



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA - UNB

INSTITUTO DE QUÍMICA

CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

**ESTUDO DA MODIFICAÇÃO DE ZEÓLITA *BEA POR
DESALUMINIZAÇÃO E IMPREGNAÇÃO COM ZINCO**

RAFAEL MONTEIRO SOUSA

ORIENTADORA: Prof^ª. Dr^ª. SÍLVIA CLÁUDIA LOUREIRO DIAS

BRASÍLIA, DF



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA - UNB

INSTITUTO DE QUÍMICA

CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

**ESTUDO DA MODIFICAÇÃO DE ZEÓLITA *BEA POR
DESALUMINIZAÇÃO E IMPREGNAÇÃO COM ZINCO**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Instituto de Química
da Universidade do Brasília como
parte dos requisitos necessários à
obtenção do título de Bacharel em
Química.

BRASÍLIA, DF

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por estar sempre comigo me dando saúde e forças para enfrentar todos os desafios.

À minha orientadora Sílvia Cláudia Loureiro Dias por ter me acolhido e por todos os ensinamentos que me tornaram não só um profissional melhor como uma pessoa melhor. É uma honra ser seu aluno e serei eternamente grato por tudo que a senhora fez por mim.

Ao professor José Alves Dias pelas contribuições neste trabalho, além dos ensinamentos e momentos de descontração, os quais me ajudaram muito.

Aos professores Daniel Francisco Scalabrini Machado e Marcello Moreira Santos por aceitarem o convite para a minha banca.

A minha mãe Luisa por ocupar o papel tanto de pai como de mãe, por sempre me ajudar e me apoiar nos momentos difíceis, pelas orações e por fazer o possível e o impossível para me proporcionar uma estrutura para os meus estudos.

Ao meu pai Aquiles Monteiro de Oliveira, que de onde ele estiver, tenho certeza de que ele está orgulhoso de mim.

A minha namorada Marta Oliveira de Araújo por todo carinho, amor e por sempre estar disposta a me ajudar.

Aos meus amigos Kaleb, Rodrigo e Yago pela amizade de longa data, pelas risadas e por sempre estarem ao meu lado.

Ao Gabriel Paiva Jorge por seguir comigo ao longo desse curso, sempre me motivando a continuar e por construir essa amizade que eu levarei para a vida.

Aos meus familiares que me apoiaram ao longo desta caminhada.

A todos os meus educadores que contribuíram com a minha formação.

Aos amigos do LabCat por terem me acolhido, pelas amizades construídas, por sempre estarem dispostos a me ajudar e por contribuírem com meu aprendizado. (André, Anna Carolina, Deborah, Elon, Gabriel, Giovana, João, Juliene, Lais, Mateus, Pablo).

Aos órgãos de incentivo: CAPES, CNPq e FAPDF

RESUMO

No cenário atual o constante desenvolvimento de pesquisas e métodos de obtenção de variados produtos químicos que sigam os princípios da química verde vem mostrando resultados promissores. Dentre esses processos a reação catalítica de desidratação do etanol tem grande relevância do ponto de vista da química fina. Neste trabalho, foram preparados catalisadores modificados através da desaluminização em estado sólido por meio do hexafluorsilicato de amônio e impregnação de cloreto de zinco (10 e 20 mol%) na zeólita *BEA. Os catalisadores foram caracterizados através de DRX, FRX/EDX, FTIR e fisissorção de N₂ a baixa temperatura. Alguns catalisadores foram aplicados na reação modelo de desidratação do etanol. Os resultados de análise de fluorescência de raios X (FRX/EDX) mostraram um aumento no valor da razão Si/Al de 12,5 (*BEA amoniaca) para 18,7 (*BEA desaluminizada), causado pela remoção de 22 mol% de Al e a adição de 12 mol% de Si a amostra. Estudos da análise de difração de raios X (DRX) de pó evidenciaram que a estrutura de zeólita permaneceu intacta mesmo após a realização do processo de desaluminização, além de indicar uma boa dispersão do cloreto de zinco. Resultados de análise textural através da fisissorção de N₂ a baixa temperatura indicaram que a amostra desaluminizada e impregnada com 10 mol% (ZnBEAD10) foi a amostra que apresentou os menores dados de parâmetros texturais (áreas de microporos, mesoporos e externa). A aplicação de alguns catalisadores na reação modelo de desidratação do etanol indicou que a zeólita *BEA protônica apresentou os melhores dados de conversão (90%) e seletividade (95%) para etileno, enquanto a zeólita *BEA desaluminizada apresentou melhor seletividade (70%) para dietil éter e conversão de 70%. O catalisador com 20% de zinco apresentou baixa conversão (10%), indicando que estudos posteriores são necessários com outras porcentagens para a verificação da influência do zinco nos catalisadores na referida reação modelo.

SUMÁRIO

Agradecimentos	3
Resumo	4
Lista de Figuras	6
Lista de Tabelas e Esquemas	7
Lista de Abreviaturas e Siglas	7
1. Introdução	8
2. Revisão Bibliográfica	9
2.1 <i>Química verde</i>	9
2.2 <i>Biomassa e etanol</i>	9
2.3 <i>Zeólitas</i>	10
2.4 <i>Zeólita *BEA</i>	11
2.5 <i>Desaluminização</i>	16
2.6 <i>Aplicação em reação modelo</i>	17
3. Objetivos	20
3.1 <i>Objetivo principal</i>	20
3.2 <i>Objetivos específicos</i>	20
4. Materiais e Métodos	21
4.1 <i>Materiais</i>	21
4.2 <i>Desaluminização da zeólita *BEA</i>	21
4.3 <i>Impregnação da zeólita *BEA protônica (HB) com ZnCl₂</i>	22
4.4 <i>Caracterização</i>	22
4.5 <i>Aplicação em reação modelo</i>	24
5. Resultados e Discussão	25
5.1 <i>Caracterização estrutural e morfológica dos catalisadores</i>	25
5.2 <i>Aplicação dos catalisadores</i>	31
6. Conclusões e Perspectivas	33
7. Referências	34

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Unidade de construção secundária (a), visão superior (b) e lateral (c) da camada centrossimétrica [15].

Figura 2: Associações referentes as camadas de construção adjacentes na zeólita *BEA [15].

Figura 3: Representação dos tipos de translação entre as camadas de construção [15].

Figura 4: Modos de conexão periódica das camadas de interface no plano 2D (plano *ac* ou plano *bc*) [15].

Figura 5: Projeção (010) da estrutura de intercrescimento da zeólita *BEA [15].

Figura 6. Padrões de DRX dos catalisadores *BEA na forma amoniacal (NH₄B), protônica (HB), desaluminizada (BD), impregnada com zinco 10 mol% (ZnBEA10), impregnada com zinco 20 mol% (ZnBEA20) e impregnada com zinco 10 mol% na *BEA desaluminizada (ZnBEAD10).

Figura 7. Espectros de FTIR da NH₄B, HB e BD.

Figura 8. Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ das amostras (a) NH₄BEA, (b) HB, (c) BD, (d) ZnBEAD10, (e) ZnBEA10 e (f) ZnBEA20.

Figura 9: Distribuição de áreas de microporo, externa e mesoporo.

Figura 10: Conversão de etanol dos catalisadores HB, BD70 e ZnBEA20.

Figura 11: Seletividade para etileno e DEE dos catalisadores HB, BD70 e ZnBEA20.

LISTA DE TABELAS E ESQUEMAS

Tabela 1: Classificação das zeólitas pelo tamanho de poro [8].

Tabela 2. Porcentagens de alumínio e silício na BEA antes e depois da desaluminização por FRX/EDX.

Tabela 3: Propriedades texturais dos catalisadores.

Tabela 4. Cristalinidade, dados texturais e razão Si/Al para BEA amoniacal (NH₄B), BEA protônica (HB) e catalisadores impregnados.

Esquema 1: Mecanismo da desidratação catalítica de etanol para a formação de etileno. [23].

Esquema 2: Mecanismo de desidratação catalítica de etanol para a formação de dietil éter [23].

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

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

*BEA – Zeólita beta

BET – Brunauer – Emmet – Teller

BJH – Barrett – Joiner – Halenda

DEE – Dietil éter

DRX – Difração de raios X

FRX/EDX – Fluorescência de raios X por energia dispersiva

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

HSFA – Hexafluorsilicato de amônio

1. INTRODUÇÃO

Com a crescente mudança nas políticas relacionadas a sustentabilidade ambiental, a necessidade de estudos científicos que favorecem os princípios da Química Verde vem tendo um grande destaque dentro do meio científico [1]. Embora a dependência energética ainda seja baseada em fontes fósseis, problemas relacionados a instabilidade de preços, disputas por reservas, esgotamento, poluição e aquecimento global desempenham papel cada vez mais relevantes [2]. A importância da utilização de matérias-primas como a biomassa torna-se crucial quando o assunto é meio ambiente visto que tal matéria orgânica além de sustentável, permite a obtenção de vasta gama de produtos que são usados comercialmente [3]. Materiais como o etileno e o dietil éter (DEE), obtidos através da biomassa, são amplamente usados na indústria por serem moléculas plataforma que podem ser transformadas em outras como olefinas de cadeia curta, polietilenos ou outros tipos de polímeros [4].

Tais conversões, entretanto podem gerar produtos não desejáveis ou nem gerar produtos e por isso, a utilização da catálise heterogênea dentro da conversão da matéria-prima é um valioso recurso [5]. Uma classe de catalisadores heterogêneos de grande destaque são as zeólitas devido as suas propriedades bem definidas, tais como: tamanho de poro, dimensão molecular, presença de sítios ácidos tanto de Brønsted quanto de Lewis, estabilidade térmica e hidrotérmica, entre outras. Essas propriedades tornam as zeólitas catalisadores altamente seletivos, favorecendo seu uso em uma série de aplicações, inclusive na conversão de compostos [6].

Ao se estudar mais sobre as zeólitas e suas características é possível notar que certas modificações realizadas após sua síntese se mostram bastante eficientes na mudança da seletividade catalítica, tornando assim o catalisador mais eficiente [7]. Tais mudanças acabam favorecendo as interações do catalisador com os reagentes, provocando assim um aumento tanto na conversão quanto na seletividade [8]. Algumas mudanças bastante utilizadas na catálise envolvendo zeólitas são a desaluminização, que consiste na modificação da razão Si/Al nas zeólitas e a impregnação que consiste na dispersão de uma solução de um componente ativo na superfície da zeólita. Essas modificações são responsáveis por muitos resultados importantes na literatura [9].

Diante do exposto, o objetivo geral do presente trabalho é a modificação da zeólita *BEA por desaluminização e impregnação com zinco.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 *Química verde*

A definição de Química Verde baseia-se no desenvolvimento de produtos e processos químicos através de procedimentos que reduzem ou eliminam o uso e geração de substâncias perigosas [10]. Em seu artigo, Paul T. Anastas *et al* enunciam os 12 princípios da Química Verde como critérios ou diretrizes que devem ser aplicados em todas as áreas da química a fim de se obter um desenvolvimento de substâncias mais sustentáveis dentro da química [10]. Na catálise, tais princípios podem ser bem aplicados, visto que os sistemas catalíticos podem se adequar através, por exemplo, da possibilidade de utilização de solventes alternativos, como a água; do aumento da eficiência de uma reação à medida que se diminui a energia de ativação; da diminuição de grandes quantidades de reagentes e da melhora da seletividade de produtos. Tais princípios possuem como benefício a diminuição das quantidades de energia e matéria utilizadas e consequentemente, a diminuição do desperdício [11].

2.2 *Biomassa e etanol*

Atualmente, com o avanço nas propostas de diminuição do uso de fontes fósseis, a procura por fontes renováveis vem tendo um grande destaque no mundo. A biomassa, por exemplo, tem uma grande importância quando nos referimos a substituição de combustível fóssil pelo biocombustível, onde a biomassa apresenta características semelhantes ao fóssil, como baixo custo, baixa emissão de poluentes, fonte de carbono renovável e armazenamento de energia na forma de ligações químicas. Baseado nesses ideais, a utilização de compostos como etanol na produção de etileno para suprir, por exemplo, a alta demanda de plástico é um atrativo para a indústria [11].

A utilização de etanol atualmente é, em sua grande parte, como substituinte para o combustível fóssil, porém com as constantes mudanças que vem acontecendo com o mundo, como o aquecimento global, a escassez de fontes de petróleo de fácil extração e, consequentemente, um aumento dos preços de seus derivados, cresceram os investimentos em pesquisas para a utilização de etanol como matéria prima para a

produção dos derivados obtidos do petróleo, tais como etileno, acetaldeído, entre outros [12].

O interesse e investimento nos estudos envolvendo o etanol são importantes para o mundo devido a maneira na qual obtemos tais produtos a partir do etanol. A conversão catalítica do etanol ocorre por reações de desidratação, o que o torna uma matéria-prima de extrema importância quando relacionada a química verde e seus princípios. Além disso, pesquisas mais recentes mostram que a conversão de eteno (ou etileno) via reação de desidratação de etanol gera um maior ganho ambiental (cerca de 32,0 MJ de energia) e uma menor liberação de CO₂ (cerca de 1,87 Kg) na atmosfera quando comparado ao combustível fóssil [13].

Ao passar dos anos, o principal catalisador heterogêneo mais utilizado e estudado nesta reação catalítica tem sido as zeólitas e modificações nas mesmas. Várias propostas de modificações nos diferentes tipos de zeólitas existentes mostram bons resultados de rendimento e seletividade, não somente para a conversão em etileno, como em outros derivados do petróleo [11].

2.3 Zeólitas

As zeólitas apresentam um esqueleto cristalino formado pela combinação de tetraedros TO₄ (T = Si, Al, B, Ga, Ge, Fe, P, Co, etc.) unidos entre si através de átomos de oxigênio comuns e com densidade estrutural entre 12,1 e 20,6 átomos coordenados tetraedricamente por 1000 Å³. Nessa estrutura, temos a presença de alguns tipos de canais e cavidades de dimensões moleculares, nos quais geralmente se localizam cátions de compensação, moléculas de água, entre outros adsorbatos [8]. As zeólitas possuem uma série de características que as tornam ótimos catalisadores, algumas delas como: estabilidade térmica, diâmetro de canais e cavidades bem definidos, a presença de sítios de Brønsted e Lewis, seletividade geométrica e energética de absorção, entre outras [8]. As zeólitas desempenham papel fundamental como catalisadores heterogêneos no refino, processamento e em síntese orgânica para a química fina, correspondendo a mais de 40% dos catalisadores sólidos utilizados na indústria química [14].

As zeólitas possuem uma classificação referente ao tamanho de seus poros visto que eles possuem tamanhos bem definidos, tornando-as peneiras moleculares nas quais

as moléculas que passam por seus poros possuem diâmetro inferior aos mesmos (Tabela 1) [15]. Tal propriedade proporciona às zeólitas uma vasta área de aplicações, desde sistemas de filtração até seletividade de forma de reagentes, estados de transição e produtos [15,8].

Tabela 1: Classificação das zeólitas pelo tamanho de poro [8].

Zeólita	Átomos de O que formam a abertura	Diâmetro de poro (Å)	Exemplos
poro extragrande	18	$9 < \theta$	MCM-9, VPI-5
poro grande	12	$6 < \theta < 9$	Y, β , Ω
poro mediano	10	$5 < \theta < 6$	ZSM-5, ZSM-11
poro pequeno	8	$3 < \theta < 5$	Erionita, A

Existem vários tipos de zeólitas, tanto naturais quanto sintéticas, com diferentes tipos de estruturas e composições químicas. Atualmente, tem-se o conhecimento da existência de aproximadamente 245 tipos de estruturas de zeólitas, nas quais 8 delas têm destaque pois possuem estrutura quiral característica, o que as tornam raras dentro do estudo das zeólitas [16].

2.4 Zeólita *BEA

Dentre as 8 zeólitas com estrutura quiral está a zeólita *BEA, e tais compostos podem ser considerados como compostos extremamente raros dentro da química inorgânica, o que impulsionou os estudos sobre esses compostos e sua síntese. Inicialmente, a zeólita *BEA foi identificada como um composto quiral devido a observação de um de seus polimorfos (polimorfo A), mas devido a limitação das técnicas de análise e a complexidade de sua estrutura, não foi possível obter muitas informações sobre ela [16]. Em 1988, Newsam et al e Higgins et al propuseram o modelo de estrutura da zeólita *BEA através da combinação de métodos como: microscopia eletrônica de alta resolução, modelagem computacional, refinamento de mínimos quadrados, simulação de padrão de difração de raios X de pó, entre outros [16, 17, 18]. O modelo proposto pelos pesquisadores indicava que a estrutura da zeólita *BEA é constituída de um intercrescimento de vários polimorfos intimamente relacionados, dentre eles o polimorfo - A quiral, o polimorfo - B aquiral e o polimorfo - C aquiral [16].

Para um melhor entendimento da estrutura quiral da zeólita *BEA devemos descrever e ilustrar as principais características estruturais do polimorfo A. Sabe-se que a estrutura da zeólita *BEA é constituída de falhas de empilhamento no intercrescimento dos polimorfos distintos que estão intimamente relacionados. Tais polimorfos são construídos a partir de uma camada centroassimétrica idêntica, com o uso de diferentes sequências de empilhamento. Essa camada é formada pela expansão de uma unidade de construção secundária (Figura 1a) na qual temos 16 átomos T (T = Si ou Al) ao longo de duas direções. Ao se analisar a visão superior (Figura 1b) e lateral (Figura 1c) da camada centrossimétrica bidimensional (2D) é possível notar a presença de anéis de 12 membros [16].

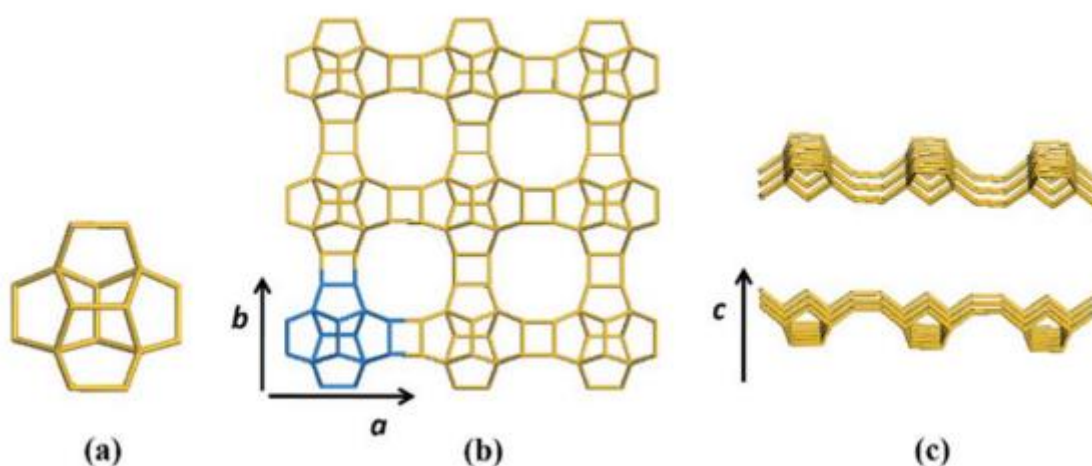


Figura 1: Unidade de construção secundária (a), visão superior (b) e lateral (c) da camada centrossimétrica [16].

Pode-se observar que para a obtenção da camada adjacente, basta ocorrer uma rotação da camada topologicamente idêntica em 90° ao longo do eixo c perpendicular à direção plana, como demonstrado na Figura 2:

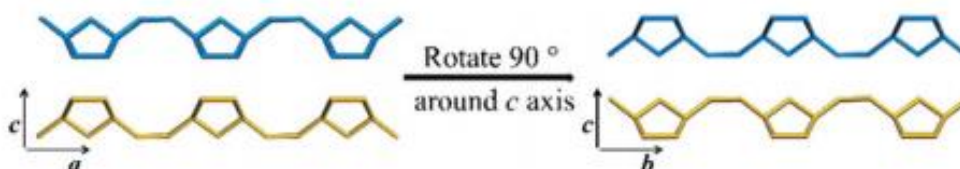


Figura 2: Associações referentes as camadas de construção adjacentes na zeólita *BEA [16].

Como a camada é tetragonal, a camada no eixo a é muito semelhante à camada no eixo b , o que nos permite tal operação.

Quando falamos em estruturas de zeólitas, sabemos que tais estruturas desempenham grande importância nas características químicas delas, e com a zeólita *BEA não é diferente. Para que a zeólita *BEA tenha suas características químicas correspondentes, a estrutura apresenta três tipos de translação entre as camadas que garantem a efetividade das ligações químicas [16]:

- (1) Translação 0: onde a camada superior não é deslocada ao longo do eixo a em relação a camada inferior (Figura 3a);
- (2) Translação $+1/3$: onde a camada superior é deslocada em $+1/3$ ao longo do eixo a em relação a camada inferior (Figura 3b);
- (3) Translação $-1/3$: onde a camada superior é deslocada em $-1/3$ ao longo do eixo a em relação a camada inferior (Figura 3c).

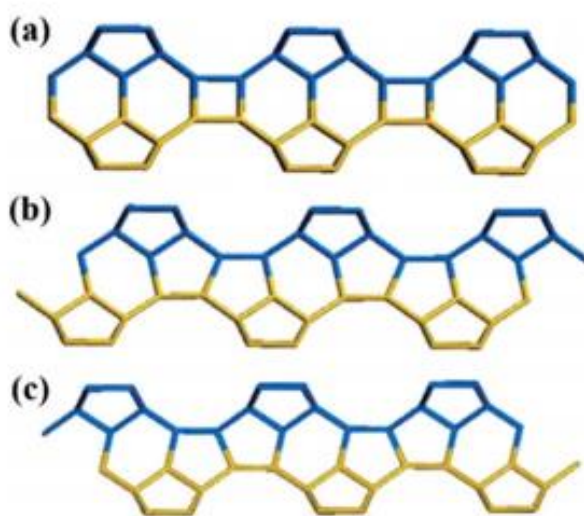


Figura 3: Representação dos tipos de translação entre as camadas de construção [16].

Entretanto, para essa análise, estamos considerando apenas os modos de conexão periódica simples, visto que como as zeólitas são cristais de estrutura periódica, pode ocorrer de existirem mais camadas, o que nos daria um número infinito de diferentes sequências de empilhamento.

Considerando que as translações ocorrem ao longo de um eixo ou direção de um eixo, é comum termos situações nas quais não é possível observar tais movimentos dependendo do ponto de vista como, por exemplo, quando ocorre translações ao longo do

eixo a , não sendo possível observá-la a partir da visão do plano bc . Contudo, ao se analisar tal estrutura no plano 2D, é possível observar todas essas translações. Com essa informação, é possível constituir três tipos de modos de conexão periódica da camada de interface no plano 2D. Nesses três modos, pode-se observar que a sequência de empilhamento correspondente aos canais de anéis de 12 membros é completamente diferente nos três modos, sendo possível distinguir tais polimorfos através de análises de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (MET).

Os tipos de modos de conexão com suas respectivas representações ilustrativas podem ser visualizados na Figura 4.

- (1) As camadas de interface seguem a sequência alternada $+1/3, -1/3, +1/3, -1/3...$ e os canais de anéis de 12 membros apresentam o empilhamento do tipo ABABAB... (Figura 4a);
- (2) As camadas de interface seguem a sequência consecutiva $+1/3, +1/3, +1/3...$ (ou $-1/3, -1/3, -1/3...$) e os canais de anéis de 12 membros apresentam o empilhamento do tipo ABCABC... (Figura 4b);
- (3) As camadas de interface são dispostas sem qualquer translação e os canais de anéis de 12 membros apresentam o empilhamento do tipo AAA... (Figura 4c).

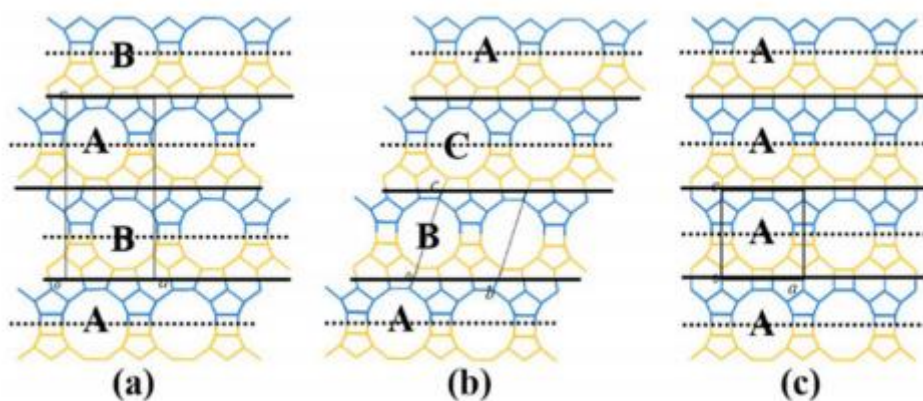


Figura 4: Modos de conexão periódica das camadas de interface no plano 2D (plano ac ou plano bc) [16].

Um questionamento que surgiu com o passar do tempo foi se haveria a possibilidade da formação de outros tipos de polimorfos. Considerando-se que a zeólita *BEA possui uma estrutura tridimensional e a possibilidade de diferentes modos de combinação de camadas interfásicas no espaço 3D, seis tipos de polimorfos hipotéticos

poderiam ocorrer para a zeólita *BEA. Desses seis polimorfos hipotéticos, três deles (A, B e C) estão realmente presentes na estrutura de acordo com estudos realizados por Tomlinson et al, comprovando o modelo proposto por Newsam et al e Higgins et al [19]. Tomlinson realizou um cálculo de minimização de energia com estruturas puramente de silício. Os resultados mostraram que as energias de rede por unidade de SiO₂ do polimorfo A eram essencialmente iguais a do polimorfo B, o que explica parcialmente sequências quase aleatórias de empilhamento que são encontradas na zeólita *BEA. Já com relação ao polimorfo C, foi possível observar que sua energia de rede é maior que a dos outros dois devido a tensão estrutural excessiva causada pelo anel duplo de 4 membros presente na estrutura. Enquanto aos outros 3 novos polimorfos, podemos considerá-los como um intercrescimento de dois dos três polimorfos (A, B e C), para que assim possamos exibir uma estrutura mais ideal. Por fim, uma vez que o polimorfo C é mais instável, a chance de ocorrer empilhamento efetivo para a formação dos outros tipos de polimorfos é menos provável.

Por terem construções idênticas e estabilidades termodinâmicas bem semelhantes, os polimorfos A e B ficam quase desordenados durante o crescimento da zeólita *BEA. Em sua estrutura geral, a zeólita *BEA normalmente é formada pelo intercrescimento do polimorfo A e B em proporções quase iguais, podendo haver uma pequena parte do polimorfo C na estrutura. A Figura 5 apresenta um modelo de intercrescimento da estrutura da zeólita *BEA, onde as linhas de dobra cinza marcam as sequências de empilhamento dos canais de anéis de 12 membros. As falhas de empilhamento presentes na zeólita beta seriam mais complexas e desordenadas do que as apresentadas na imagem.

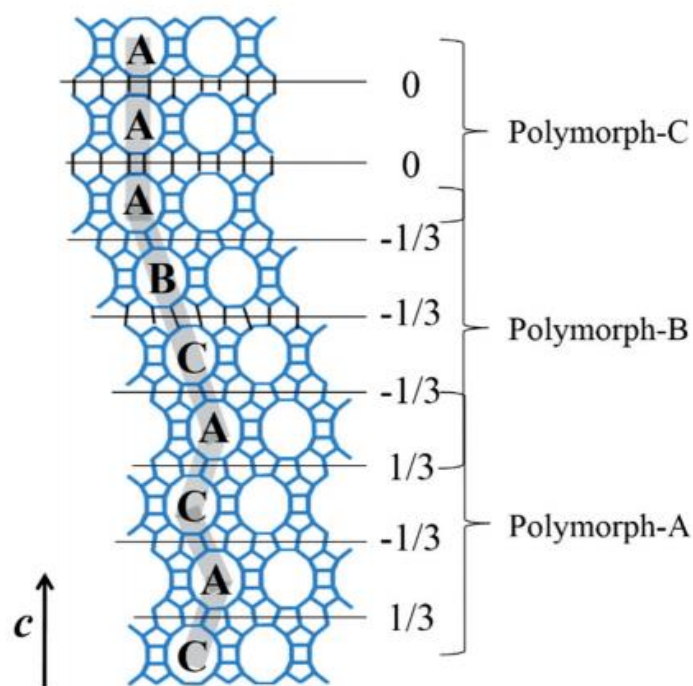


Figura 5: Projeção (010) da estrutura de intercrescimento da zeólita *BEA [16].

2.5 Desaluminação

A acidez de uma zeólita está diretamente relacionada a razão Si/Al da estrutura, os ângulos de ligação e a localização dos sítios ácidos na estrutura. A técnica de modificação pós-síntese por desaluminação possibilita alterar a acidez da zeólita através da retirada total/parcial de átomos de alumínio da estrutura de rede zeolítica, mas mantendo-se a cristalinidade da estrutura e obtendo-se ao final um material com maior resistência a tratamentos térmicos e hidrotérmicos [20].

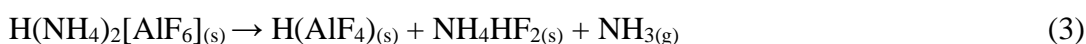
A desaluminação pode ser realizada por um procedimento de troca ou por remoção. Na técnica de troca, o átomo de alumínio da rede será trocado por átomos de silício fornecidos por um composto externo, como por exemplo o hexafluorsilicato de amônio (HFSA) $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ou o SiCl_4 . Já no método por remoção (e.g., HCl , HNO_3 , vapor d'água) [21], o alumínio removido não será substituído gerando a formação de vacâncias nas estruturas, podendo ocorrer perda de cristalinidade.

Uma representação do procedimento de desaluminação de uma zeólita com HFSA através de uma equação química pode ser representada pela equação (1):



onde $[\text{AlO}_{4/2}]^-$ e $[\text{SiO}_{4/2}]$ correspondem as unidades tetraédricas da zeólita e os compostos $\text{H}(\text{AlF}_4)$ e NH_4HF_2 são complexos solúveis em água, que podem ser removidos ao final do procedimento através de uma lavagem da amostra.

A reação 1 pode ser dividida em duas etapas (2) e (3):



Na reação (2) tem-se a remoção do alumínio da rede e também de algum alumínio de fora da rede, resultando na desaluminização da zeólita e na reação (3) observa-se a formação de complexos solúveis em água e a liberação de amônia. A fim de evitar reações secundárias, os parâmetros reacionais devem ser controlados cuidadosamente para evitar a formação de espécies, tais como o HF que poderia causar a perda de cristalinidade da zeólita [21].

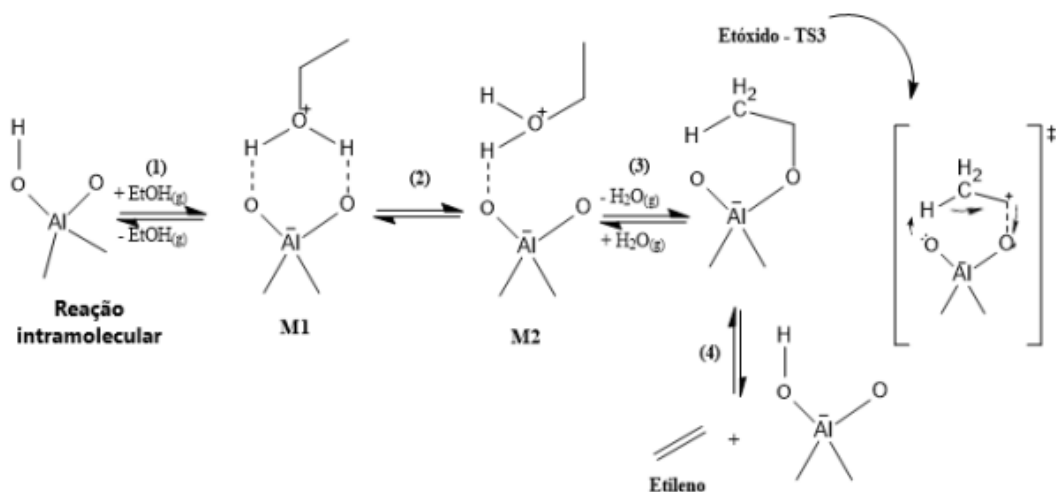
Neste trabalho, o método utilizado para a desaluminização foi o por troca aplicando o HFSA sólido como agente externo, devido a sua capacidade de extrair o alumínio, poder fornecer Si para o local onde o Al foi removido e a possibilidade de minimização da perda de cristalinidade da zeólita.

2.6 Aplicação em reação modelo

O eteno (conhecido comercialmente como etileno) pode ser considerado atualmente o hidrocarboneto mais utilizado no mundo. Tal demanda vem do seu uso como precursor na produção de polímeros e do seu uso como matéria prima na produção da maioria dos insumos petroquímicos, como por exemplo: acetaldeído, ácido acético, óxido de etileno, entre outros [22]. Mesmo com todas essas funções, a maior parte da produção desses compostos deriva do petróleo, o que motiva a comunidade científica a constantemente estudar a reação de desidratação do etanol, a fim de mudar tal situação.

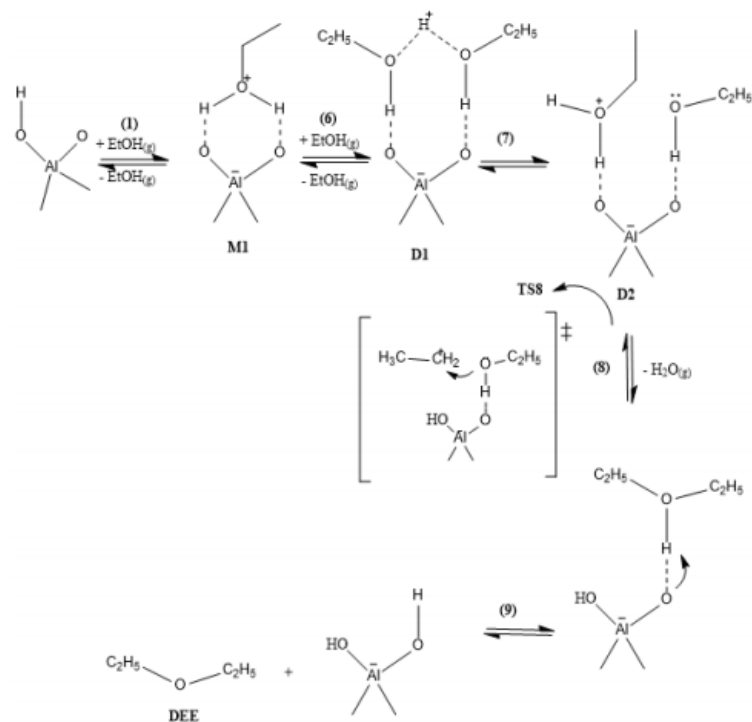
Na reação de conversão de etanol em etileno catalisado por ácido descrita abaixo, podemos observar que no início ocorre a adsorção e protonação do etanol gerando o monômero M1, onde ele se rearranja a fim de formar o monômero M2. Em seguida, temos que o M2 passa por uma substituição nucleofílica formando o etóxido ligado à superfície.

Por fim, temos o etóxido se desprotonando, liberando assim o etileno e regenerando o sítio ácido zeolítico [23].



Esquema 1: Mecanismo da desidratação catalítica de etanol para a formação de etileno. [23].

Já para a reação de conversão de etanol em dietil éter o mecanismo é descrito da seguinte forma: a formação do monômero M1, no qual ocorre a reação bimolecular com a adsorção de etanol para a formação do dímero D1. Em seguida, ocorre um rearranjo no dímero D1 protonado, formando o dímero D2, no qual ocorre a quebra da ligação do carbono primário do etanol, liberando água e formando de uma nova ligação com o oxigênio fissisorvido, formando assim o éter. Por fim, ocorre a desprotonação e dessorção do éter dietílico e regeneração do catalisador [23].



Esquema 2: Mecanismo de desidratção catalítica de etanol para a formação de dietil éter [23].

Cada reação possui faixas de temperaturas diferentes devido as diferenças na sua termoquímica. A reação intermolecular do etanol por ser exotérmica ($-25,1 \text{ KJ.mol}^{-1}$) ocorre na faixa de $100\text{-}200 \text{ }^\circ\text{C}$ enquanto a reação de desidratção intramolecular do etanol é endotérmica ($+44,9 \text{ KJ.mol}^{-1}$) e ocorre entre $200\text{-}300 \text{ }^\circ\text{C}$ [24,25].

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo principal

Modificação da zeólita *BEA através de desaluminização em estado sólido e impregnação com zinco para aplicação na reação modelo de desidratação de etanol.

3.2 Objetivos específicos

- a) Desaluminização em estado sólido da zeólita *BEA com hexafluorsilicato de amônio objetivando uma remoção teórica de 70 mol% de alumínio;
- b) Impregnação de cloreto de zinco nas proporções de 10 e 20 mol% na zeólita pura e na zeólita desaluminizada;
- c) Caracterização estrutural, morfológica e de acidez dos catalisadores preparados;
- d) Aplicações dos catalisadores na reação modelo de desidratação de etanol para etileno e dietil éter.

4. MATERIAIS E METODOS

4.1 Materiais

Zeólita *BEA (Zeolyst International) com cátion de compensação NH_4^+ , razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$, porcentagem de Na_2O (massa) = 0,05 e área superficial = $680 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$;

Hexafluorsilicato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ – Aldrich (Pureza: 98%);

Cloreto de amônio, NH_4Cl - Sigma-Aldrich (pureza >99,5%);

Cloreto de zinco, ZnCl_2 - Sigma-Aldrich (pureza >98%);

Acetato de amônio, $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$ - Sigma-Aldrich (pureza > 98%);

Piridina, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ - Sigma Aldrich (pureza 99,8%);

Brometo de potássio KBr – Merck (pureza > 99%);

Etanol P. A. ACS - Vetec (pureza > 99,8%);

Peneira molecular 3A em pellets de 3,2 mm - Sigma-Aldrich;

Ar sintético (ar comprimido) 5.0, analítico - White Martins (pureza 99,999%);

Hélio comprimido 5.0, analítico - White Martins (pureza 99,999%);

Nitrogênio comprimido 5.0, analítico - White Martins (pureza 99,999%);

Hidrogênio comprimido 5.0, analítico - White Martins (pureza 99,999%);

Oxigênio comprimido 6.0 - White Martins (pureza 99,9999%).

4.2 Desaluminização da zeólita *BEA

A zeólita *BEA na forma amoniacal (NH_4B) foi submetida à desaluminização em estado sólido, utilizando hexafluorsilicato de amônio, $(\text{NH}_4)_2[\text{SiF}_6]$ (HFSa) em uma quantidade suficiente para uma remoção teórica de 70 mol% de alumínio. Ambos os sólidos foram misturados por 10 min usando gral e pistilo, e depositados em um copo de teflon e colocados em um dessecador fechado contendo uma solução saturada de cloreto de amônio por 24h para manter a umidade constante. Posteriormente, a mistura foi levada

a uma mufla (3h) a 190 °C e, após isso, ocorreu a lavagem do material com 50 mL de uma solução de acetato de amônio (cinco vezes) e uma vez com 100 mL de água deionizada em temperatura ambiente. Durante este procedimento, a solução de acetato de amônio (0,5 mol L⁻¹) e água foram avaliados na medição de pH e na formação ou ausência de precipitado em contato com a solução de NaOH (1 mol L⁻¹). Por fim, o material foi seco a 120 °C (14h), macerado e calcinado a 550 °C (8h) com uma rampa de aquecimento constante de 10 °C.min⁻¹, utilizando um cadinho de platina. A zeólita protônica (HB) foi obtida através da calcinação da zeólita NH₄B à 550.

4.3 Impregnação da zeólita *BEA protônica (HB) com ZnCl₂

O objetivo da impregnação da zeólita *BEA reside na alteração dos sítios catalíticos ativos e o método de impregnação aplicado foi realizado em meio aquoso, onde o cloreto de zinco foi impregnado na zeólita protônica nas porcentagens de 10 e 20 mol %. Para a impregnação, aproximadamente 2 gramas da HB foi adicionado em um balão de fundo redondo e misturado a 5 mL de solução aquosa de ZnCl₂ que foi adicionado de gota a gota para melhor dispersão. A suspensão foi mantida sob agitação magnética em banho a 80 °C até a completa evaporação do solvente. Por fim, o catalisador foi macerado e calcinado a 550 °C por 8 horas.

4.4 Caracterização

Para a avaliação da cristalinidade dos catalisadores preparados foi utilizado um difratômetro de pó de *Bruker*, modelo D8 *focus* (configuração θ - 2θ), contendo um tubo de Cu com K α de 1.5406 Å, operando com uma de voltagem de 40 kV e corrente do tubo de 30 mA, a uma taxa de varredura de 2° minuto⁻¹, com os valores de 2θ variando de 2 a 50° e um incremento de 0,02° para todas as amostras analisadas.

O cálculo da cristalinidade (C %) foi realizado pela comparação do padrão do DRX da *BEA protônica desaluminizada e da *BEA protônica padrão, calculada pela integração da área sob os picos (2θ de 5 a 50°), conforme a equação 4:

$$C(\%) = \left[\frac{\sum \text{picos * HBEA desaluminizada}}{\sum \text{picos * HBEA padrão}} \right] \times 100 \quad (4)$$

Para as análises de espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foi utilizado um espectrômetro da *Thermo Nicolet 6700*, com resolução espectral de 4 cm^{-1} , no qual foram realizadas 128 varreduras. A proporção em massa (mg) de amostra/KBr foi de 1:100 e os dados obtidos foram analisados utilizando o programa computacional software OPUS da *Bruker*.

Para a análise textural dos catalisadores, isotermas de adsorção foram obtidas utilizando o equipamento ASAP 2020 (*Accelerated Surface Area and Porosimetry System- Micromeritics*) com base na fisissorção de N_2 gasosa – $196 \text{ }^\circ\text{C}$. Inicialmente, cada amostra passou por um procedimento conhecido com Degas com evacuação (pressão a $10 \text{ }\mu\text{mHg}$) a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ por 4h. Para a descrição quantitativa das isotermas experimentais foram utilizado os métodos *Brunauer – Emmette – Teller* (BET) na faixa de pressão parcial (P/P0) de 0 a 0,1 para o cálculo da área superficial específica. O método t-plot foi utilizado para calcular a área de microporos, área externa e o volume de microporos, além do uso do método *Barrett-Joyner-Halenda* (BJH) para a determinação da área de mesoporos.

A microporosidade relativa da estrutura (micro%) também foi obtida através da razão entre o volume de N_2 adsorvido (a baixas pressões relativas) pela amostra e o volume de N_2 adsorvido de um padrão (NH_4BEA) de acordo com a literatura [26].

$$\text{micro}\% = \frac{\text{volume de } \text{N}_2 \text{ adsorvido pela amostra}}{\text{volume de } \text{N}_2 \text{ adsorvido pelo padrão (NH}_4\text{BEA)}} \times 100 \quad (5)$$

Para a determinação da quantidade de átomos de silício e alumínio foi realizada a análise de fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX/EDX) através de um espectrômetro da *Shimadzu*, modelo EDX 720. A faixa de análise deste equipamento é feita entre o sódio (^{11}Na) e o urânio (^{92}U), e utiliza o ródio (Rh) como alvo dos raios X. As amostras foram preparadas com filme de polipropileno e analisadas sob vácuo.

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

O estudo da acidez dos catalisadores ocorreu pela técnica de adsorção gasosa de piridina (Py), colocando-se cerca de 20 mg de cada amostra em um cadinho de alumínio, o qual foi inserido em um tubo de vidro dentro de um forno tubular (*Thermolyne*, modelo F21100). Os catalisadores foram desidratados em fluxo seco de N₂ (100 mL min⁻¹) a 300 °C por 1 h e o sistema foi resfriado a 150 °C, momento em que se inicia a passagem de Py gasosa através das amostras por 1 h de modo a saturar os catalisadores com a Py. Para a remoção de Py adsorvida apenas fisicamente, N₂ gasoso foi passado pelo tubo contendo as amostras por mais 1 h à 150 °C. Logo em seguida, os catalisadores foram resfriados e avaliados através de análises térmicas e FT-IR (cada catalisador foi preparado com uma mistura de 1:100 em peso de amostra/KBr). As curvas termogravimétricas (TG) e termogravimétricas derivadas (DTG) foram obtidas com o sistema TG-DSC simultâneo (TA *Instruments*, modelo SDT 2960) sob condições de elevação de temperatura, da temperatura ambiente até 1000 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, e em um fluxo de nitrogênio de 100 mL min⁻¹.

4.5 Desidratação catalítica do etanol

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

Para a aplicação dos catalisadores preparados na reação de desidratação do etanol foi utilizado um detector de ionização de chama (*Shimadzu* GC-FID, modelo 2010; coluna *Restek Rtx phase-Wax*® com dimensões de 30m × 0,25 mm × 0,25 µm) em um microrreator de leito fixo de fluxo pulsado acoplado a um sistema de cromatografia em fase gasosa. Cerca de 10,0 mg da amostra (na forma de grânulos de dimensões entre 355 e 710 µm) foi colocada dentro do reator (liner) e ativada a 300°C por 15 min. Uma sequência de 10 injeções de etanol (previamente sêco com peneira molecular 3A) foi realizada a uma temperatura de reação de 300°C. As condições de programação experimental foram: pressão de 146,1 kPa, vazão total de 231 mL min⁻¹, vazão de coluna de 2,24 mL min⁻¹, velocidade linear de 44 cm s⁻¹, vazão de purga de 5 mL min⁻¹ e razão de partição de 100; temperatura da coluna a 70 °C durante 2,25 min. O gás transportador utilizado foi o hélio e a temperatura da chama (FID) foi de 250 °C. O catalisador foi

tratado *in situ* a 300 °C por 20 min. O WHSV (Variação da velocidade espacial horária mássica) foi calculado assumindo: a alimentação de massa a 0,079 mg (0,1 µL) de etanol; o tempo de contato calculado a partir do fluxo de gás hélio em 226 mL min⁻¹ e o volume de etanol na fase gasosa (gás ideal) a 300 °C, atingindo 2,4×10⁻⁶ h e 10 mg de catalisador. O WHSV calculado será de cerca de 3247 h⁻¹.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização estrutural e morfológica dos catalisadores

Os resultados da análise de fluorescência de raios X por energia dispersiva (Tabela 2) indicaram um aumento no valor da razão Si/Al dos catalisadores após o procedimento de desaluminização. A amostra desaluminizada apresentou uma razão Si/Al de 19, enquanto a zeólita NH₄BEA possui uma razão Si/Al de 13. Os resultados experimentais indicam que somente 22 mol% de Al foi retirado e que 12 mol% de Si foi adicionado a estrutura zeolítica através do agente desaluminizante (NH₄)₂[SiF₆]. Isso indica que vários procedimentos de desaluminização em estado sólido seriam necessários para uma remoção de um percentual maior de alumínio da zeólita, conforme já evidenciado para outras estruturas zeolíticas na literatura [27,28].

Tabela 2. Porcentagens de alumínio e silício na BEA antes e depois da desaluminização por FRX/EDX.

BEA	% Al	%Si
Antes de desaluminização	2,7	35,1
Depois da desaluminização	2,1	40,1

Foram obtidas curvas de calibração para Si e Al com soluções padrões para ICP.

%Al retirado = [(2,7 - 2,1)/2,7]*100 = 22 mol%.

%Si inserido = [(40,1 - 35,1)/40,1]*100 = 12 mol%.

Análises por difração de raios X (DRX) de pó (Figura 6) e Espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) (Figura 7) evidenciaram que a estrutura da zeólita *BEA permaneceu preservada mesmo após a realização do procedimento de desaluminização. Os difratogramas indicam a presença dos picos característicos ao polimorfo A da *BEA, com 2θ no valor de 7,9° e 22,8°, correspondentes

aos planos cristalográficos (101) e (311), respectivamente [16]. Em adição, a ausência dos três principais picos característicos do ZnCl_2 nos difratogramas ($2\theta = 26,1; 38,9$ e $49,3$) indicam uma boa dispersão no suporte zeolítico [29].

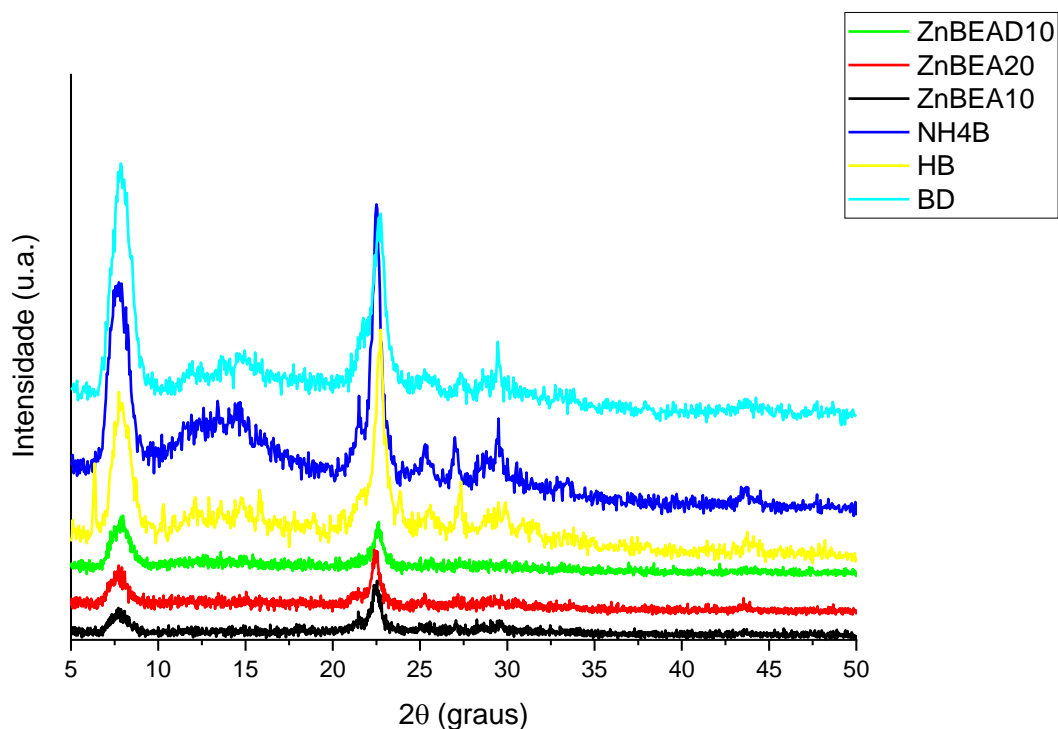


Figura 6. Padrões de DRX dos catalisadores *BEA na forma amoniacal (NH_4B), protônica (HB), desaluminizada (BD), impregnada com zinco 10 mol% (ZnBEA10), impregnada com zinco 20 mol% (ZnBEA20) e impregnada com zinco 10 mol% na *BEA desaluminizada (ZnBEAD10).

A análise do espectro de FTIR da *BEA protônica indica a presença das bandas correspondentes as vibrações assimétricas dos tetraedros de SiO_4 (em aproximadamente 1220 cm^{-1}), as vibrações assimétricas entre os tetraedros e os átomos de oxigênio da zeólita (em aproximadamente 1089 cm^{-1}) e a banda de vibração referente a ligação Si-O (em aproximadamente 940 cm^{-1}). Já para a amostra desaluminizada, foi possível observar pequenos deslocamentos em algumas bandas devido ao aumento da razão Si/Al. Tal comportamento foi observado para as outras bandas como a banda de vibração simétrica das ligações Si-O-Si (em aproximadamente 799 cm^{-1}) da rede zeolítica e as vibrações correspondentes aos anéis de 6 membros (em aproximadamente 628 cm^{-1} , 572 cm^{-1} , 526

cm⁻¹) o que indica que a estrutura zeolítica não foi comprometida após o procedimento de desaluminização.

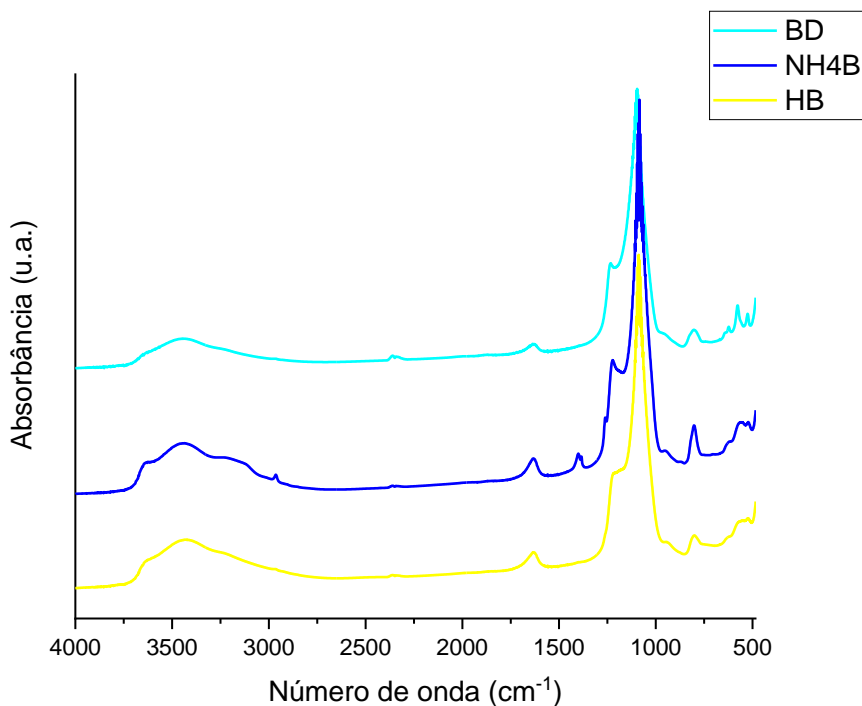


Figura 7. Espectros de FTIR da NH₄B, HB e BD.

O estudo das isotermas de adsorção e dessorção de N₂ (Figura 8) e dos parâmetros texturais (Tabela 3) para algumas amostras estudadas indicaram que mesmo após a desaluminização e a impregnação com zinco, as zeólitas mantiveram suas estruturas, corroborando os resultados obtidos pelas análises de DRX e FT-IR. O formato das isotermas obtidas correspondem a combinação entre as isotermas do tipo I (microporoso) e do tipo IV (mesoporoso). Tal formação é gerada através de três etapas: na primeira ocorre a adsorção física de monocamada de N₂ na superfície dos microporos, em seguida, a formação de uma região intermediária que possui como característica o aumento de adsorção correspondente à condensação capilar de N₂ nos poros, onde temos a formação de uma histerese do tipo H4 correspondente a mesoporos secundários. Por fim, ocorre a adsorção de multicamadas sobre a superfície exterior devido ao total preenchimento dos mesoporos na etapa anterior.

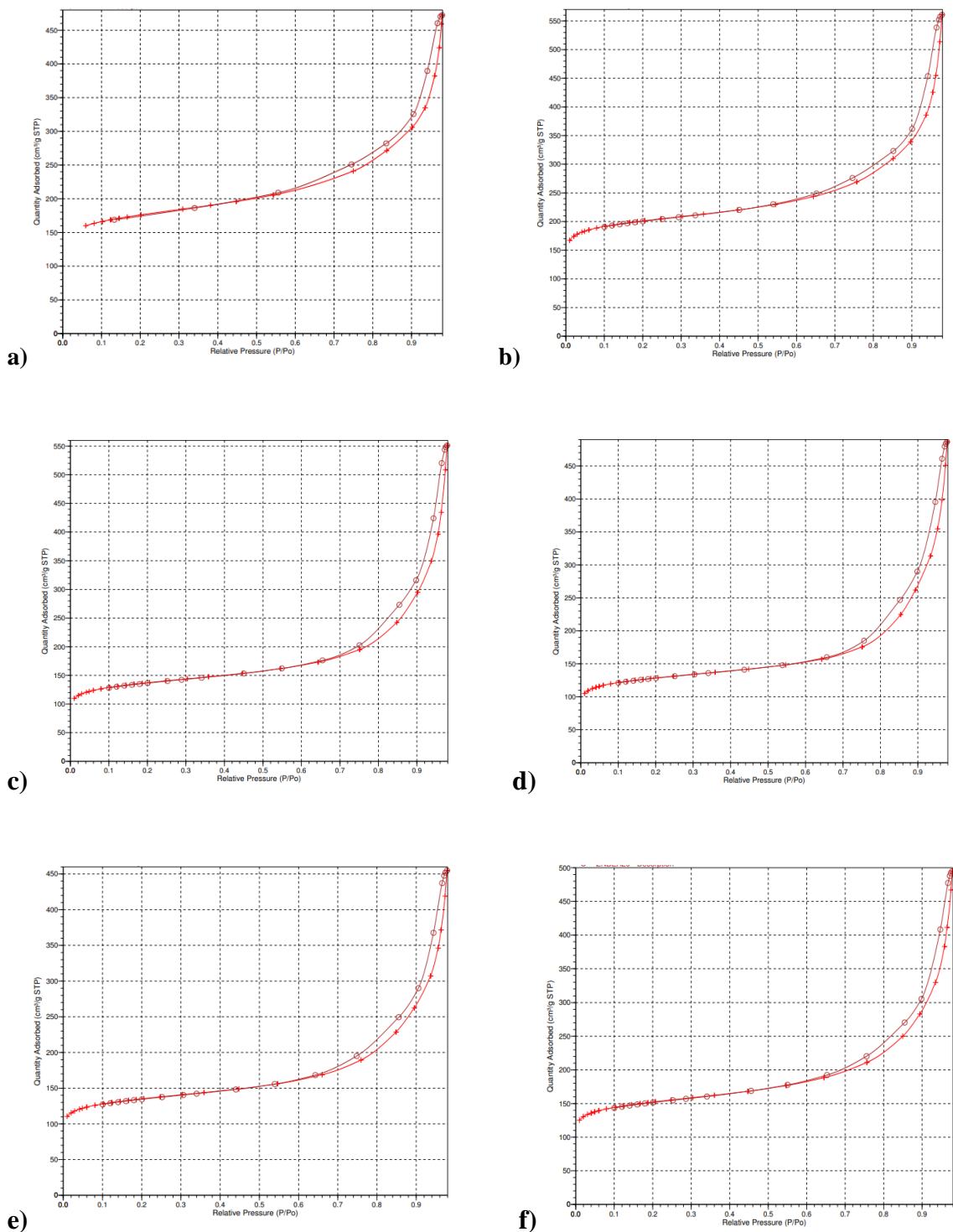


Figura 8. Isothermas de adsorção/dessorção de N_2 das amostras (a) NH_4BEA , (b) HB , (c) BD , (d) $ZnBEAD10$, (e) $ZnBEA10$ e (f) $ZnBEA20$.

A análise dos parâmetros texturais dos catalisadores (Tabela 3) indica uma diminuição gradativa de todos os parâmetros, indicando possíveis obstruções dos poros através tanto da presença de espécies de alumínio fora da rede em decorrência do procedimento de desaluminização, quanto da presença de óxido de zinco, o que justifica

a amostra ZnBEAD10 apresentar os menores valores dos parâmetros. Uma quantidade maior de cloreto de zinco poderia ter provocado a aglomeração das partículas de zinco, o que resultaria na alteração dos parâmetros texturais para a amostra ZnBEA20.

Tabela 3: Propriedades texturais dos catalisadores.

Catalisador	S_{BET} (m ² /g) ^a	S_{Ext} (m ² /g) ^b	S_{Micro} (m ² /g) ^c	S_{Meso} (m ² /g) ^d
HB	648	192	457	227
BD	596	184	400	213
ZnBEAD10	451	122	328	187
ZnBEA10	473	127	345	193
ZnBEA20	533	160	373	219

a: área superficial específica (obtida pelo método BET); b: área superficial externa (obtida pelo método t-plot); c: área superficial microporosa (obtida pelo método t-plot); d: área superficial mesoporosa (obtida pelo método BJH).

A Figura 9 indica a distribuição das áreas de mesoporos, microporos e área externa e é possível observar uma diminuição gradual de microporos e área externa até a amostra ZnBEAD10 e que a área de mesoporos se manteve praticamente constante em todas as amostras.

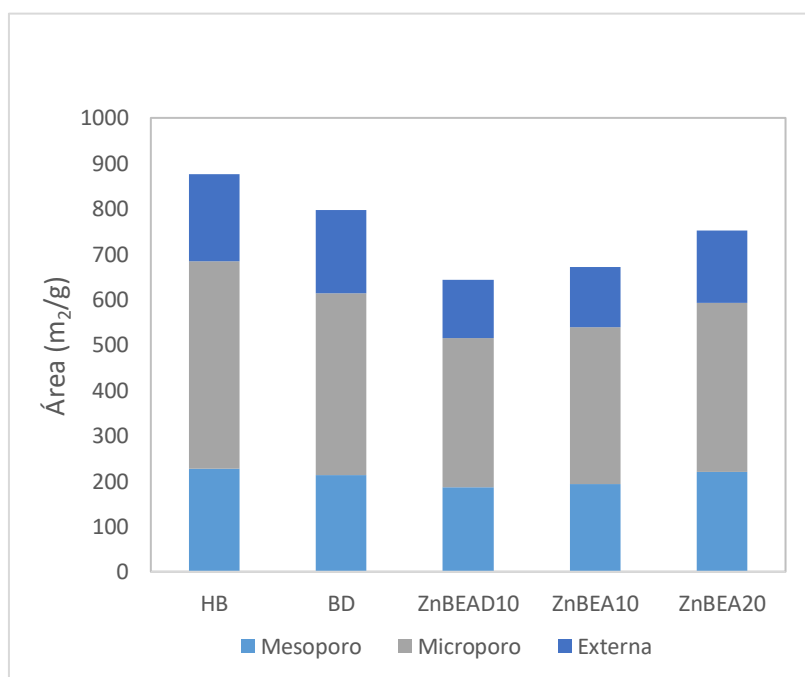


Figura 9: Distribuição de áreas de microporo, externa e mesoporos.

A Tabela 4 apresenta os dados referentes a cristalinidade, propriedades texturais (microporosidade, diâmetro de mesoporos e volume de microporos) e a razão Si/Al dos catalisadores estudados. Ao analisar os dados tanto de microporosidade quanto de cristalinidade, é notável que há pequenas diminuições nas mesmas, indicando assim que o processo de desaluminização foi efetivo e que não houve considerável perda de cristalinidade. Ao analisar os valores de diâmetro de mesoporos (D_m) observou-se um aumento em relação a zeólita amoniacal devido a troca dos cátions de compensação (NH_4^+ para H^+) realizados através da calcinação.

Referindo-se aos dados obtidos da zeólita *BEA desaluminizada (BD) as condições experimentais propostas (alta temperatura, remoção teórica de 70 mol%, ambiente úmido e lavagem com solução tampão em temperatura ambiente) foram responsáveis pela formação de diâmetros de mesoporos maiores, o que corrobora com o fato de que tanto a BD quanto a sua sucessora a ZnBEAD10 apresentaram maior diâmetro em comparação as demais. Tal efeito é resultado da alta temperatura que expande o diâmetro do mesoporo, em contrapartida diminuindo o comprimento do poro a fim de manter a área mesoporosa constante. Ao mesmo tempo, as moléculas de HSFA ocupam os poros e formam espécies de alumínio fora da rede que mantiveram a expansão mesmo após a volta a temperatura ambiente.

Tabela 4. Microporosidade, cristalinidade, dados texturais e razão Si/Al para BEA amoniacal (NH_4B), BEA protônica (HB) e catalisadores impregnados.

Catalisador	M^a (%)	C^b (%)	D_m^c (nm)	V_μ^d (cm^3g^{-1})	Si/Al ^e
NH_4B	106	82	9,1	0,18	12,5
HB	100	100	11,4	0,18	12,4
BD	112	87	12,5	0,17	18,7
ZnBEAD10	98	87	13,8	0,14	
ZnBEA10	91	81	12,1	0,15	
ZnBEA20	101	80	11,5	0,16	

a: microporosidade relativa; b: cristalinidade relativa (DRX); c: diâmetro de mesoporos (BJH); d: volume de microporos (t-plot); e: razão Si/Al (FRX/EDX).

5.2 Aplicação dos catalisadores

Após a caracterização dos catalisadores, foi possível aplicar o catalisador ZnBEA20 na reação de desidratação do etanol por meio de um microrreator de pulso acoplado a um cromatógrafo gasoso com detector de ionização de chama, onde os pulsos de etanol (1 a 50) foram monitorados em uma temperatura de 230 °C. A Figura 10 mostra os dados correspondentes a reação de conversão do etanol em etileno após 50 pulsos e pode-se observar que a zeólita *BEA protônica (HB) apresenta uma alta conversão de etanol (90%), seguido da *BEA desaluminizada (70%), enquanto o catalisador impregnado com zinco a 20 mol% apresentou um baixo índice de conversão com aproximadamente 10 % de conversão de etanol.

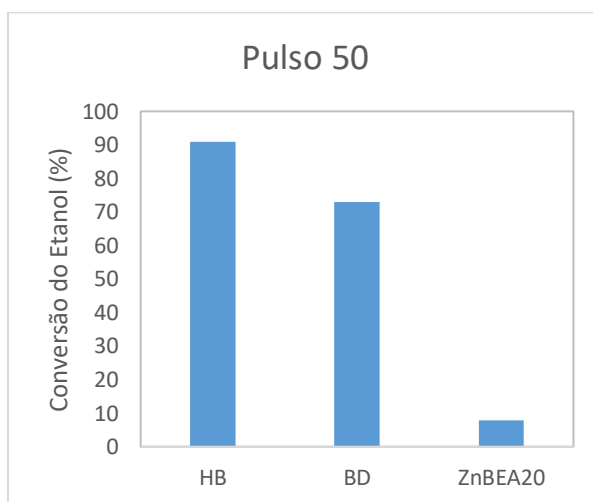


Figura 10: Conversão de etanol dos catalisadores HB, BD e ZnBEA20.

Quanto a seletividade (Figura 11), temos que a HB apresenta a formação majoritária de etileno enquanto a amostra desaluminizada apresenta maior valor para DEE, indicando que o processo de desaluminização contribui significativamente para a formação do DEE.

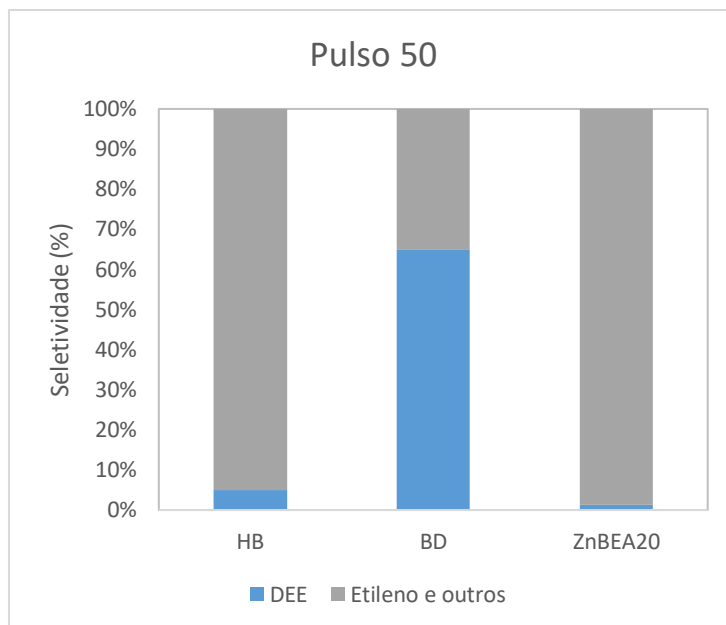


Figura 11: Seletividade para etileno e DEE dos catalisadores HB, BD e ZnBEA20.

Estudos posteriores com todos os catalisadores são necessários para uma completa análise da conversão e seletividade na reação de desidratação de etanol.

6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O estudo relacionado a matéria prima verde, como o etanol vem tendo grande importância no mundo atual, e investimentos da indústria em pesquisas nessa área são cada vez mais comuns e necessários. Visando isso, a desidratação de etanol via catálise ácida mostra-se uma das mais importantes reações na perspectiva da química verde e pesquisar o uso de zeólitas como catalisadores heterogêneos vem exibindo resultados promissores. As análises estruturais mostraram que os catalisadores sintetizados mantiveram sua estrutura mesmo após as modificações propostas e que houve uma boa dispersão do cloreto de zinco. Com relação a razão Si/Al, os resultados obtidos através do FRX/EDX mostraram que 22 mol% de Al foi retirado e que 12 mol% de Si foi adicionado, indicado que para que houvesse a remoção de 70 mol% seriam necessários mais processos. Os dados obtidos através das análises de fisissorção de N₂ mostram que dos catalisadores analisados, a ZnBEAD10 apresenta os menores valores dos parâmetros texturais analisados, indicando que os processos tanto de desaluminização quanto de impregnação tendem a modificar diretamente os mesmos. Por fim, a zeólita *BEA protônica mostrou-se altamente seletiva para a conversão de etanol em etileno (90%) enquanto a zeólita *BEA desaluminizada para a conversão em dietil éter (70%). A impregnação da zeólita *BEA com 20 mol% de cloreto de zinco apresentou apenas 10 % de conversão de etanol.

Dentre as perspectivas futuras para o presente trabalho, podemos citar:

- A realização de repetidos processos de desaluminização na zeólita *BEA, de modo a ser atingir maiores remoções de alumínio do catalisador;
- A utilização dos catalisadores modificados em uma outra reação (p.e., esterificação);
- Quantificação da acidez dos catalisadores modificados e correlação com atividade catalítica.

7. REFERÊNCIAS

- [1] Anastas, P.; Eghbali, N.; *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 301.
- [2] Furlan, C.; Mortarino, C.; *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2018**, 81, 1879.
- [3] Xin, H.; Li, X.; Fang, Y.; Yi, X.; Hu, W.; Chu, Y.; Zhang, F.; Zheng, A.; Zhang, H.; Li, X.; *J. Catal.* **2014**, 312, 204.
- [4] Clemente, M.C.H.; Martins, G.A.V.; Freitas, E.F.; Dias, J.A.; Dias, S.C.L.; *Fuel*, **2019**, 239, 491.
- [5] Clemente, M.C.H.; Valadares, D. S.; Lacava, A.B.; Barbosa, L.S.; Martins, G.A.V.; Dias, J.A.; Dias, S.C.L.; *J. Braz. Chem. Soc.*, **2019**, 30(10), 2182.
- [6] Rhodes, C.J.; *Sci. Prog.*, **2010**, 93, 223.
- [7] Takahashi, A.; Xia, W.; Nakamura, I.; Shimada, H.; Fujitani, T; *Appl. Catal. A Gen.*, **2012**, 423, 162.
- [8] Giannetto, G.P.; Rendón, A.M.; Fuentes, G.R.; *Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales*, 1st ed.; Editorial Innovación Tecnológica: Caracas, Venezuela, 1990.
- [9] Pires, J.; Carvalho, A.; Pinto, M.; Rocha, J.; *J. Porous Mater.*, **2006**, 13, 107.
- [10] Anastas, P. T.; Kirchhoff, M. M.; Williamson, T. C.; *Applied Catalysis A*, **2001**, 221, 3.
- [11] Clemente, M.C.H.; *Síntese, caracterização e aplicação do ácido 12-tungstosfórico suportado em óxido misto de céria-zircônia na conversão de etanol em etileno*. 2018. 97 f. Tese (Mestrado em química) – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2018.
- [12] Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, *Química Verde no Brasil: 2010-2030 - Ed. rev. e atual - Brasília, DF, 2010*.
- [13] Alvarenga, R.A.F.; Dewulf, J; *Renewable Energy*, **2013**, 59, 49.
- [14] Rinaldi, R.; Schuth, F; *Energy & Environmental Science*, **2009**, 2(6), 610.
- [15] Guisnet, M.; Ribeiro, F.R.; *Zeólitos: um nanomundo ao serviço da catálise*. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2004.
- [16] Lu, T.; Yan, W.; Xu, R.; *Inorg. Chem. Front.*, **2019**, 6, 1938.
- [17] Higgins, J.; LaPierre, R.B.; Schelenker, J.; Rohrman, A.; Wood, J.; Kerr, G. Rohrbaugh, W.; *Zeolites*, **1988**, 8, 446.

- [18] Newsam, J.M.; Treacy, M.M.J.; Koetsier, W.T.; Gruyter, C.B.D.; *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **1988**, 420, 375.
- [19] Tomlinson, S.M.; Jackson, R.A.; Catlow, C.R.A.; *J. Chem. Soc. Commun.*, **1990**, 11, 813.
- [20] Müller, J.M.; Mesquita, G C.; Franco, S.M.; Borges, L.D.; Macedo, J.L.; Dias, J.A.; Dias, S.C.L.; *Microporous and Mesoporous Materials*, **2015**, 204, 50.
- [21] Müller, J.M.; *A Influência do Processo de Desaluminização na Estrutura, Acidez e Propriedades Catalíticas de Zeólitas*. 2017. 79 f. Tese (Doutorado em química) – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2017.
- [22] Vennestrøm, P.N.R.; Osmundsen, C.M.; Christensen, C.H.; Taarning, E.; *Angew. Chem.*, **2011**, 50, 10502.
- [23] Barbosa, L.S.; *Zeólita *BEA modificada com (NH₄)₂SiF₆ e HPW/HSiW como catalisador para a reação de desidratação de etanol*. 2021. 73 f. Dissertação (Doutorado em química) – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2021.
- [24] Alexopoulos, K.; John, M.; Van der Borght, K.; Galvita, V.; Reyniers, M.-F.; Marin, G. B.; *J. Catal.* **2016**, 339, 173.
- [25] Chiang, H.; Bhan, A.; *J. Catal.* **2010**, 271, 251.
- [26] Dias, S.C.L.; Dias, J.A.; *Mol. Catal.*, **2018**, 458, 139
- [27] Najjar, H.; Saïd Zina, M.; Ghorbel, A.; *Kinet. Catal.* **2010**, 51, 602.
- [28] Pires, J.; Carvalho, A.; Pinto, M.; Rocha, J.; *J. Porous Mater.* **2006**, 13, 107.
- [29] Trivedi, M.K.; Sethi, K.K.; Panda, P.; Jana, S.; *International Journal of Pharmaceutical Investigation*. **2017**, 7, 33.