NMR do ^{27}Al que apontaram o aumento na quantidade de ALER presente nas amostras após o tratamento alcalino. A tendência de aumento da quantidade de ALER como o aumento do tempo de tratamento resulta da remoção do alumínio juntamente com o silício. Já a banda a 3740 cm^{-1} é associada à presença de grupos silanol terminais localizados na superfície dos cristais. A intensidade relativa desta banda aumenta com o aumento do tempo de tratamento alcalino, o que pode ser associado à remoção do silício com a formação de mesoporos. Sugere-se assim que estes grupos silanol criados estejam localizados principalmente na superfície interna dos mesoporos.

Os espectros de infravermelho na região das hidroxilas das amostras HZSD-2 e HZSD-5 são apresentados na Figura 26(B). Para as duas amostras são observadas as bandas referentes aos grupos silanol terminais (3740 cm^{-1}), às hidroxilas relacionadas aos sítios ácidos de Brønsted (3600 cm^{-1}) e à presença de ALER (3665 cm^{-1}), indicando que o procedimento de geração de mesoporos (dessilicação ou síntese direta) aparentemente não influenciou natureza das hidroxilas superficiais das zeólitas.

A caracterização das amostras HZSD-n por espectroscopia de reflectância difusa da piridina adsorvida indicou a presença de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis nas mesmas, conforme apresentado na Figura 26. As análises das amostras dessilicadas apresentaram perfis bastante ruidosos não sendo possível a discussão dos mesmos.

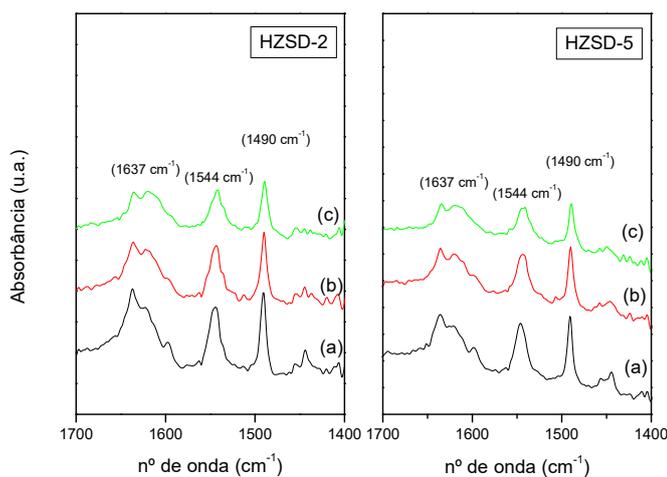
Figura 25. Análise por espectrometria no infravermelho com adsorção de piridina das amostras dessilicadas HZTA30 (a), HZTA60 (b), HZTA90 (c), HZTA120 (d), e obtidas por síntese direta HZSD-2 (e) e HZSD-5 (f) na faixa de 3800 a 3500 cm^{-1} .



Legenda: A: Amostras dessilicadas; B: Amostras sintetizadas

Fonte: O autor, 2019.

Figura 26. Análise por espectrometria no infravermelho com adsorção de piridina das amostras obtidas via síntese direta, na faixa de 1700 a 1400 cm^{-1} .



Legenda: (a) adsorção a 150°C (b) adsorção a 250°C (c) adsorção a 350°C.

Fonte: O autor, 2019.

3.1.5 Dessorção de amônia a temperatura programada

Para a caracterização de acidez dos catalisadores foram determinadas a densidade total de sítios ácidos e a distribuição de força destes sítios por dessorção de amônia à temperatura programada (TPD de NH_3). Para o cálculo da quantidade de sítios fortes, médios e fracos foi realizada a decomposição das curvas obtidas. A acidez total foi relacionada à quantidade de amônia quimissorvida e a força dos sítios foi inferida em função da temperatura máxima de dessorção da amônia. Os valores de densidade total de sítios ácidos são apresentados na Tabela 9, juntamente com as concentrações relativas de sítios ácidos fracos, moderados e fortes.

Tabela 9: Densidade total e distribuição de força dos sítios

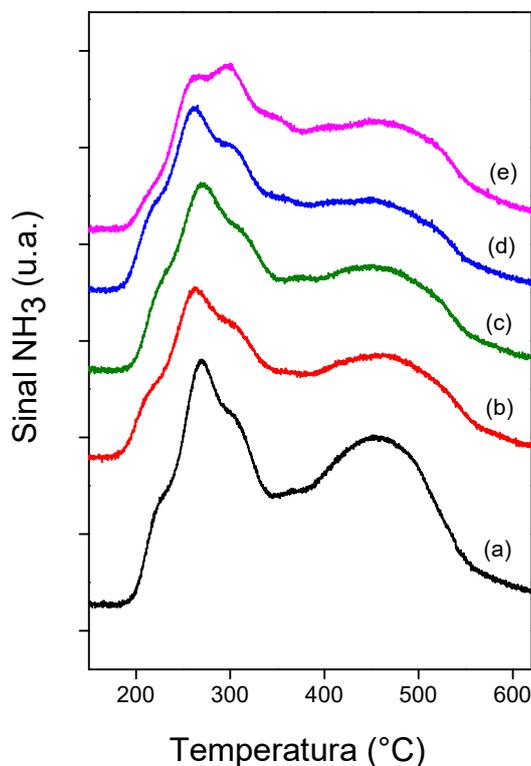
Amostra	Densidade total	Distribuição de força ácida					
	de sítios	Fracos		Intermediários		Fortes	
	$\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$	T_{max} (°C)	(%)	T_{max} (°C)	(%)	T_{max} (°C)	(%)
HZNT	1351	270	31	330	21	460	48
HZTA30	1108	260	29	315	19	456	52
HZTA60	944	262	22	310	27	449	51
HZTA90	749	253	25	295	31	444	44
HZTA120	665	264	21	314	23	451	56
HZSD-2	508	-	-	-	-	-	-
HZSD-5	395	-	-	-	-	-	-

Fonte: O autor, 2019.

Para as amostras submetidas ao tratamento alcalino (série HZTAx), as concentrações de sítios ácidos fracos, moderados e fortes foram obtidas a partir da decomposição dos perfis apresentados na Figura 27 em três picos, sendo o primeiro pico, correspondente à dessorção a temperaturas inferiores a 290 °C, associado aos sítios fracos, o segundo, associado à amônia dessorvida a temperaturas entre 290 e 350 °C, relacionado aos sítios moderados, e o terceiro pico, correspondente à dessorção a temperaturas maiores que 350 °C, associado aos sítios ácidos fortes. Os resultados da decomposição dos perfis de TPD das amostras sintetizadas não foram apresentados devido à dificuldade de deconvoluir os perfis das mesmas. Como pode ser observado na Tabela 9 foi verificada uma diminuição progressiva da densidade total de sítios ácidos para as amostras obtidas via tratamento alcalino, proporcional ao tempo de tratamento com a solução de NaOH. Por outro lado, a variação no tempo de tratamento não apresentou efeitos importantes sobre a força e a distribuição dos sítios ácidos.

A redução na densidade de sítios ácidos pode, a princípio, parecer inconsistente com a gradativa redução nos valores de SAR global e de rede apresentados na Tabela 7. No entanto, quando analisados em conjunto com os espectros obtidos por DRIFTS na região das vibrações estruturais da hidroxilas (Figura 23(A), que apontaram uma redução na intensidade das bandas relacionadas aos sítios ácidos de Brønsted e a formação de ALER, permitem sugerir que a remoção do silício ocorra preferencialmente nestas estruturas em ponte ($\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$, associadas à acidez de Brønsted) e que provavelmente as espécies de ALER geradas não apresentam características ácidas. Deste modo, a densidade total de sítios seria reduzida sem afetar a distribuição da força ácida dos mesmos.

Figura 27. Perfis de TPD-NH₃ para as amostras dessilicadas (HZTAx).



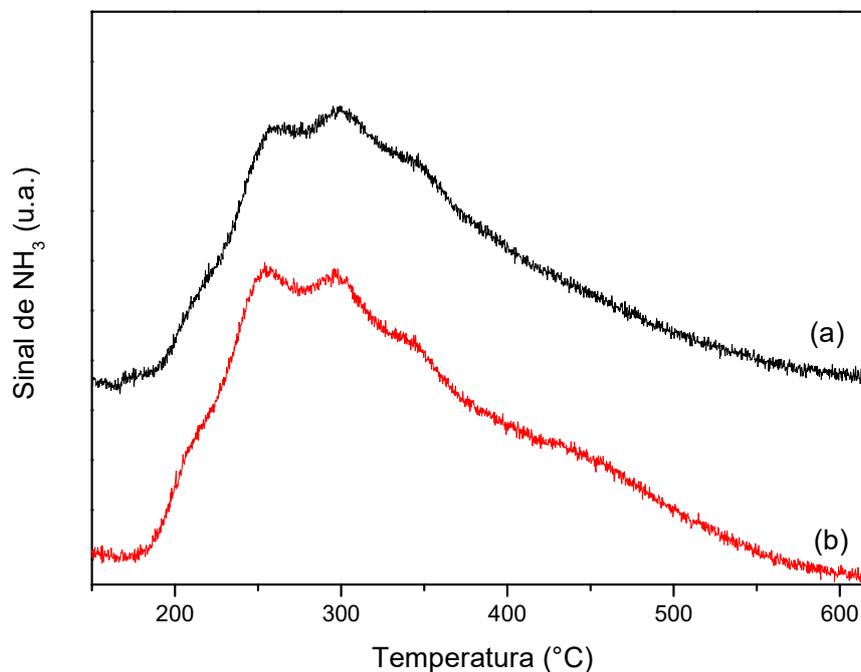
Legenda: (a) HZNT; (b) HZTA30; (c) HZTA60; (d) HZTA90; (e) HZTA120

Fonte: O autor, 2019.

A Figura 28 apresenta os perfis de TPD para as amostras sintetizadas, enquanto a densidade total de sítios e distribuição da força ácida dos mesmos é apresentada na Tabela 9.

Observa-se que ambas apresentam densidade de sítios ácidos inferior à observada para as amostras dessilicadas, o que estaria consistente com a sua maior SAR de rede. A análise dos perfis sugere o predomínio de sítios fracos ou de força intermediária com uma ampla distribuição de forças. Não foi possível realizar a deconvolução dos perfis de acidez das amostras HZSD-n, não sendo apresentados os valores percentuais dos sítios ácidos fracos, intermediários e fortes para as mesmas.

Figura 28. Perfis de TPD-NH₃ para as amostras obtidas por síntese direta (HZSD-n).



Legenda: (a) HZSD-2; (b) HZSD-5.

Fonte: O autor, 2019.

3.2 Avaliação Catalítica

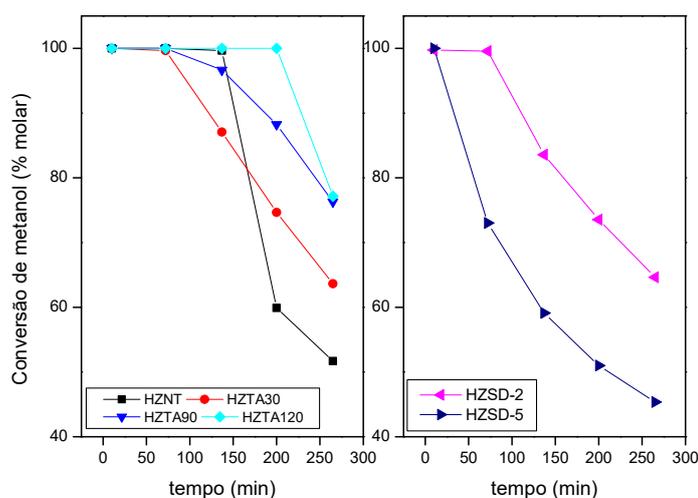
Serão apresentados os resultados de desempenho catalítico em relação às reações de transformação do metanol em hidrocarbonetos, transformação do etanol em hidrocarbonetos e eterificação do glicerol com terc-butanol para os dois grupos de amostras estudadas: as zeólitas dessilicadas via tratamento alcalino (HZTA30, HZTA60, HZTA90 e HZTA120) e as zeólitas HZSD-n preparadas por síntese direta utilizando organossilano como direcionador

mesoporoso (n representa a quantidade molar de TPOAC utilizada na composição do gel de síntese).

3.2.1 Conversão do metanol catalisada por zeólitas hierárquicas

A variação da conversão de metanol em função do tempo de reação, empregando-se uma velocidade espacial igual a $6,5\text{h}^{-1}$, pressão parcial de metanol de $0,12\text{ atm}$. e temperatura de reação de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, é apresentada na Figura 29 para as amostras da série HZTAx, a análise da atividade catalítica indica a seguinte sequência: $\text{HZTA120} > \text{HZTA90} > \text{HZTA30} > \text{HZNT}$. Os testes catalíticos para a conversão do metanol não foram realizados com a amostra HZTA60 devido à falta de amostra para réplicas dos resultados. Para as amostras obtidas via síntese direta HZSD-n, a sequência observada foi $\text{HZSD-2} > \text{HZSD-5}$.

Figura 29. Variação da conversão de metanol em função do tempo de reação para as amostras (a) HZNT, HZTA30, HZTA90, HZTA120; (b) HZSD-2 e HZSD-5 ($T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{MeOH}}=0,12\text{ atm}$, $\text{WHSV}=6,5\text{ h}^{-1}$).



Fonte: O autor, 2019.

Para a amostra precursora HZNT, observa-se que, a perda de estabilidade ocorreu após 150 minutos de reação e ao final de 4 h de reação, a conversão de metanol caiu de 100 % para aproximadamente 50 %, conforme observado na Figura 26.

Com relação à estabilidade das amostras dessilicadas, a Figura 29 mostra que a amostra HZTA30, ao contrário do observado para a sua precursora HZNT, sofreu uma desativação após 60 min de reação, porém este efeito foi menos significativo para tempos de reação superiores. Para a HZTA90, a desativação se deu a partir dos 60 min de reação de modo contínuo e gradativo, enquanto que para a amostra HZTA120 a conversão de metanol manteve-se em 100% até 250 minutos de reação, observando o início da desativação a partir desse tempo.

A desativação de catalisadores na reação MTO é um problema que diversos pesquisadores vem estudando. Sabe-se, que durante a reação, moléculas orgânicas de grande tamanho são formadas e que a partir destas são formadas os compostos olefínicos desejados, porém também podem reagir entre si e formar moléculas poliaromáticas, eventualmente, formando o coque. Estes compostos carbonáceos podem adsorver sobre os sítios ácidos, envenenando os centros ativo do catalisador. Além disso, a formação de coque leva ao bloqueio dos poros, o que restringe tanto o acesso dos reagentes quanto a saída dos produtos formados. Ambos os processos podem levar a desativação do catalisador (MORES, 2008).

Assim, conforme o observado na Figura 29, as amostras dessilicadas apresentaram estabilidades superiores, quando comparada com a zeólita convencional (HZNT), para tempos de reação superiores a 150 min. Tal comportamento foi mais significativo para a amostra HZTA120, o que estaria associado à minimização dos problemas difusionais devido à estrutura hierárquica desses materiais, facilitando a alta difusão das moléculas além da baixa densidade de sítios ácidos dos mesmos que dificultaria a deposição de coque e consequente desativação.

As amostras obtidas via síntese direta (HZSD-2 e HZSD-5) apresentaram estabilidades diferentes na reação de conversão do metanol em hidrocarbonetos. O catalisador HZSD-2 apresentou comportamento mais estável. Essa diferença evidencia que a concentração de direcionadores mesoporos utilizados na síntese dos catalisadores afeta não só a quantidade e o tamanho dos mesoporos de sua estrutura, como o desempenho catalítico na reação. Sendo

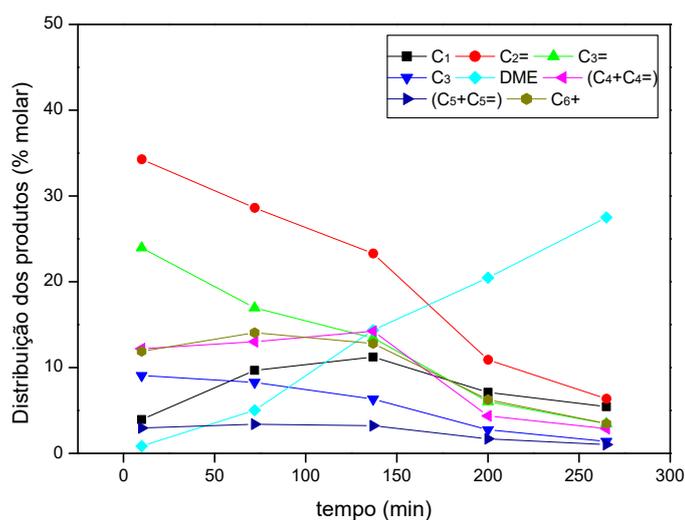
assim, sugere-se que devido às semelhanças texturais entre elas, a diferença de estabilidade pode ser explicada pela baixa acidez da amostra HZSD-5, não sendo suficiente para a reação.

Comportamento semelhante foi observado por Chen *et al.* 2018 ao realizarem a conversão de metanol em propeno utilizando catalisadores HZSM-5 hierárquicos sintetizados com organossilano como direcionador mesoporoso (TPOAC). Essas amostras apresentaram uma melhora na performance catalítica, afetando a atividade, estabilidade, distribuição de produtos e formação de coque, ao longo da reação.

Portanto, no presente capítulo, as diferenças observadas em relação ao teor de silício e, conseqüentemente, às propriedades ácidas, quando associadas às propriedades texturais desempenham um papel muito importante na estabilidade catalítica da reação de conversão de metanol.

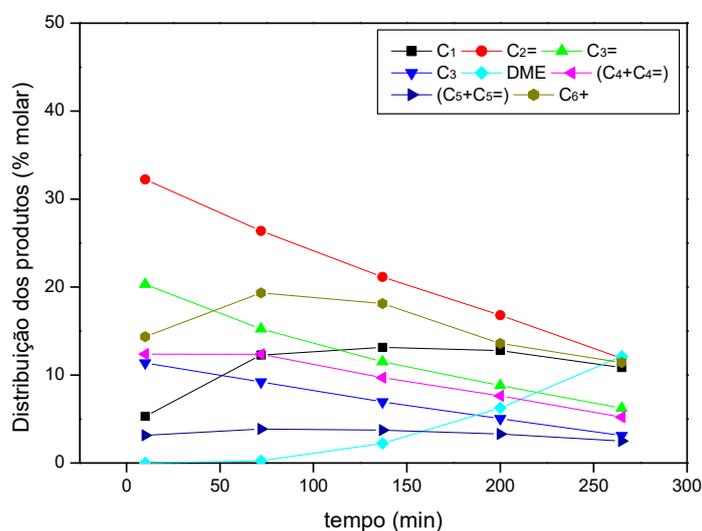
As Figuras 30, 31, 32 e 33 mostram a variação da distribuição dos produtos em função do tempo de reação para cada uma das amostras.

Figura 30. Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra HZNT ($T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{MeOH}}=0,12\text{ atm}$, $\text{WHSV}=6,5\text{ h}^{-1}$).



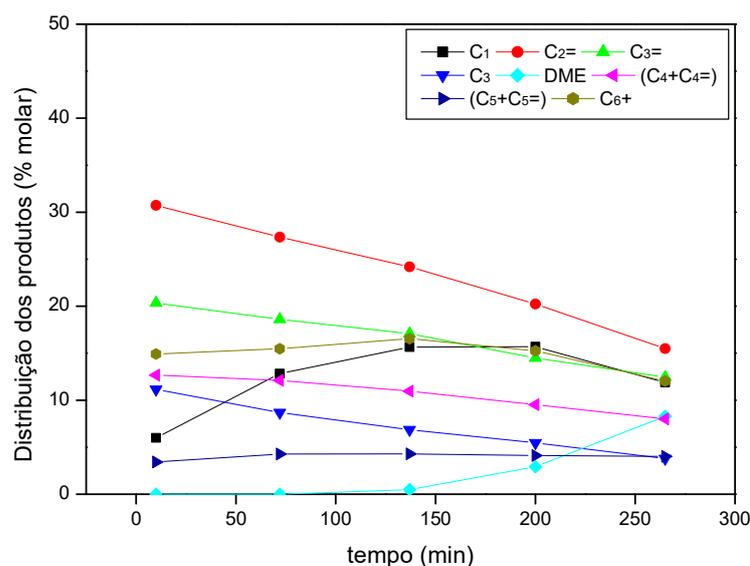
Fonte: O autor, 2019.

Figura 31. Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra HZTA30 ($T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p\text{MeOH}=0,12\text{ atm.}$, $\text{WHSV}=6,5\text{h}^{-1}$).



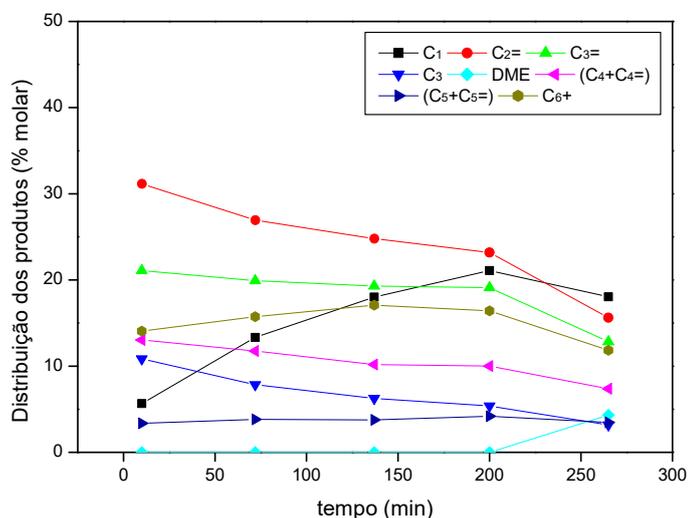
Fonte: O autor, 2019.

Figura 32. Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra HZTA90 ($T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p\text{MeOH}=0,12\text{ atm.}$, $\text{WHSV}=6,5\text{h}^{-1}$).



Fonte: O autor, 2019.

Figura 33. Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra HZTA120 ($T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{MeOH}}=0,12\text{ atm.}$, $\text{WHSV}=6,5\text{ h}^{-1}$).



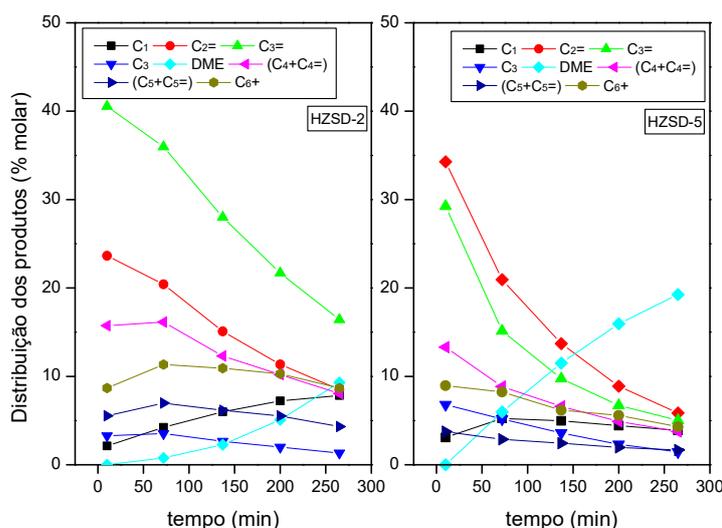
Fonte: O autor, 2019.

Comparando-se os resultados de seletividade da amostra precursora HZNT com as amostras modificadas por tratamento alcalino HZTAx, é possível notar uma maior estabilidade das amostras dessilicadas devido à formação tardia de DME nos testes catalíticos, destacando a amostra HZTA120, que apresenta o maior volume de mesoporos em sua estrutura e menor densidade de sítios ácidos, como sendo a mais estável de acordo com este critério. O mesmo foi observado por Zhou *et al.* 2017, que verificaram que as amostras submetidas ao tratamento alcalino com NaOH apresentaram menor acidez e um maior tempo de vida em relação à precursora, devido à maior área BET e maior volume de mesoporos, diminuindo a desativação por bloqueio dos poros por formação de coque. Sendo assim, mesmo diminuindo a quantidade de sítios ácidos, o tratamento alcalino favorece a difusão e acessibilidade dos sítios, impactando diretamente na estabilidade do catalisador.

Analisando a utilização dos sólidos preparados por síntese direta, na reação de conversão do metanol em hidrocarbonetos foi observado que a amostra HZSD-2 apresentou maior seletividade a propeno e aromáticos, assim como uma menor seletividade a eteno e

DME, se comparada à HZSD-5, na condição reacional estudada, conforme é apresentado na Figura 34.

Figura 34. Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para as amostras HZSD-n ($T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{MeOH}}=0,12\text{ atm.}$, $\text{WHSV}=6,5\text{ h}^{-1}$).



Fonte: O autor, 2019.

Choudhary et al (2006) propuseram que sítios ácidos fortes presentes na estrutura da HZSM-5 são os sítios ativos para a aromatização do metanol, porém que a presença de muita acidez no sólido também promove uma formação maior de coque, e uma consequente desativação rápida do material. Os resultados apresentados nas Figuras acima evidenciam que tanto a redução na densidade e na força dos sítios ácidos (considerada a partir da diminuição da temperatura máxima dos picos referentes aos sítios na deconvolução dos perfis de TPD, apresentados na Tabela 9) como a perda de área específica BET e volume de microporos, assim como o aumento do volume de mesoporos, observadas em função do tempo de tratamento alcalino (HZTax), ou da quantidade de organossilanos incorporados na estrutura do material (HZSD-n), tem efeito importante sobre o desempenho catalítico das amostras.

A Tabela 10 apresenta a distribuição (% molar) dos produtos para isoconversão inicial de MeOH igual a 100 %, situação em que os efeitos de deposição de coque podem ser

desprezados (tempo de reação = 5 minutos). Os resultados apresentados representam os principais produtos obtidos e mostram que, para todas as amostras estudadas, propeno e eteno foram identificados entre os principais produtos reacionais, acompanhados das frações C3, C4= (butenos), e C6 + (compostos com 6 ou mais átomos de carbono), além de quantidades pouco importantes de metano e (C5-C5=) (pentanos e pentenos). A formação de DME, intermediário na transformação do MeOH em olefinas, não foi observada ou se deu em quantidades pouco significativas dadas as conversões iniciais de MeOH altas.

Tabela 10. Distribuição dos produtos (% molar) para os catalisadores HZTA-x e HZSD-n (Tempo=5 min, pMeOH=0,12 atm. e WHSV= 6,5 gMeOH gcat.⁻¹h⁻¹).

% molar	HZNT	HZTA30	HZTA90	HZTA120	HZSD-2	HZSD-5
C1	3,9	5,3	6,0	5,6	2,1	3,1
C2	0,9	0,9	0,8	0,7	0,2	0,6
C2=	34,3	32,2	30,7	31,1	23,7	34,2
C3=	24,0	20,3	20,3	21,1	40,6	29,2
C3	9,0	11,3	11,1	10,9	3,3	6,8
DME	0,8	0	0	0	0	0
C4	0	0	0	0	0	0
C4=	12,2	12,4	12,7	13,0	15,7	13,3
C5 - C5=	3,0	3,1	3,4	3,3	5,5	3,7
C6+	11,9	14,3	15,0	14,6	8,7	9,0

Legenda: (C1) metano; (C2=) eteno; (C3=) propeno; (C3) propano; (DME) dimetiléter; (C4) butano; (C4 =) butenos; (C5- C5=) propano e propeno; (C6+) compostos com 6 ou mais átomos de carbono

Fonte: O autor, 2019.

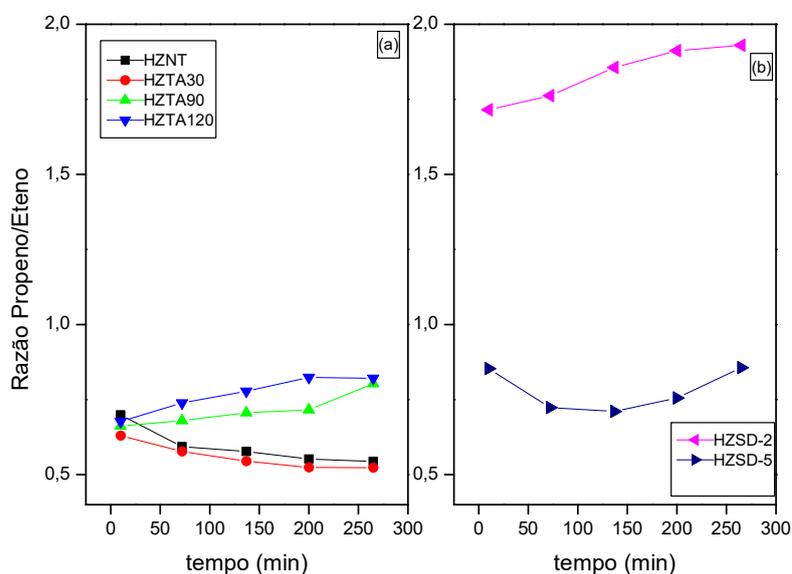
Para aos catalisadores obtidos por tratamento alcalino (HZT_{ax}), a dessilicação aumentou a seletividade dos produtos a aromáticos, porém o efeito do tempo de dessilicação não foi significativo visto que para todos os testes catalíticos, o padrão de distribuição dos produtos foi semelhante.

O comportamento das amostras obtidas via síntese direta (HZSD-n) sugere que as mesmas não apresentam acidez suficiente responsáveis pelas reações de oligomerização, craqueamento, aromatização e transferência de hidrogênio para subsequentemente gerar os hidrocarbonetos maiores, possivelmente, os sítios responsáveis para tais transformações sofram gradativa desativação ao longo da reação em função da formação de coque. Isto evidencia que apenas a geração de mesoporos nos catalisadores não é suficiente para garantir a seletividade de compostos maiores.

No que concerne aos produtos de interesse (aromáticos), a modificação por tratamento alcalino originou amostras que, em condições de conversão completa de MeOH e independente do tempo de dessilicação, resultou em pequeno acréscimo na seletividade a aromáticos, porém foram estáveis frente à desativação nas condições estudadas.

A razão propeno/eteno é um parâmetro interessante para a avaliação da eficiência do catalisador, visto que o propeno é um produto de interesse e o eteno evidencia a desativação do catalisador ao longo da reação; sendo assim, quanto maior for a razão P/E, maior é a eficiência do catalisador na reação. Na Figura 35 são apresentados os valores de razão Propeno/Eteno (*P/E*) obtidos ao longo dos testes catalíticos para os catalisadores estudados. É observado que as amostras dessilicadas apresentaram uma maior razão P/E ao longo da reação, a partir de tempo maior de tratamento alcalino (superior a 30 minutos). Para as amostras obtidas via síntese direta HZSD-n, a amostra HZSD-2 apresentou razão P/E superior à HZSD-5.

Figura 35. Razão Propeno/Eteno para os catalisadores HZTA-x e HZSD-n ao longo da reação. ($T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{MeOH}}=0,12\text{ atm}$, $\text{WHSV}=6,5\text{ h}^{-1}$)



Fonte: O autor, 2019.

Os resultados encontrados apresentam tendências semelhantes às relatadas por Rahmani e Taghizadeh (2017). Estes autores estudaram a reação de conversão do metanol em propeno utilizando zeólitas ZSM-5 modificadas via tratamento básico e verificaram que o sistema hierárquico de poros e a modificação na acidez dos sólidos, aumentava a estabilidade dos catalisadores e a seletividade para propeno, assim como a razão Propeno/Eteno. Os autores sugerem que reações intermediárias como a transferência de hidrogênio, ciclização e aromatização são favorecidas pela diminuição da quantidade de sítios ácidos fortes nos catalisadores.

Kim *et al* (2010) realizaram síntese de zeólita com organossilano (TPHAC) e observaram que a estabilidade dos catalisadores nas reações de metanol a hidrocarbonetos (MTH) pode ser aumentada através da geração de mesoporos na estrutura do sólido visto que zeólitas unicamente microporosas apresentam uma deposição mais rápida de coque nas paredes dos microporos de sua estrutura.

A partir dos resultados, no presente trabalho, foi observado que a geração de mesoporos pela dessilicação com NaOH, quando comparado com a amostra de partida, aumentou a estabilidade dos catalisadores; porém não foi eficiente para o aumento da seletividade para a produção de compostos volumosos (aromáticos), sendo eficiente para a formação de propeno para os testes realizados com as amostras tratadas para os tempos de tratamento alcalino superior a 30 minutos. Para as amostras obtidas via síntese direta, foi observado que a estabilidade não depende exclusivamente da presença de mesoporos e das características texturais, visto que ambas apresentam valores muito parecidos; sendo sugerida uma faixa ótima de acidez para a reação de conversão do metanol em produtos de interesse acima do valor apresentado pela HZSD-5.

3.2.2 Conversão do etanol catalisada por zeólitas hierárquicas

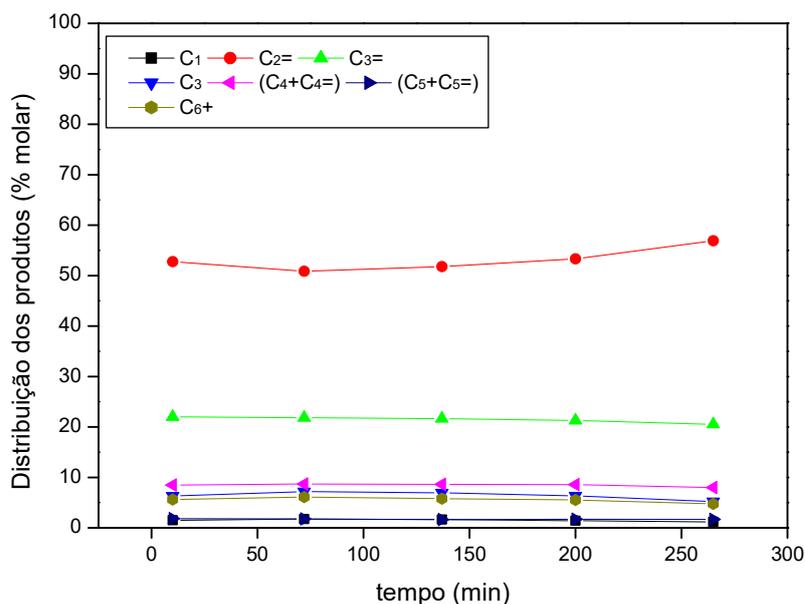
A performance catalítica dos diferentes catalisadores será comparada à luz de suas propriedades físicas e químicas. Para os testes realizados nas condições estudadas ($T = 500$ °C, $WHSV = 6,5 \text{ h}^{-1}$ e $WHSV = 2,2 \text{ h}^{-1}$), a conversão de etanol foi completa ao longo do tempo de reação empregado (4 h), sendo observado que, independentemente da velocidade espacial utilizada, o eteno foi o principal produto formado, não sendo observada a formação de éter etílico e acetaldeído.

O favorecimento à formação de propeno e de aromáticos com o aumento da temperatura da reação até 500 °C foi relatado na literatura por diferentes autores (INGRAM e LANCASHIRE, 1995; TALUKDAR *et al.*, 1997; SONG *et al.*, 2009) para a conversão do etanol catalisada por HZSM-5 (SAR = 11; 39 e 80) e por isso, esta foi a temperatura fixada para todos os testes catalíticos com o objetivo de avaliar a influência da velocidade espacial.

3.2.2.1 Comparação da Performance Catalítica sob Condições Operacionais Idênticas (WHSV = 6,5 h⁻¹)

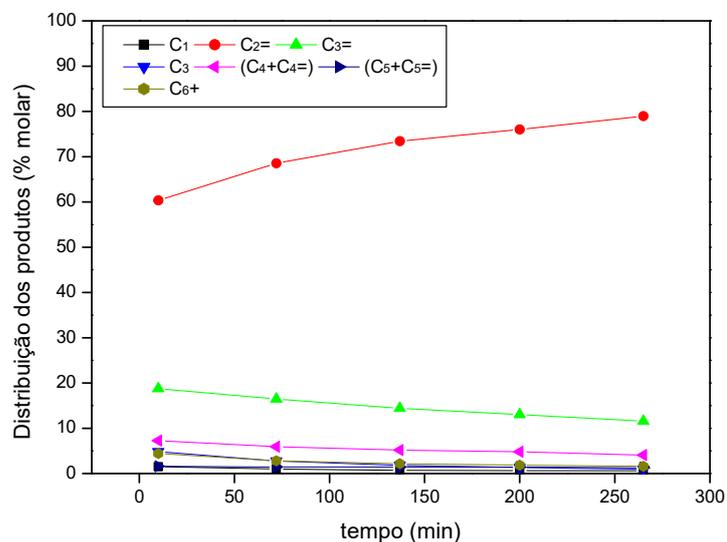
A distribuição dos produtos em função do tempo de reação, empregando-se uma velocidade espacial igual a 6,5 h⁻¹, pressão parcial de etanol de 0,12 atm. e temperatura de reação de 500 °C, é apresentada nas Figuras 36, 37, 38, 39 e 40 para as amostras da série HZTAx.

Figura 36. Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para amostra HZNT (T=500 °C, pEtOH=0,12 atm, WHSV=6,5h⁻¹)



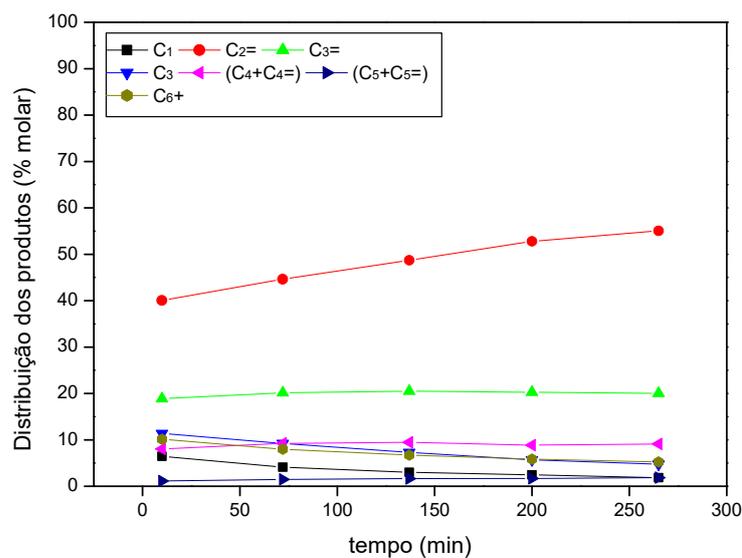
Fonte: O autor, 2019

Figura 37. Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para amostra HZTA30 ($T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{EtOH}}=0,12\text{ atm}$, $\text{WHSV}=6,5\text{h}^{-1}$)



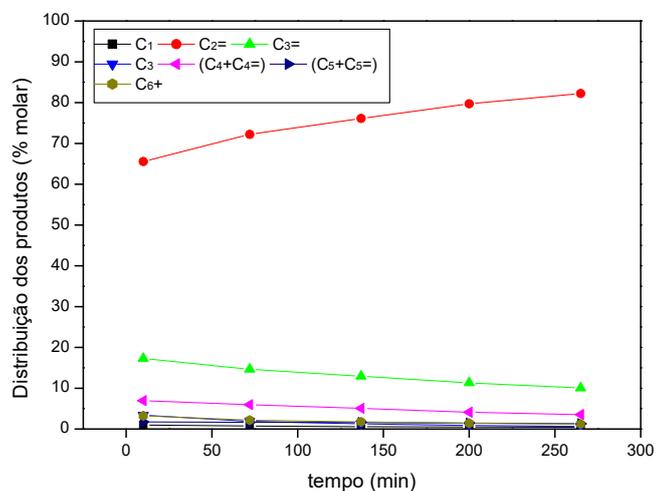
Fonte: O autor, 2019.

Figura 38. Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para amostra HZTA60 ($T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{EtOH}}=0,12\text{ atm}$, $\text{WHSV}=6,5\text{h}^{-1}$)



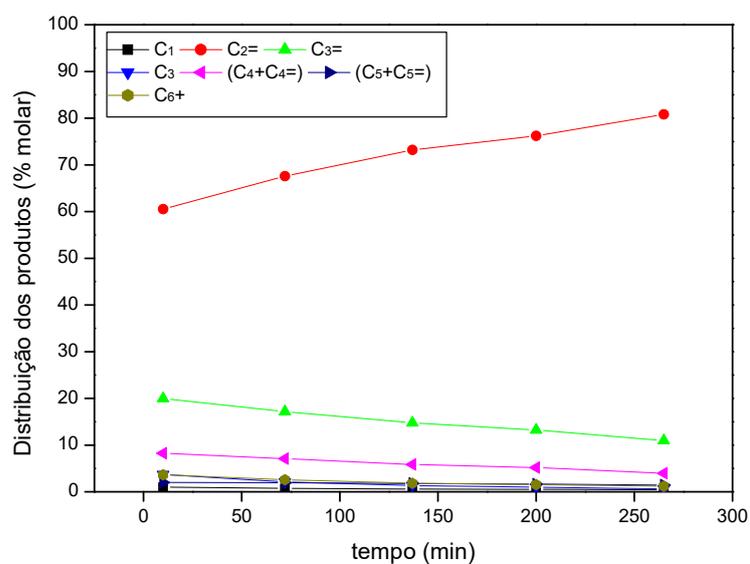
Fonte: O autor, 2019.

Figura 39. Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para amostra HZTA90 ($T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{EtOH}}=0,12\text{ atm}$, $\text{WHSV}=6,5\text{h}^{-1}$)



Fonte: O autor, 2019.

Figura 40. Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para amostra HZTA120 ($T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{EtOH}}=0,12\text{ atm}$, $\text{WHSV}=6,5\text{h}^{-1}$)

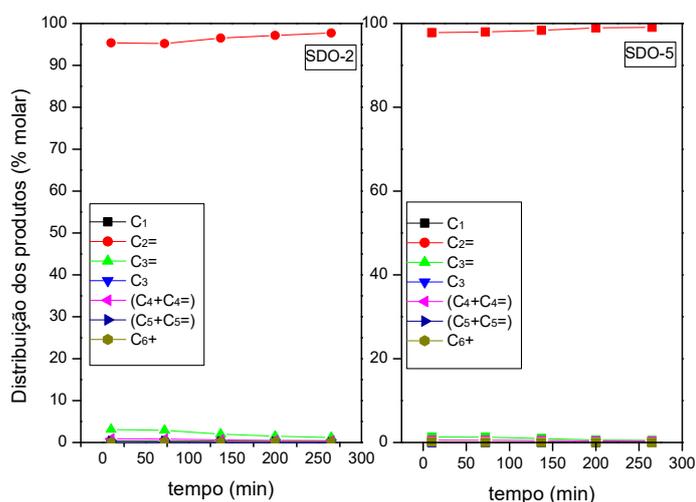


Fonte: O autor, 2019.

Como é possível observar nas Figuras acima, nessas condições reacionais ($WHSV = 6,5 \text{ h}^{-1}$) os principais produtos formados para todas as amostras foi o eteno em maior quantidade, seguido pelo propeno. Os produtos aromáticos de interesse foram produzidos em baixa quantidade em todos os testes catalíticos apresentados, variando sua produção, para a maioria das amostras, de 1% a 6%; com exceção do teste realizado com o catalisador HZTA60 que chegou a 10% de seletividade para aromáticos.

Para as amostras da série HZSD-n, a distribuição dos produtos em função do tempo de reação, empregando-se uma velocidade espacial igual a $6,5 \text{ h}^{-1}$, pressão parcial de etanol de 0,12 atm. e temperatura de reação de $500 \text{ }^\circ\text{C}$, é apresentada na Figura 41, na qual é possível observar que o eteno foi o principal produto formado (superior a 95%) e que a seletividade dos compostos aromáticos foi inferior a 0,5% nos testes realizados com as duas amostras HZSD-2 e HZSD-5 ao longo das 4h de teste catalítico. A seletividade a propeno variou entre 1 e 4% para a amostra HZSD-2 e entre 0 e 2% para a amostra HZSD-5.

Figura 41. Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para as amostras HZSD-2 e HZSD-5 ($T=500 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{EtOH}}=0,12 \text{ atm}$, $WHSV=6,5 \text{ h}^{-1}$)



Fonte: O autor, 2019.

Na Tabela 11 compara-se a distribuição de produtos formados nos primeiros 10 min. da reação, situação na qual os possíveis efeitos de desativação dos sítios catalíticos pela formação de coque sobre a distribuição dos produtos foi mínima.

Tabela 11: Distribuição dos produtos (% molar) para os catalisadores HZTAx e HZSD-n (Tempo=10 min, pEtOH=0,12 atm e WHSV= 6,5 gEtOH gcat.⁻¹h⁻¹).

	HZNT	HZTA30	HZTA60	HZTA90	HZTA120	HZSD-2	HZSD-5
C1	1,5	1,5	6,4	1,0	1,0	0	0
C2=	52,7	60,3	40,0	65,5	60,5	95,4	97,8
C3=	22,0	18,7	18,8	17,3	20,0	3,1	1,3
C6+	5,6	4,4	10,1	3,2	3,6	0,1	0,1

Legenda: (C1) metano; (C2=) eteno; (C3=) propeno; (C6+) compostos com 6 ou mais átomos de carbono

Fonte: O autor, 2019.

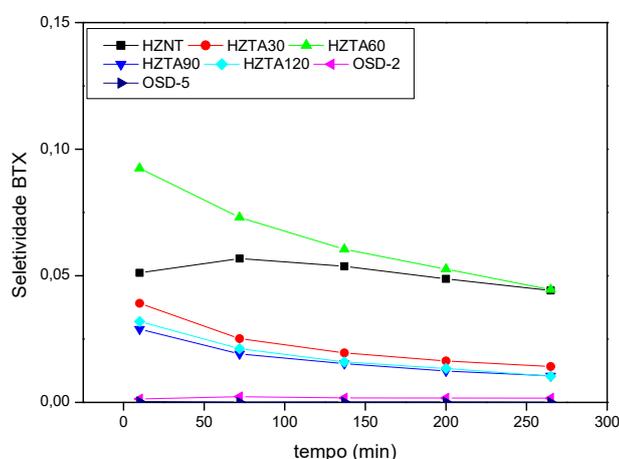
Analisando os primeiros 10 minutos de reação de conversão do etanol, nota-se que para as amostras HZTAx, as modificações estruturais de quantidade e tamanho de poros não beneficiou a formação de propeno, se comparada com a amostra comercial precursora HZNT. Além disso, para a seletividade dos produtos aromáticos, apenas a amostra HZTA60 apresentou um comportamento superior ao da amostra de partida, aumentando a seletividade em 80%. Esse resultado sugere que a geração de mesoporos não afetou de forma significativa a distribuição de produtos ao longo da reação, nessas condições.

Alves et al, 2012 observou que para amostra submetida ao tratamento alcalino na reação de ETH, quando comparada com a amostra precursora, apresentou um aumento na razão Propeno/Eteno, assim como a produção de olefinas, evidenciando a eficiência do catalisador. O mesmo comportamento foi observado para a amostra HZTA60 que apresentou uma razão Propeno/Eteno = 0,47 enquanto a amostra de partida HZNT apresentou uma razão P/E = 0,41; ambas em 10 minutos de conversão.

Experimentos realizados por Ramasamy *et al.* 2014 utilizando zeólitas hierárquicas sintetizadas, na reação de conversão do etanol em hidrocarbonetos, evidenciaram que tanto estas quanto zeólitas comerciais de similar razão Si/Al apresentaram uma conversão de 100% ao longo da reação. Também foi observado que em comparação com as zeólitas hierárquicas, os catalisadores comerciais apresentaram uma desativação mais rápida e menor tempo de vida. Neste trabalho, dentre as amostras estudadas, a única que apresentou um melhor desempenho catalítico que a amostra comercial HZNT, foi a amostra modificada via tratamento alcalino HZTA60.

Para melhor observação do efeito dos catalisadores na formação de benzeno, tolueno e xileno, os resultados de seletividade para estes produtos são apresentados na Figura 42. É possível observar que as amostras sintetizadas HZSD-n não apresentaram um bom desempenho para a formação de BTX, provavelmente devido à baixa densidade de sítios ácidos presente em suas estruturas. Analisando as amostras dessilicadas, em comparação com a amostra precursora HZNT apenas o catalisador HZTA60 apresentou uma maior conversão para aromáticos nos tempos iniciais; enquanto as outras amostras modificadas apresentaram inferior seletividade aos produtos de interesse.

Figura 42. Seletividade para aromáticos (BTX) em função do tempo de reação para as amostras HZNT, HZTA30, HZTA60, HZTA90, HZTA120, HZSD-2 e HZSD-5. T=500°C, pEtOH=0,12 atm, WHSV=6,5h⁻¹.

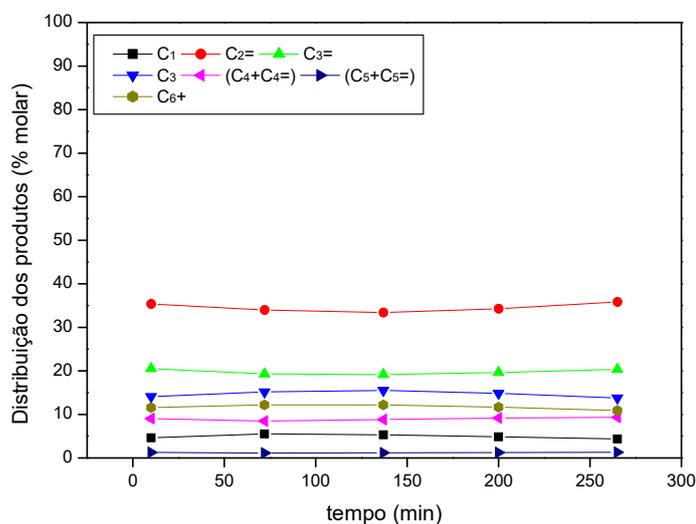


Fonte: O autor, 2019.

3.2.2.2 Comparação da Performance Catalítica sob Condições Operacionais Idênticas (WHSV = 2,2 h⁻¹)

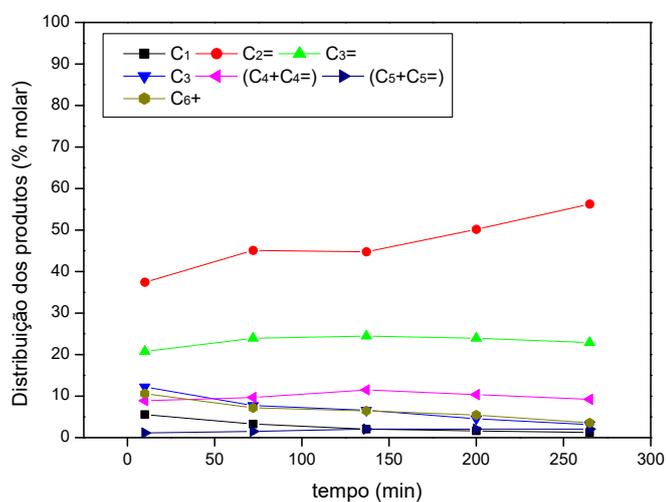
Visando a obtenção de uma distribuição dos produtos seletiva aos aromáticos de interesse, foram realizados testes catalíticos a 500 °C modificando-se a velocidade espacial de reação que inicialmente fora 6,5 g_{EtOH} g_{cat}⁻¹h⁻¹, para uma WHSV = 2,2 g_{EtOH} g_{cat}⁻¹h⁻¹, utilizando a mesma pressão parcial de etanol igual a 0,12 atm. Para melhor avaliação, da influência da velocidade espacial, foram apresentadas as distribuições dos produtos na velocidades espacial de 2,2 h⁻¹ (Figuras 43, 44, 45, 46 e 47), para cada catalisador empregado, em um mesmo tempo de reação: 10 minutos; situação na qual os possíveis efeitos de desativação dos sítios catalíticos pela formação de coque sobre a distribuição dos produtos foi mínima.

Figura 43. Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra HZNT. (t=10 min., T=500 °C, p_{EtOH}=0,12 atm, WHSV= 2,2 h⁻¹).



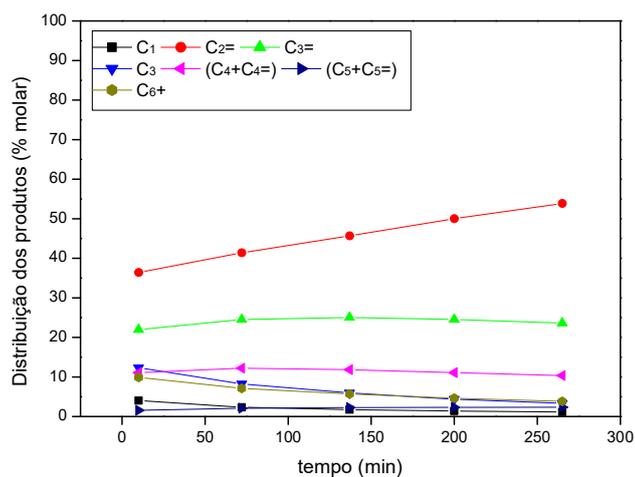
Fonte: O autor, 2019.

Figura 44. Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra HZTA30. ($t=10$ min., $T=500$ °C, $p_{\text{EtOH}}=0,12$ atm, $\text{WHSV}=2,2$ h⁻¹).



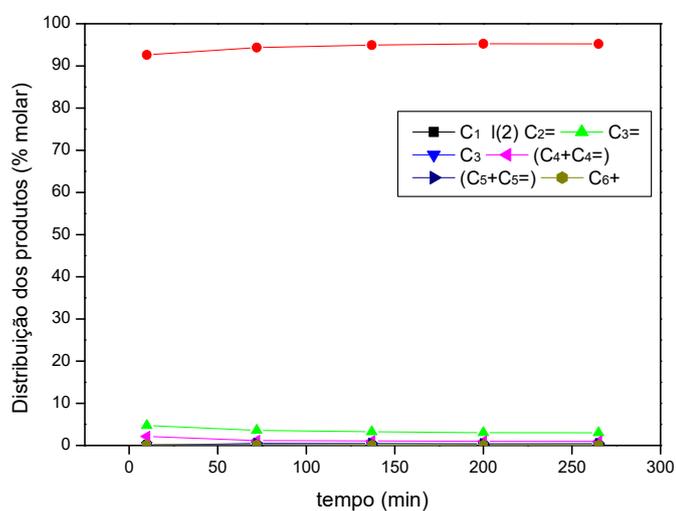
Fonte: O autor, 2019.

Figura 45. Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra HZTA60. ($t=10$ min., $T=500$ °C, $p_{\text{EtOH}}=0,12$ atm, $\text{WHSV}=2,2$ h⁻¹).



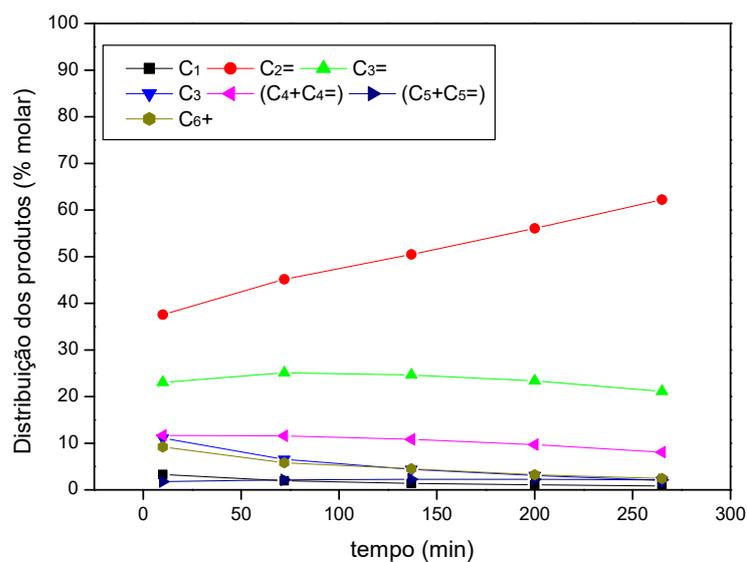
Fonte: O autor, 2019.

Figura 46. Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra HZTA90. ($t=10$ min., $T=500$ °C, $p_{EtOH}=0,12$ atm, $WHSV=2,2$ h⁻¹).



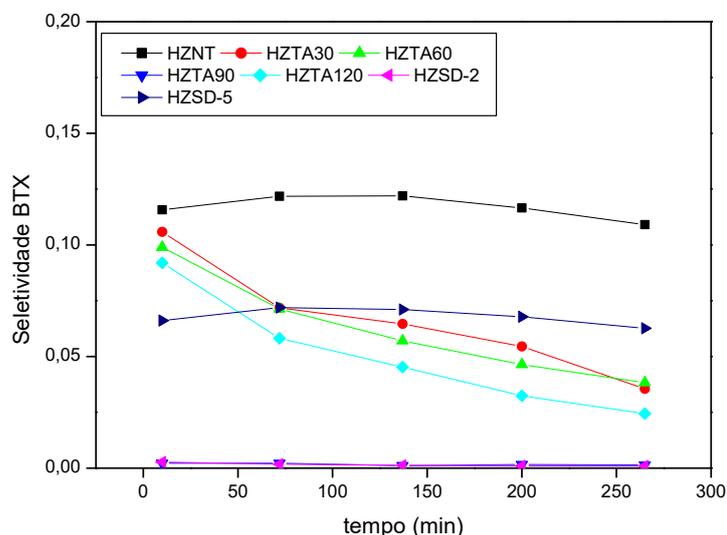
Fonte: O autor, 2019.

Figura 47. Distribuição dos produtos em função da velocidade espacial para a amostra HZTA120. ($t=10$ min., $T=500$ °C, $p_{EtOH}=0,12$ atm, $WHSV=2,2$ h⁻¹).



Fonte: O autor, 2019.

Figura 48. Seletividade para aromáticos (BTX) em função do tempo de reação para as amostras HZNT, HZTA30, HZTA60, HZTA90, HZTA120, HZSD-2 e HZSD-5. ($T=500^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{EtOH}}=0,12\text{ atm}$, $\text{WHSV}=2,2\text{ h}^{-1}$).



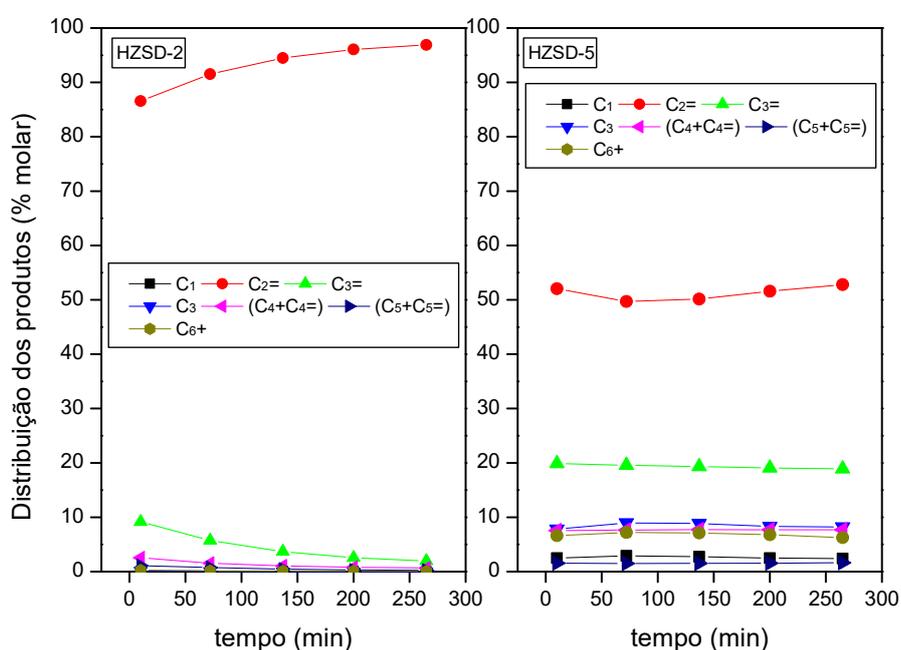
Fonte: O autor, 2019.

Com exceção da amostra HZTA90, todas as amostras modificadas via tratamento alcalino apresentaram um decréscimo na seletividade de eteno (para 10 minutos de reação) com a diminuição da velocidade espacial. Além disso, observa-se que a dessilicação promoveu uma maior seletividade a propeno, em $\text{WHSV} = 2,2\text{ h}^{-1}$, se comparada com a amostra precursora HZNT. As amostras HZTA30 e HZTA120 apresentaram um acréscimo na seletividade aos aromáticos (BTX) em baixa velocidade espacial (Figura 44 e Figura 47).

Para as amostras obtidas via síntese direta, conforme apresentado na Figura 49, a alteração na velocidade espacial dos testes catalíticos atuou de forma semelhante porém com diferentes intensidades. É possível destacar que a amostra HZSD-2, que apresenta menor volume de mesoporos em sua estrutura e maior densidade de sítios ácidos, teve uma diminuição na formação de eteno de 95,4% para 86,6%; enquanto o catalisador HZSD-5, que apresenta maior volume de mesoporos em sua estrutura e menor densidade de sítios ácidos, apresentou uma considerável diminuição na formação de eteno de 97,8% para 52%, elevando

a seletividade de propeno que inicialmente ($WHSV = 6,5h^{-1}$) foi de 1,3%, para 19,8% em baixa velocidade espacial.

Figura 49. Distribuição dos produtos (% molar) comparativa para as amostras HZSD-n, empregando-se tempo de reação de 10 minutos. ($T=500^{\circ}C$, $p_{EtOH}=0,12$ atm e $WHSV= 2,2$ gEtOH gcat. $^{-1}h^{-1}$).



Fonte: O autor, 2019

Na Tabela 12 compara-se a distribuição de produtos formados nos primeiros 10 min. da reação, situação na qual os possíveis efeitos de desativação dos sítios catalíticos pela formação de coque sobre a distribuição dos produtos foi mínima.

Tabela 12: Distribuição dos produtos (% molar) para os catalisadores HZTAx e HZSD-n (Tempo=10 min, pEtOH=0,12 atm e WHSV= 2,2 gEtOH gcat.⁻¹h⁻¹).

	HZNT	HZTA30	HZTA60	HZTA90	HZTA120	HZSD-2	HZSD-5
C1	4,6	5,5	4,0	0,1	3,3	0,1	2,5
C2=	35,3	37,4	36,4	92,6	37,5	86,5	52,0
C3=	20,5	20,7	22,0	4,7	23,0	9,2	19,8
C6+	11,5	10,5	9,8	0,2	9,1	0,3	6,6

Fonte: O autor, 2019.

Sousa (2013) observou que a influência do tempo de contato do reagente com o catalisador tem grande relação com o volume das moléculas formadas ao longo da reação. Para zeólitas HZSM-5, a seletividade para eteno diminui gradativamente com o aumento do tempo de contato (baixa WHSV), enquanto a seletividade a propeno, aumenta. O mesmo comportamento foi observado neste trabalho para as amostras obtidas via síntese direta HZSD-n, que são amostras de baixa densidade de sítios ácidos e quando submetidas às duas condições de velocidades espaciais, apresentaram um decréscimo significativo para a formação de eteno, e maior formação de propeno.

3.2.3 Eterificação do Glicerol com terc-butanol catalisada por zeólitas hierárquicas

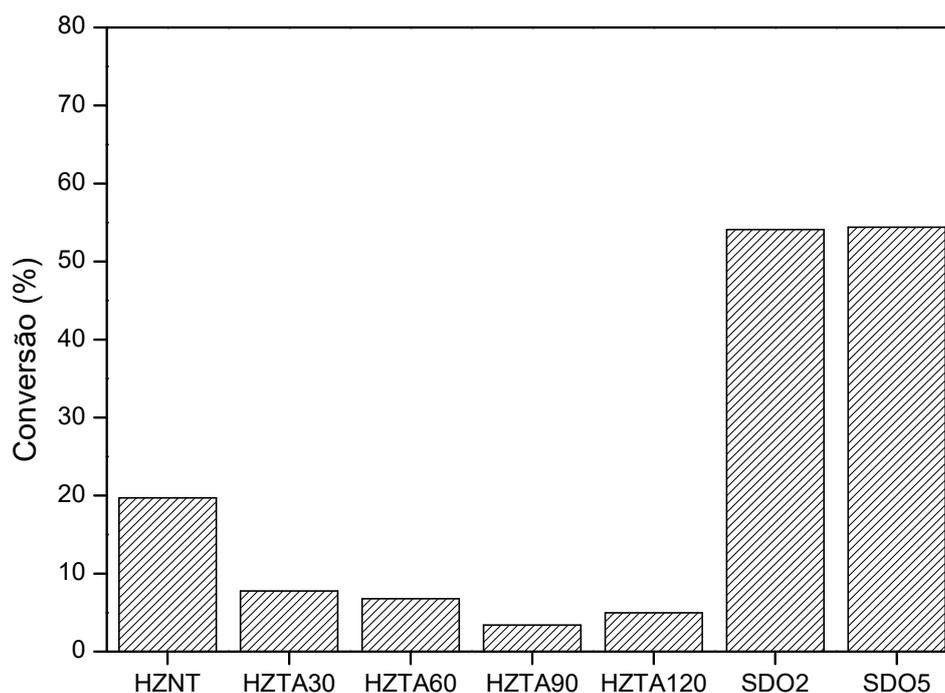
Os testes catalíticos de eterificação do glicerol foram realizados em fase líquida, sob pressão autógena, velocidade de agitação de 600 rpm, utilizando-se uma relação molar álcool/glicerol igual a 4 e uma concentração de catalisador de 7,5 % m/m definida em relação à massa de glicerol, em duas temperaturas: 90 °C e 100 °C. As condições experimentais

empregadas foram selecionadas a partir da literatura (VISWANADHAM *et al.*, 2013; KLEPÁČOVÁ *et al.*, 2005; VEIGA *et al.* 2017).

A acidez e as características texturais são propriedades catalíticas que desempenham um papel importante na reação de eterificação do glicerol com o álcool *tert*-butílico, por serem espécies volumosas. As etapas da reação envolvem a adsorção do grupo OH do álcool *tert*-butílico nos sítios ácidos de Brønsted seguida pela reação do álcool protonado com o glicerol, para formar os éteres derivados do glicerol. Segundo Vishwanadhan *et al.* (2013) a seletividade aos éteres volumosos é facilitada pela força ácida, bem como pela porosidade do sólido.

Nas condições experimentais estudadas, apenas éteres monossustituídos foram obtidos; não sendo observada a formação de éteres di e tri substituídos. Sendo assim os valores apresentados na Figura 50 de conversão do glicerol é unicamente para a formação de éteres monossustituídos.

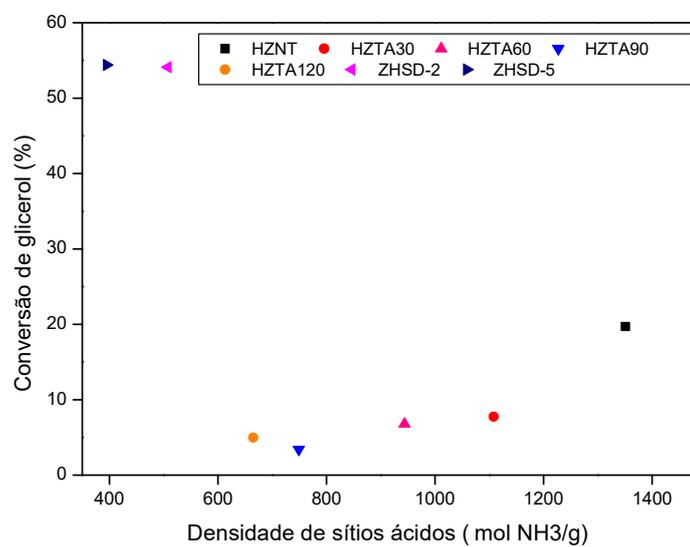
Figura 50. Resultados dos testes catalíticos da reação de esterificação do glicerol com terc-butanol para as zeólitas estudadas. Condições experimentais: temperatura da reação = 90 °C; relação molar etanol/glicerol = 4; quantidade de catalisador = 7,5 % m/m (em relação à massa de glicerol empregada); velocidade de agitação = 600 rpm; tempo de reação = 4 h.



Fonte: O autor, 2019.

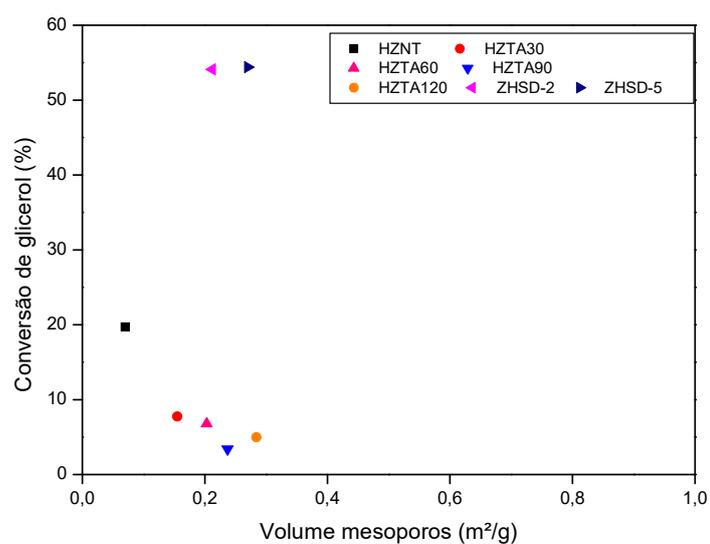
O resultado obtido para a amostra HZNT está consistente com o trabalho de Veiga (2016). Para a série HZTA_x verifica-se que a perda de acidez acarretou na perda de atividade das amostras para essa reação, como ilustrado na Figura 51 e que o aumento do volume de mesoporos não teve efeito significativo, apresentado na Figura 52.

Figura 51. Relação da conversão de glicerol ($T = 90^{\circ}\text{C}$) com a densidade de sítios ácidos das amostras.



Fonte: O autor, 2019.

Figura 52. Relação da conversão de glicerol ($T = 90^{\circ}\text{C}$) com o volume de mesoporos presente nas amostras.

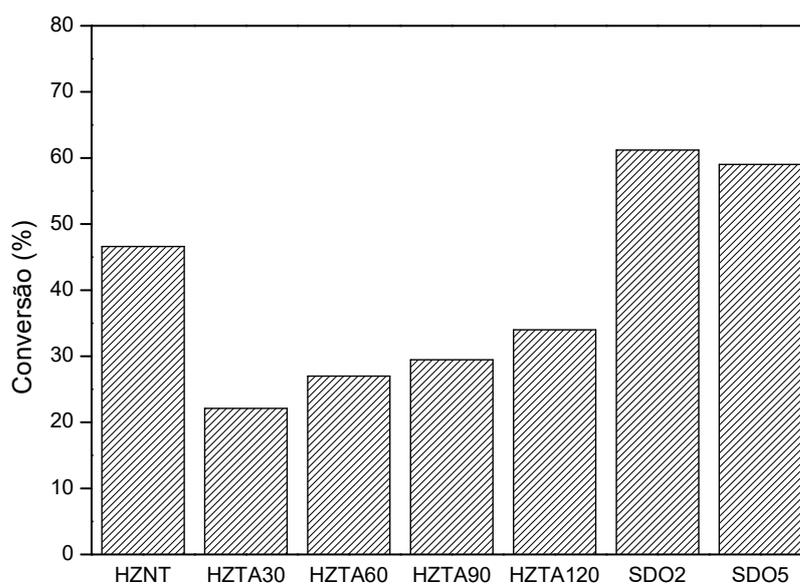


Fonte: O autor, 2019.

Constata-se assim que a acidez é o parâmetro principal para as amostras dessilicadas. Para esse grupo de amostras foi observado que quanto maior a acidez, maior a atividade para a reação. Para as amostras obtidas por síntese direta a acidez não é significativa, visto que obtiveram conversão de glicerol semelhante apesar dos valores diferentes de densidade de sítios ácidos.

Foram realizados testes catalíticos em condições experimentais similares, variando apenas a temperatura de reação (100 °C). A seletividade dos produtos para os catalisadores HZNT, HZTA30, HZTA60, HZTA90 e HZTA120 foi de 100 % em relação aos éteres monossustituídos; já para os catalisadores sintetizados HZSD-2 e HZSD-5, a seletividade para monoésteres de glicerol foi de 98 %, sendo 2% para os dissustituídos. A Figura 53 apresenta os valores de conversão do glicerol nessa temperatura.

Figura 53. Resultados dos testes catalíticos da reação de eterificação do glicerol com tert-butanol para as zeólitas estudadas. Condições experimentais: temperatura da reação = 100 °C; relação molar tert-butanol/glicerol = 4; quantidade de catalisador = 7,5 % m/m (em relação à massa de glicerol empregada); velocidade de agitação = 600 rpm; tempo de reação = 4 h.



Para a reação de eterificação do glicerol com o terc-butanol, era esperada uma maior seletividade para éteres di e/ou trissubstituídos devido ao aumento do tamanho dos poros da zeólita de partida (HZNT) através do tratamento alcalino. Como é possível observar nas Figuras 50, 51, 52 e 53, todas as amostras dessilicadas (HZTA30, HZTA60, HZTA90 e HZTA120) apresentaram valores de conversão do glicerol inferiores à amostra precursora para as duas temperaturas estudadas (90°C e 100°C); além de não modificar a seletividade dos produtos, visto que todos os testes realizados utilizando essas amostras como catalisadores, apresentou 100% de seletividade para os éteres monossustituídos.

Possíveis justificativas para esse comportamento seriam apesar do aumento do volume de mesoporos nas estruturas dos catalisadores, aos baixos valores de acidez das amostras diminuiriam a conversão do glicerol; visto que a reação de estudo tem como subproduto moléculas de água, podendo acarretar numa adsorção das mesmas no catalisador, dificultando o acesso dos reagentes. Comportamento parecido foi relatado por Frusteri *et al.* (2009) que observou que a água formada durante a reação inibia a eterificação do glicerol; sendo necessária a remoção das moléculas de água presentes no meio reacional para uma maior formação dos éteres di e trissubstituídos.

Para as amostras obtidas via síntese direta (HZSD-2 e HZSD-5), foram observados valores de conversão significativamente altos, comparando com a amostra comercial (HZNT).

Apesar da diferença de acidez e textura das amostras HZSD-2 e HZSD-5, elas têm atividades catalíticas idênticas e maiores que das amostras dessilicadas apesar de apresentarem uma faixa de SAR de rede entre 22 e 25 que coincide com a faixa apontada por Veiga (2016) para reações desse tipo. Comportamento semelhante de seletividade foi observado por Viswanadham *et al.* (2013) ao realizarem a eterificação do glicerol utilizando zeólitas diferentes, justificando a formação tendenciosa do éter monossustituído devido aos largos canais dos poros da estrutura da zeólita.

A diferença entre os resultados dos dois diferentes grupos de amostras estudados poderia ser explicado devido o fato de as espécies de ALER geradas nas amostras dessilicadas não apresentarem características ácidas, conforme relatado anteriormente; o que reduziria a densidade total de sítios sem afetar a distribuição da força ácida dos mesmos. Tais resultados poderiam ser confirmados e explicados pelo fator de hidrofobicidade para essas amostras.

CONCLUSÕES

No que se referem às caracterizações físico-químicas, texturais realizadas nas amostras obtidas via tratamento alcalino (HZTA30, HZTA60, HZTA90 e HZTA120) estudadas, verificou-se que a estrutura correspondente à zeólita ZSM-5 não foi alterada pelo tratamento alcalino seguido de troca iônica e calcinação, sendo verificada a diminuição da intensidade e pelo alargamento dos picos de difração (DRX), proporcional ao tempo que a amostra foi submetida ao tratamento alcalino. Pela análise química, foi observado que as amostras dessilicadas apresentaram SAR global inferior aos da amostra HZNT, numa tendência consistente com a dessilicação proporcionada por este procedimento. Observa-se que a remoção do silício aumentou com o aumento do tempo de tratamento, particularmente nos primeiros 90 min.

As análises de MAS-NMR ^{27}Al e MAS-NMR ^{18}Si evidenciaram a presença de espécies de ALER em quantidades superiores à existente no material de referência (HZNT), indicando que a dessilicação foi acompanhada da remoção de alumínio estrutural, visto que a remoção de átomos de silício estruturais tornaria menos estáveis as ligações envolvendo os átomos de alumínio da rede localizados nas proximidades, tornando mais fácil a sua remoção. No que se refere às propriedades texturais os resultados confirmam que a amostra HZNT é predominantemente microporosa, no entanto, o volume de microporos mostra-se levemente inferior ao esperado para materiais com estrutura do tipo MFI com elevada cristalinidade, o que pode ser atribuído à presença de ALER neste material. Foram observados aumentos para os volumes total e de mesoporos, com a extensão da dessilicação. Para as amostras tratadas por tempos maiores, observa-se um gradativo aumento do volume de mesoporos acompanhado da ampliação da faixa de diâmetro médio de mesoporos, chegando a 50-400 Å para a amostra HZTA120.

A identificação da banda a 3665 cm^{-1} nos espectros de *DRIFTS*, pode ser relacionada à presença de espécies alumínio extrarrede (ALER), confirma os resultados de MAS/NMR do ^{27}Al que apontaram o aumento na quantidade de ALER presente nas amostras após o tratamento alcalino. A tendência de aumento da quantidade de ALER como o aumento do tempo de tratamento resulta da remoção do alumínio juntamente com o silício. A intensidade

relativa da banda associada à presença de grupos silanol terminais localizados na superfície dos cristais aumenta com o aumento do tempo de tratamento alcalino, o que pode ser associado à remoção do silício com a formação de mesoporos. Sugere-se assim que estes grupos silanol criados estejam localizados principalmente na superfície interna dos mesoporos. É sugerido que remoção do silício ocorra preferencialmente nestas estruturas em ponte ($\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$, associadas à acidez de Brønsted) e que provavelmente as espécies de ALER geradas não apresentam características ácidas. Deste modo, a densidade total de sítios seria reduzida sem afetar a distribuição da força ácida dos mesmos

Foi verificada uma diminuição progressiva da densidade total de sítios ácidos, proporcional ao tempo de tratamento com a solução de NaOH. Por outro lado, a variação no tempo de tratamento não apresentou efeitos importantes sobre a força e a distribuição dos sítios ácidos. Quando analisados em conjunto com os espectros obtidos por DRIFTS na região das vibrações estruturais da hidroxilas, permitem sugerir que a remoção do silício ocorra preferencialmente nestas estruturas em ponte ($\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$, associadas à acidez de Brønsted) e que provavelmente as espécies de ALER geradas não apresentam características ácidas. Deste modo, a densidade total de sítios seria reduzida sem afetar a distribuição da força ácida dos mesmos

No que se referem às caracterizações físico-químicas, texturais realizadas nas amostras obtidas via síntese direta (HZSD-2 e HZSD-5) estudadas, verificou-se que a difratometria de raios X foi confirmada a obtenção de amostras com estrutura MFI. No entanto, observa-se que os picos de difração nas amostras sintetizadas são mais largos e apresentam-se menos resolvidos, sugerindo que estas amostras são menos cristalinas ou então são formadas por cristalitos com menor tamanho. Nos espectros de MAS/NMR do ^{27}Al foi observada a presença de dois picos, correspondentes às espécies de Al tetraédricas presentes na rede das zeólitas e a espécies extrarrede (ALER), com coordenação octaédrica. A presença das espécies de ALER foi, porém, menos significativa do que nas amostras dessilicadas.

Os resultados de análise textural evidenciaram a obtenção de um sólido micro-mesoporoso com valores de área BET e microporosidade similares, no entanto, é possível observar que a amostra HZSD-5 apresentou um volume total e volume de mesoporos superiores aos da HZSD-2, o que pode ser atribuído à maior quantidade do direcionador de mesoporos (TPOAC) presente no gel de síntese. Porém, quando as propriedades texturais das

amostras HZSD-2 e HZSD-5 são comparadas com as das amostras de Kim *et al* (2010) preparadas por procedimento idêntico, observa-se que os valores de área BET e volume de mesoporos são menores, o que pode ser relacionado à presença de ALER bloqueando parcialmente os poros das amostras sintetizadas no presente trabalho

No caso da amostra HZSD-5, observa-se, ainda um crescimento assintótico da isoterma para p/p_0 próximos a 1, o que poderia indicar o preenchimento do espaço interpartícula com o adsorbato. O fenômeno foi observado de modo mais significativo apenas para esta amostra e poderia estar refletindo os menores tamanhos de cristalito da mesma, como sugerido pelos difratogramas de raios X. Ambas apresentam densidade de sítios ácidos inferior à observada para as amostras dessilicadas, o que estaria consistente com a sua maior SAR de rede. A análise dos perfis sugere o predomínio de sítios fracos ou de força intermediária com uma ampla distribuição de forças.

Com relação à avaliação catalítica, foi possível observar que para a reação MTO as amostras dessilicadas apresentaram estabilidades superiores, quando comparada com a zeólita convencional (HZNT), para tempos de reação superiores a 150 min. Sendo mais significativo para a amostra HZTA120, o que estaria associado à minimização dos problemas difusionais devido à estrutura hierárquica desses materiais, facilitando a alta difusão das moléculas além da baixa densidade de sítios ácidos dos mesmos que dificultaria a deposição de coque e consequente desativação. A dessilicação aumentou a seletividade dos produtos aromáticos porém o efeito do tempo de dessilicação não foi significativo visto que para todos os testes catalíticos, o padrão de distribuição dos produtos foi semelhante. As amostras HZSD-2 e HZSD-5 apresentaram estabilidades diferentes na MTO. O catalisador HZSD-2 apresentou comportamento mais estável.

Essa diferença evidencia que a concentração de direcionadores mesoporos utilizados na síntese dos catalisadores afeta não só a quantidade e o tamanho dos mesoporos de sua estrutura, como o desempenho catalítico na reação. Sendo assim, sugere-se que devido às semelhanças texturais entre elas, a diferença de estabilidade pode ser explicada pela baixa acidez da amostra HZSD-5, não sendo suficiente para a reação

O comportamento das amostras obtidas via síntese direta (HZSD-n) sugere que as mesmas não apresentam acidez suficiente responsáveis pelas reações de oligomerização, craqueamento, aromatização e transferência de hidrogênio para subsequentemente gerar os

hidrocarbonetos maiores, possivelmente, os sítios responsáveis para tais transformações sofram gradativa desativação ao longo da reação em função da formação de coque. Isto evidencia que apenas a geração de mesoporos nos catalisadores não é suficiente para garantir a seletividade de compostos maiores.

Na reação ETO ($WHSV = 6,5 \text{ h}^{-1}$) é observado que as amostras sintetizadas HZSD-n não apresentaram um bom desempenho para a formação de BTX, provavelmente devido à baixa densidade de sítios ácidos presente em suas estruturas. Analisando as amostras dessilicadas, em comparação com a amostra precursora HZNT apenas o catalisador HZTA60 apresentou uma maior conversão para aromáticos nos tempos iniciais; enquanto as outras amostras modificadas apresentaram inferior seletividade aos produtos de interesse.

Para a eterificação do glicerol com terc-butanol, as amostras HZTAx apresentaram valores de conversão do glicerol inferiores à amostra precursora para as duas temperaturas estudadas (90°C e 100°C); além de não modificar a seletividade dos produtos, visto que todos os testes realizados utilizando essas amostras como catalisadores, apresentou 100% de seletividade para os éteres monossobstituídos. Esse comportamento sugere que apesar do aumento do volume de mesoporos nas estruturas dos catalisadores, aos baixos valores de acidez das amostras diminuíram a conversão do glicerol; visto que a reação de estudo tem como subproduto moléculas de água, podendo acarretar numa adsorção das mesmas no catalisador, dificultando o acesso dos reagentes.

Constata-se assim que para a eterificação do glicerol, a acidez é o parâmetro principal para as amostras dessilicadas. Para esse grupo de amostras foi observado que quanto maior a acidez, maior a atividade para a reação. Para as amostras obtidas por síntese direta a acidez não é significativa, visto que obtiveram conversão de glicerol semelhante apesar dos valores diferentes de densidade de sítios ácidos.

SUGESTÕES

Visando dar continuidade ao trabalho, sugere-se:

- Síntese de uma amostra (branco) como referência para as HZSD-n, onde não seja utilizado o direcionador mesoporoso (TPOAC).
- Testes de caracterização de hidrofobicidade, analisando o índice de dessorção de água e dessorção de tolueno para explicar os resultados obtidos na reação de eterificação do glicerol.

REFERÊNCIAS

AGUAYO, A.T.; GAYUBO, A. G.; VIVANCO, R.; OLAZAR, M.; BILBAO, J. Role of acidity and microporous structure in alternative catalysts for the transformation of methanol into olefins. *Appl. Catal. A: Gen.*, v. 283, p. 197-207, 2005

ALVES, I. C., NASCIMENTO, T. M. P. L., VELOSO, C. O., ZOTIN, F. Z. M., HENRIQUES, C. A., Geração de mesoporos em zeólitas zsm-5 e seus efeitos na conversão do etanol em olefinas. *Quim. Nova*, v 35, n. 8, p.1554-1559, 2012

ARRUDA, P.; RODRIGUES, R. & FELIPE, M.G.A., Glicerol: Um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica. *Revista Analytica*. 26, p. 56-62, 2007.

BAERLOCHER, C., MEIER, W.M., OLSON, D.H., Atlas of zeolite framework types - 5.ed., 2001.

Balanço Energético Nacional 2017: Ano base 2016 / Empresa de Pesquisa Energética. – Rio de Janeiro : EPE, 2017.

BARROS, Z. S. Transformação do metanol em olefinas leves catalisadas por zeólitas HZSM-5, 2007. f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

BEATRIZ, A., ARAÚJO, Y. J. K., LIMA, D. de P. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. *Quim. Nova*, v. 34, n.. 2, p. 306-319, 2011.

BEHR, A., EILTING, J., IRAWADI, K., LESCHINSKI, J., LINDNER, F. Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol. *Green Chemistry* v. 10, p.1-140, 2007.

BJÖRGEN, M.; SVELLE, S.; JOENSEN, F.; NERLOV, J.; KOLBOE, S.; BONINO, F.; PALUMBO, L.; BORDIGA, S.; OLSBYE, U. Conversion of methanol to hydrocarbons over zeolite H-ZSM5: On the origin of the olefinic species. *J. Catal*, v. 249, p. 195-207, 2007.

BJÖRGEN, M.; LILLERUD, K-P.; OLSBYE, U.; SVELLE, S. Conversion of methanol to hydrocarbons: hints to rational catalyst design from fundamental mechanistic studies on HZSM5. *Stud. Surf. Sci. Catal*, v. 167, p 463-468, 2007.

BLASCO, T., CORMA, A. MARTINEZTRIGUERO, J. Hydrothermal stabilization of ZSM-5 catalytic-cracking additives by phosphorus addition. *Journal of Catalysis*, v. 237 p.267–277, 2006.

BRAGA, A. A.; MORGON, N.H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. *Quim. Nova*, v. 30, n.1, p.178-188, 2007.

BU, L., Nimlos, M. R., Robichaud, D. J., & Kim, S. (2018) Diffusion of aromatic hydrocarbons in hierarchical mesoporous H-ZSM-5 zeolite. *Catalysis Today*, 312, p.73–81. doi:10.1016/j.cattod.2018.02.012

CAPRARIIS, B., FILIPPIS, P., PETRULLO, A., SCARSELLA, M. Hydrothermal liquefaction of biomass: Influence of temperature and biomass composition on the bio-oil production. *Fuel*, v. 208, p.618-625, 2017.

CHAVES, T. F., Síntese e Avaliação Catalítica das Zeólitas Com Estruturas BEA, MFI e MTW na Reação de Knoevenagel. 2014. f. Tese (Doutorado) - UFSCAR, São Carlos, São Paulo, 2014.

CHEN, H., YANG, M., SHANG, W., TONG, Y., LIU, B., HAN, X., ZHANG, J., HAO, Q., SUN, M., MA, X. Organosilane Surfactant-directed Synthesis of Hierarchical ZSM-5 Zeolites with Improved Catalytic Performance in MTP Reaction. *Ind. Eng. Chem. Res*, 2018.

CHOI, M.; CHO, H. S.; SRIVASTAVA, R.; VENKATESAN, C.; CHOI, D.; RYOO, R. Amphiphilic organosilane-directed synthesis of crystalline zeolite with tunable mesoporosity. *Nature materials*, v. 5, p. 718 - 723, 2006.

CHOUDHARY, T. V., KINAGE, A., BANERJEE, S., CHOUDHARY, V. R. Influence of Si/Ga and Si/Al ratios on propane aromatization over highly active H-GaAlMFI. *Catalysis Communications*, vol.7, p.166-169, 2006.

COLELLA, C.; GUALTIERI, A. F. Cronstedt's zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 105, p. 213-221, 2007.

DUBOIS, D. R.; OBRZUT, D. L.; LIU, J.; THUNDIMADATHIL, J.; ADEKKANATTU, P. M.; GUIN, J. A.; PUNNOOSE, A.; SEEHRA, S. M. Conversion of methanol to olefins over cobalt, manganese and nickel-incorporated SAPO-34 molecular sieves. *Fuel Processing Technology*, v. 83, p. 203-218, 2003.

FRUSTERI, F., ARENA, F., BONURA, G., CANNILLA, C., BLASIDI, O. Catalytic etherification of glycerol by tert-butyl alcohol to produce oxygenated additives for diesel fuel. *Applied Catalysis A: General*, v.367, p.77–83, 2009.

GIL, B.; MOKRZYCKI, L.; SULIKOWSKI, B.; OLEJNICZAK, Z.; WALAS, S.; Desilication of ZSM-5 and ZSM-12 zeolites: Impact on textural, acidic and catalytic properties. *Catal. Today*, v.152, p. 24-32, 2010.

GOPALAKRISHNAN, S., ZAMPIERI, A., SCHWIEGER, W., “Mesoporous ZSM-5 zeolites via alkali treatment for the direct hydroxylation of benzene to phenol with N₂O”, *Journal of Catalysis*, v. 260 p.193-197, 2008.

GROEN, J.C., PEFFER, L.A.A., MOOULIJN, J.A., PEREZ-RAMIREZ, J., “Mesoporosity development in ZSM-5 zeolite upon optimized desilication conditions in alkaline medium”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v.241 p. 53–58, 2004.

GIANNETTO, G. *Zeolitas*. Caracas: Editora Innovación Tecnológica, 1990.

GUINET, M.; RIBEIRO, F. R. *Zeólitos – um nanomundo ao serviço da catálise*. Ed. Fundação Calouste Gulbenkian, 2004.

ILIAS, S., BHAN, A. Mechanism of the catalytic conversion of methanol to hydrocarbons. *ACS Catal.* v.3, p.18–31, 2013.

INGRAM, C.W., LANCASHIRE, R. On the formation of C₃ hydrocarbons during the conversion of ethanol using HZSM-5 catalyst, *Catalysis Letters*, v.31, p.395-403, 1995.

IZA – *International Zeolite Association*. Disponível em: <www.iza-online.org>. Acesso em: 10 fev. 2019.

FLANIGEN, E. M. Zeolites and molecular sieves: na historical perspective - studies in surface science and catalysis, 137. 2001

KARINEN, R. S.; KRAUSE, A. O. I. New biocomponents from glycerol. *Applied Catalysis A: General*, v.306, p. 128–133, 2006.

KEIL, F. J. Methanol to hydrocarbons: process technology. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 29, p. 49-66, 1999.

KIM, J., CHOI, M., RYOO, R. Effect of mesoporosity against the deactivation of MFI zeolite catalyst during the methanol-to-hydrocarbon conversion process. *Journal of Catalysis* v. 269 p. 219-228, 2010.

KLEPÁČOVÁ, K.; MRAVEC, D.; BAJUS, M. *Tert*-butylation of glycerol catalyzed by ion-exchange resins. *Applied Catalysis A: General*, v.294, p. 141–147, 2005.

KLEPÁČOVÁ, K.; MRAVEC, D.; BAJUS, M. Etherification of Glycerol with *Tert*-Butyl alcohol catalysed by ion exchange resins. *Chemical Papers*, v.60, n.3, p. 224–230, 2006.

KLEPÁČOVÁ, K.; MRAVEC, D.; KASZONYI, A.; BAJUS, M. Etherification of glycerol and ethylene glycol by isobutylene. *Applied Catalysis A: General*, v.328, n.1, p.1–13, 2007.

KOEKKOEKA, A. J. J, TEMPELMANA, C. H. L, DEGIRMENCIA, V., FENGB, Z., GUO, M., LI, C., HENSEN, E. J. M. Hierarchical zeolites prepared by organosilane templating: A study of the synthesis mechanism and catalytic activity. *Catalysis Today*, v. 168, p.96-111, 2011.

KOEMPEL, H.; LIEBNER, W. Lurgi's methanol to propylene (MTP) report on a successful commercialisation. In: NORONHA, F. B.; SCHMAL, M.; SOUSA-AGUIAR, E.F. (Orgs). *Studies in Surface Science and Catalysis*. v. 167, p 261-267, 2007.

LUNA, F. J. Modificação de Zeólitas para uso em catálise. *Química Nova*, v. 24, p. 885-892, 2001.

LUZ, A. B. da; LINS, F. A. F. Rochas e minerais industriais. CETEM/MTC, Rio de Janeiro, 2005.

MARTINS, L., CARDOSO, D. Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. *Química Nova*, v. 29, p.358-364, 2006.

MELIAN-CABRERA, I., ESPINOSA, S., GROEN, J. C., LINDEN, B., KAPTEIJN, F., MOULIJN, J.A. Utilizing full-exchange capacity of zeolites by alkaline leaching: Preparation of Fe-ZSM5 and application in N₂O decomposition. *Journal of Catalysis*, v. 238, p.250-259, 2006.

OGURA, M., SHINOMIYA, S., TATENO, J., NARA, Y., NOMURA, M., KIKUCHI, E., MATSUKATA, M. Alkali-treatment technique – new method for modification of structural and acid-catalytic properties of ZSM-5 zeolites, *Applied Catalysis A: General*, v. 219 p. 33-43, 2001.

POLATO, C. M. S. Isomerização de n-butenos sobre zeólitas de poros médios. 200. f. Dissertação (Mestrado) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2000.

RAHMANI, M. & TAGHIZADEH, M. *Reac Kinet Mech Cat* p 122: 409, 2017.

RAMASAMY, K. K., ZHANG, H., SUN, J., WANG, Y. Conversion of ethanol to hydrocarbons on hierarchicalHZSM-5 zeolites. *Catalysis Today*, v. 238, p. 103-110, 2014.

RIBEIRO, M. F., FERNANDES, A. Zeólitos: O fascínio da natureza e da ciência. Sociedade Portuguesa de Química, série II, n. 34, vol. 38, 2014.

.

SIMONE, N., CARVALHO, W. A., MANDELLI, D., RYOO, R. Nanostructured MFI-type zeolites as catalysts in glycerol etherification with tert-butyl alcohol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, n. 422, p. 115-121, 2016.

SILVA, C. R. D. Formação de mesoporos na síntese de zeólitas ZSM-5 via nanomoldagem – Avaliação no craqueamento de n-decano. 2008 126 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, 2008.

SILVA, L. V. Produção de ácido cítrico por *yarrowia lipolytica* utilizando glicerol como fonte de carbono. 2010. 109f. Dissertação (Mestrado) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

SONG, Y.-Q.; Feng, Y-L.; Liu, F.; Kang, C-L.; Zhou, X-L.; Xy, L-Y.; Yu, G-X.; Effect of variations in pore structure and acidity of alkali treated ZSM-5 on the isomerization performance. *J. Mol. Catal. A: Chem.* v. 310, p.130-137, 2009.

SOUSA, Z. S. B.; Conversão de etanol em produtos de interesse para a indústria petroquímica. 2013. 217f. Tese (Doutorado) – COOPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

SVELLE, S., SOMMER, L., BARBERA, K., VENNESTROM, P. N. R., OLSBYE, U., LILLERUD, K. P., BORDIGA, S., PAN, Y. H., BEATO, P. How defects and crystal morphology control the effects of desilication. *Catalysis Today*, v.168, p. 38-47, 2011.

TALUKDAR, A. K. K., BHATTACHARYYA, G., SIVASANKER S., “HZSM-5 catalysed conversion of aqueous ethanol to hydrocarbons. *Applied Catalysis A: General*, v.148, pp.357-371, 1997.

TARACH, K. A., TEKLA, J., MAKOWSKI, W., FILEK, U., MLEKODAJ, K., GIRMAN, V., CHOI, M., GORA-MAREK, K. Catalytic dehydration of ethanol over hierarchical ZSM-5 zeolites: studies of their acidity and porosity properties. *Catal. Sci. Technol.*, v. 6, p.3568-3584, 2016.

TREACY, M. M. J., HIGGINS, J. B., Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites, 4. ed. Amsterdam: Elsevier, 2001.

VISWANADHAM, N., SAXENA, S. K., KUMAR, J., SREENIVASULU, P., NANDAN, D. Catalytic performance of nano crystalline H-ZSM-5 in ethanol to gasoline (ETG) reaction. *Fuel*, v.95, p. 298–304, 2012

UMPIERRE, A. P., MACHADO, F. Gliceroquímica e Valorização do Glicerol. *Rev. Virtual Quim.*, v.5, p. 106-116, 2013.

VEIGA, P. M. Uso de zeólitas ácidas na conversão de glicóis em produtos de interesse comercial. 2016. f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

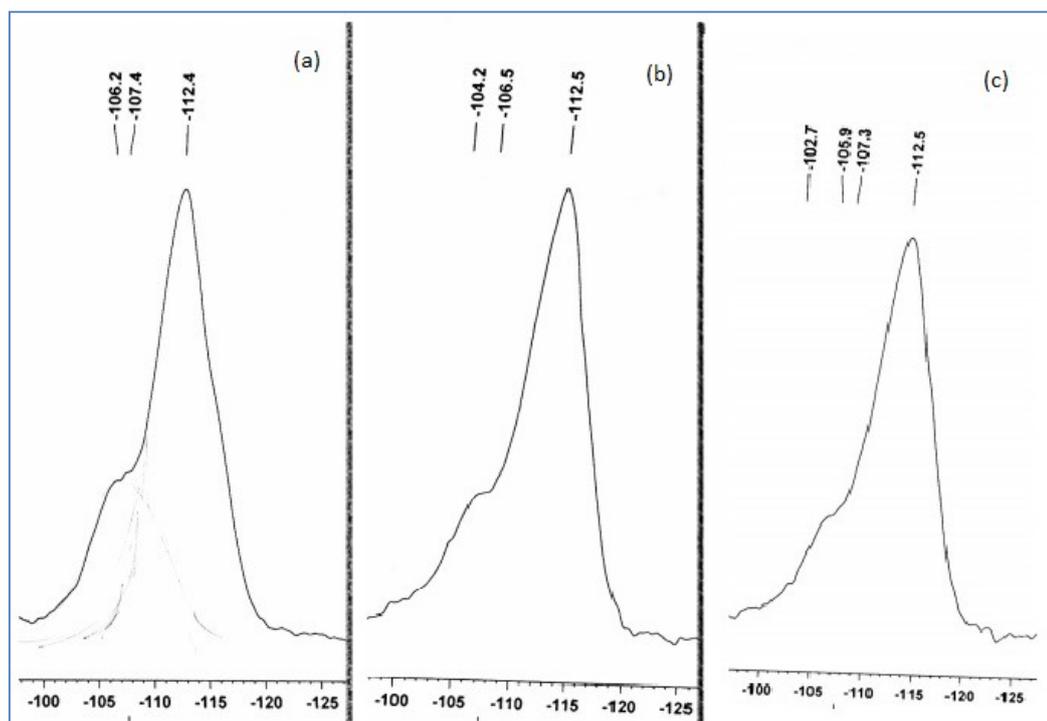
VEIGA, P. M., GOMES, A. C. L., VELOSO, C. O., HENRIQUES, C. A. Acid zeolites for glycerol etherification with ethyl alcohol: Catalytic activity and catalyst properties. *Applied Catalysis A: General* v. 548, p. 2-15, 2017.

VERBOEKEND, D., CHABANEIX, A. M., THOMAS, K., GILSON, J., PEREZ-RAMIREZ, J. Mesoporous ZSM-22 zeolite obtained by desilication: peculiarities associated with crystal morphology and aluminium distribution. *CrystEngComm*, v. 13, 2011.

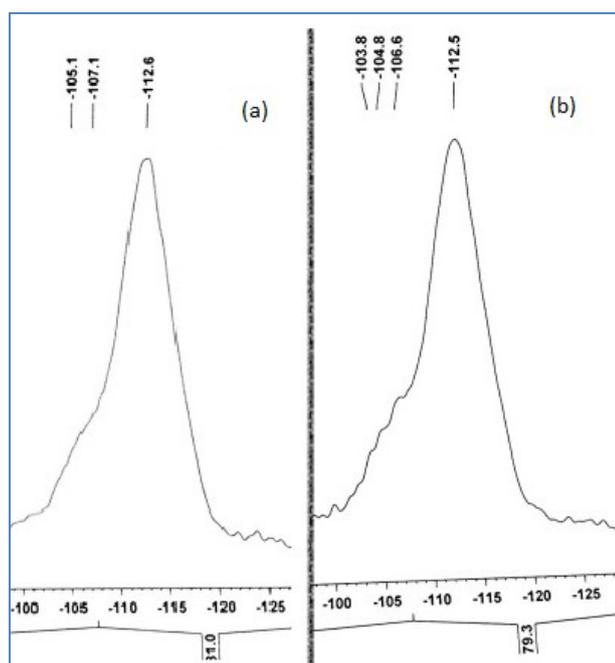
VISWANADHAM, N.; SAXENA, S. K. Etherification of glycerol for improved production of oxygenates. *Fuel*, v.103, p. 980–986, 2013.

XING, L., WEI, Z., WEN, Z., ZHU, X. Catalytic study for methanol aromatization over hierarchical ZSM-5 zeolite synthesized by kaolin. *Petroleum science and technology*. v. 35, p. 2235-2240, 2017.

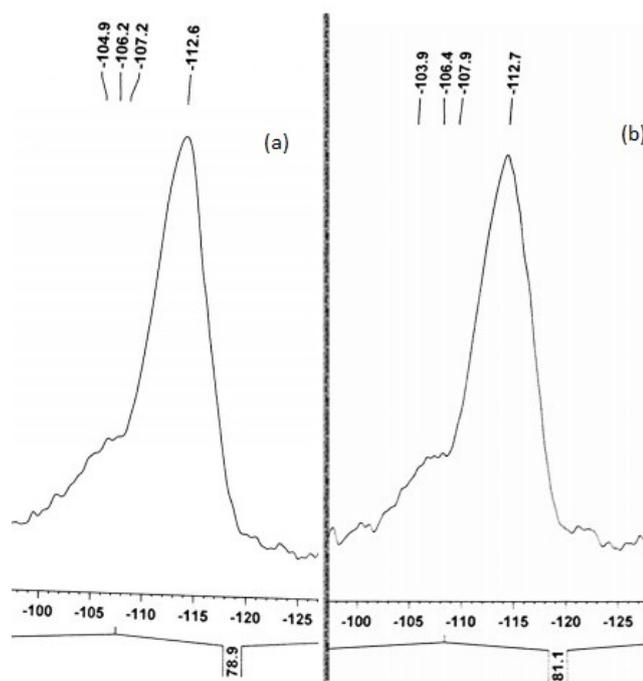
ZHOU, F., GAO, Y., WU, G., MA, F., LIU, C. Improved catalytic performance and decreased coke formation in post-treated ZSM-5 zeolites for methanol aromatization. *Microporous and Mesoporous Materials* v. 240 p.96-107, 2017.

APÊNDICE A – Espectros de MAS-NMR ^{29}Si Figura 54. Espectros de RMN ^{29}Si das zeólitas hznt (a), HZTA30 (b) e HZTA60 (c)

Fonte: O autor, 2019.

Figura 55. Espectros de RMN ^{29}Si das zeólitas HZTA90 (a) e HZTA120 (b)

Fonte: O autor, 2019.

Figura 56. Espectros de RMN ^{29}Si das zeólitas HZSD-2(a) e HZSD-5(b).

Fonte: O autor, 2019.