



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA - UNB
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

GIOVANNA KÉSIA DE BRITO TELES

**AVALIAÇÃO DE PROCESSOS DE DESALUMINIZAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO
COM $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ NO CATALISADOR ZEÓLITA *BEA SEGUIDO DE
IMPREGNAÇÃO DE NIÓBIO**

BRASÍLIA - DF

2022

GIOVANNA KÉSIA DE BRITO TELES

**AVALIAÇÃO DE PROCESSOS DE DESALUMINIZAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO
COM $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ NO CATALISADOR ZEÓLITA *BEA SEGUIDO DE
IMPREGNAÇÃO DE NIÓBIO**

Trabalho de Conclusão de Curso 2
apresentado ao Instituto de Química da
Universidade do Brasília como requisito
parcial para conclusão do curso de
Bacharelado em Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Sílvia Cláudia
Loureiro Dias.

BRASÍLIA - DF

2022

AGRADECIMENTOS

A Deus, em primeiro lugar, pois sem ele nada disso seria possível.

Aos meus pais, Teles e Renata, por sempre me apoiar, incentivar, acreditar em mim, me ajudar com tudo e principalmente, por terem me ensinado a importância da educação.

À minha irmã, Monique, por me entender como ninguém, me acalmar e mostrar que o processo da graduação precisa acima de tudo, ser bem feito e não perfeito.

Ao meu irmão, Renan, por ter estado ao meu lado sempre disponível a me ajudar desde a alfabetização até a graduação.

Às minhas amigas, Bia, Isabela, Luana e Letícia, por terem vivido intensamente todos os dias de graduação comigo, terem me ajudado a estudar para as provas, compartilhado todo o conhecimento comigo, e por ainda estarem comigo nos momentos que eu mais preciso deixando-os mais leves.

A todos os meus amigos da UnB e da vida, que torceram por mim e direta ou indiretamente contribuíram com a minha graduação.

A todos os meus familiares por todas as orações e apoio de sempre.

Aos meus queridos amigos do LabCat, em especial à Deborah, Juliene e William por terem trabalhado lado a lado comigo, me ensinado pacientemente e com maestria as técnicas laboratoriais e computacionais que eles dominam, por deixarem meus dias mais divertidos e por tamanha disponibilidade e carinho comigo.

Aos meus professores Sílvia e Zeca, por todo o cuidado, paciência em tirar as minhas dúvidas, conhecimento passado com tanta generosidade ao longo desses anos, e principalmente por tamanha disponibilidade e parceria que me fizeram sentir a todo momento amparada e segura.

Aos professores Marcello e Cláudia, por gentilmente terem aceitado participar da banca examinadora desde o projeto inicial.

RESUMO

Zeólitas possuem papel de destaque na indústria de refino, petroquímica e química ambiental. A necessidade de se realizar reações catalíticas com substratos volumosos demanda o desenvolvimento de catalisadores zeolíticos com áreas superficiais mais acessíveis e maiores volumes de poros. Dentre as modificações possíveis, a desaluminização em estado sólido usando $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ tem se mostrado promissora, pois não afeta significativamente a estrutura porosa da zeólita e a acidez pode ser modulada. O objetivo do presente trabalho residiu na modificação da zeólita *BEA através da desaluminização com diferentes teores de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (remoção de 70 e 100 mol% de Al) e em processos repetidos (duas vezes remoção de 70 mol%). O catalisador que sofreu processo repetido de desaluminização foi impregnado com pentóxido de nióbio (20 m/m%). Todos os catalisadores foram caracterizados por difração de raios X (DRX) de pó e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), além de terem suas propriedades texturais e de acidez determinadas por técnicas de adsorção/dessorção de nitrogênio gasoso em baixa temperatura e adsorção de piridina, respectivamente. Os resultados de DRX indicaram que não houve alterações significativas quanto à estrutura do material e foi possível observar os picos característicos do polimorfo A da zeólita *BEA, além de uma boa dispersão do nióbio na superfície da zeólita. Dependendo do grau de remoção do Al, observou-se um aumento na porcentagem de cristalinidade em relação a zeólita HBEA, indicando uma possível remoção de impurezas e de espécies de Al extra-rede. No entanto, uma porcentagem maior de remoção (100 mol%) ou em duas etapas (2x_70 mol%) podem ter causado a remoção de Al da rede, criando defeitos na estrutura ou a deposição de espécies extra-rede amorfas. A deposição de Nb_2O_5 amorfo na superfície também contribuiu para a redução da cristalinidade. Resultados de FT-IR indicaram a presença de uma banda em 3693 cm^{-1} devido a grupos silanóis isolados e uma banda em 3631 cm^{-1} que pode ser endereçada a grupos de OH terminais que experimentam ligações de hidrogênio através dos átomos de oxigênio ou também a grupos OH em espécies de Al fora da rede zeolítica. Outras bandas características da estrutura de rede da zeólita foram também identificadas. O uso de piridina gasosa (molécula prova) seguido por análise de FT-IR indicou que o processo de desaluminização causou a redução na intensidade das bandas referentes aos sítios de Brønsted e Lewis, e que a impregnação de nióbio na zeólita desaluminizada resultou no aumento das intensidades das duas bandas (Brønsted e Lewis) devido aos sítios ácidos gerados pelo nióbio. Por fim, observou-se um aumento da área e do diâmetro de mesoporos da zeólita *BEA com os procedimentos de desaluminização.

PALAVRAS-CHAVE: Zeólita *BEA, desaluminização, $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, caracterização.

ABSTRACT

Zeolites have a prominent role in the refining industry, petrochemical and environmental chemistry. The need to perform catalytic reactions on bulky substrates demands the development of zeolitic catalysts with more accessible surface areas and larger pore volumes. Among the possible modifications, solid-state dealumination using $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ has shown promise as it does not significantly affect the porous structure of zeolite and the acidity can be modulated. The objective of the present work resided in the modification of zeolite *BEA through dealumination with different contents of the dealuminating agent (removal of 70 and 100 mol% of Al) and in repeated processes of dealumination (twice removal of 70 mol%). The catalyst that underwent repeated dealumination process was impregnated with niobium pentoxide (20 m/m%). All catalysts were characterized by powder X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), in addition to having their textural and acidity properties determined by nitrogen gas adsorption/desorption techniques at low temperature and pyridine adsorption, respectively. The XRD results indicated that there were no significant changes regarding the structure of the material, and it was possible to observe the characteristic peaks of the polymorph A of the *BEA zeolite, in addition to a good dispersion of niobium on the surface of the zeolite. Depending on the degree of Al removal, an increase in the percentage of crystallinity was observed in relation to zeolite HBEA, indicating a possible removal of impurities and extra-lattice Al species. However, a higher percentage of removal (100 mol%) or in two steps (2x_70 mol%) may have caused Al removal from the lattice, creating defects in the structure or the deposition of amorphous extra-lattice species. The deposition of amorphous Nb_2O_5 on the surface also contributed to the reduction of crystallinity. FT-IR results indicated the presence of a band at 3693 cm^{-1} due to isolated silanol groups and a band at 3631 cm^{-1} that could be addressed to terminal OH groups that experience hydrogen bonding through oxygen atoms or also to OH groups on Al species outside the zeolitic lattice. Other bands characteristic of the zeolite lattice structure were also identified. The use of gaseous pyridine (proof molecule) followed by FT-IR analysis indicated that the dealumination process caused a reduction in the intensity of the bands referring to the Brønsted and Lewis sites and that the impregnation of niobium in the dealuminated zeolite resulted in an increase in the intensities of the two bands (Brønsted and Lewis) due to acid sites generated by niobium. Finally, an increase in the area and diameter of mesopores of *BEA zeolite was observed with the dealumination procedures.

KEYWORD: *BEA zeolite, dealumination, $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, characterization.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Projeção (010) da estrutura de intercrescimento da zeólita *BEA. | 15 |
| Figura 2 - Unidade de construção secundária (a), visão superior (b) e lateral (c) da camada centrossimétrica. | 16 |
| Figura 3 - Representação da desaluminização e incorporação de metal "M". | 18 |
| Figura 4 - Mecanismo das reações: intramolecular (a), intermolecular com posterior desidratação do dietil éter (b) e desidrogenação do etanol (c). | 19 |
| Figura 5 - Padrões de DRX das zeólitas *BEA estudadas. | 25 |
| Figura 6 - Cristalinidade dos materiais obtidos calculada de acordo com a equação 1. | 25 |
| Figura 7 - Espectros de FT-IR da zeólita *BEA protônica preparada como uma suspensão (mull) em óleo mineral (nujol) em atmosfera inerte de N ₂ | 26 |
| Figura 8 - Espectros de FT-IR das amostras estudadas. | 27 |
| Figura 9 - Espectros de FT-IR das zeólitas *BEA após modificação por desaluminização e adsorção gasosa de py. | 28 |
| Figura 10 - Percentual dos volumes de poros (VT _{poro} : volume total de poros e V _{Micro} : volume de microporos) dos materiais estudados. | 30 |
| Figura 11 - Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ da zeólita *BEA protônica (HBEA). | 31 |
| Figura 12 - Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ da zeólita *BEA desaluminizada uma vez a 70% (BD_1x_70). | 31 |
| Figura 13 - Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ da zeólita *BEA desaluminizada uma vez a 100% (BD_1x_100). | 32 |
| Figura 14 - Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ da zeólita *BEA desaluminizada duas vezes a 70% (BD_2x_70). | 32 |
| Figura 15 - Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ da zeólita *BEA desaluminizada duas vezes a 70% e impregnada com oxalato amoniacal de Níobio na proporção de 20 m/m% (20Nb_BD_2x_70). | 33 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Classificação das zeólitas por tamanho de poros. | 13 |
| Tabela 2 - Principais bandas identificadas pelo FT-IR..... | 27 |
| Tabela 3 - Propriedades texturais das amostras zeolíticas..... | 29 |

LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

| | |
|--------------|---|
| ASAP | <i>Accelerated surface and Porosimetry system</i> , do inglês (sistema de porosimetria e superfície acelerada); |
| BD | Zeólita *BEA desaluminizada; |
| BD_1x_100 | Zeólita *BEA desaluminizada uma única vez a 100 mol% ; |
| BD_1x_70 | Zeólita *BEA desaluminizada uma única vez a 70 mol% ; |
| BD_2x_70 | Zeólita *BEA desaluminizada duas vezes, sucessivas, a 70 mol% ; |
| BET | Brunauer, Emmet e Teller; |
| BJH | Barret, Joymer e Halenda; |
| DRX | Difração de raios-X de pó; |
| FT-IR | Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier; |
| HBEA | Zeólita beta protônica; |
| HFSA | Hexafluorsilicato de amônio; |
| IQ-UnB | Instituto de Química da Universidade de Brasília; |
| IZA | <i>International Zeolite Association</i> , do inglês (Associação Internacional de Zeólitas); |
| Py | Piridina; |
| py_BD_1x_100 | Zeólita *BEA desaluminizada a 100 mol% uma única vez, seguida de adsorção gasosa de piridina; |
| py_BD_1x_70 | Zeólita *BEA desaluminizada a 70 mol% uma única vez, seguida de adsorção gasosa de piridina; |
| py_BD_2x_70 | Zeólita *BEA desaluminizada a 70 mol% duas vezes, seguida de adsorção gasosa de piridina; |

py_20Nb_BD_2x_70 Zeólita *BEA desaluminizada a 70 mol% duas vezes, seguida de impregnação de 20 m/m% de Nb₂O₅ e adsorção gasosa de piridina ao final;

py_HBEA Zeólita *BEA protônica adsorvida com piridina gasosa;

SSU *Structural Subunits*, do inglês (Unidade de construção secundária);

20Nb_BD_2x_70 Zeólita *BEA desaluminizada duas vezes, sucessivas, a 70 mol% e posteriormente impregnada com oxalato amoniacal de Nióbio na proporção de 20 m/m% ;

β Beta;

ÍNDICE

| | | |
|----------|---|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 11 |
| 2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 12 |
| 2.1 | QUÍMICA VERDE..... | 12 |
| 2.2 | PRODUÇÃO DE ETILENO | 12 |
| 2.3 | ZEÓLITAS | 13 |
| 2.4 | ZEÓLITA *BEA (ou β)..... | 14 |
| 2.5 | DESALUMINIZAÇÃO..... | 16 |
| 2.6 | IMPREGNAÇÃO DE METAIS EM ESTRUTURAS ZEÓLÍTICAS | 17 |
| 2.7 | DESIDRATAÇÃO DE ÁLCOOIS COM CATALISADORES ÁCIDOS..... | 18 |
| 3 | OBJETIVOS | 20 |
| 3.1 | OBJETIVO GERAL | 20 |
| 3.2 | OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 20 |
| 4 | MATERIAIS E MÉTODOS | 21 |
| 4.1 | MATERIAIS..... | 21 |
| 4.2 | MÉTODOS | 21 |
| 4.2.1 | Desaluminização da zeólita *BEA..... | 21 |
| 4.2.2 | Impregnação das zeólita *BEA protônica (HBEA) e desaluminizada (BD) com Nb ₂ O ₅ | 22 |
| 4.2.3 | Caracterização | 22 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 24 |
| 5.1 | CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS CATALISADORES | 24 |
| 5.1.1 | Difração de raios X (DRX)..... | 24 |
| 5.1.2 | Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).26 | |
| 5.2 | CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DOS CATALISADORES..... | 29 |
| 5.2.1 | Análises texturais e teor de cristalinidade..... | 29 |
| 5.2.2 | Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ | 30 |

| | |
|--|-----------|
| 6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS | 34 |
| REFERÊNCIAS..... | 35 |

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos tempos, se observa um crescente número de estudos científicos voltados para a criação de produtos e processos químicos que atendem aos princípios da Química Verde (ANASTAS; KIRCHHOFF; WILLIAMSON, 2001). A catálise encontra-se listada entre os princípios da Química Verde, apresentando grande interesse industrial por reduzir impactos ambientais e considerável benefício econômico (CLEMENTE, 2018). Seguindo essa visão, é de suma importância o estudo de rotas sustentáveis para a produção de etileno, como a desidratação catalítica de etanol, de modo a minimizar sua produção através de rotas não-renováveis, como o craqueamento do petróleo para posterior produção de polietileno (plástico) (ANASTAS *et al*, 2000).

Dentre as possíveis aplicações dos catalisadores zeolíticos, a reação de desidratação de etanol possui papel de destaque e pode apresentar uma série de variáveis que podem resultar na obtenção de produtos indesejáveis como acetaldeídos e hidrocarbonetos (VALADARES, 2020). Para solucionar esse problema, estudos apontam a catálise heterogênea como sendo uma ferramenta promissora. As zeólitas possuem papel de destaque entre os catalisadores heterogêneos por apresentarem uma estrutura tridimensional bem definida, poros grandes, sítios ácidos, elevada capacidade de adsorção e grande resistência em condições de alta temperatura (GIANNETTO; MONTES; RODRÍGUEZ, 1990). Este sólido, após algumas modificações feitas durante ou após a sua síntese, é capaz de direcionar sua aplicabilidade na área da catalise heterogênea (DIAS; DIAS, 2018), e por isso vem se destacando na área. Após o seu tratamento, ela se mostra um material com alta seletividade, hidrofobicidade e mais susceptível a interagir com os reagentes (ZIOLEK; SOBCZAK, 2017).

Dentre as modificações estruturais pós síntese, destaca-se a desaluminização por permitir a alteração da porosidade da zeólita, bem como a força ácida dos sítios catalíticos. Tal procedimento permite a modulação do catalisador de modo a torná-lo mais seletivo para a obtenção de produtos específicos (ZIOLEK; SOBCZAK, 2017).

Diante do exposto, o objetivo do presente trabalho reside na desaluminização da zeólita *BEA em estado sólido com hexafluorsilicato de amônio repetidas vezes de modo a aumentar a área de mesoporos da zeólita, seguida pela impregnação de oxalato amoniacal de nióbio e sua posterior transformação em pentóxido de nióbio através de calcinação. Os catalisadores modificados serão caracterizados em termos de morfologia, estrutura e acidez e posteriormente como perspectiva futura serão aplicados na reação de desidratação de etanol.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 QUÍMICA VERDE

A Química Verde surgiu da necessidade de tratar dos danos que consecutivos anos de avanços tecnológicos causaram ao meio ambiente. E a partir do ano de 1991, começa a reduzir os impactos causados ao planeta (CLEMENTE, 2018). Dessa maneira, o movimento se espalhou por todo o globo com o objetivo de utilizar os recursos e processos químicos já existentes de maneira a reduzir ou impedir a formação de substâncias prejudiciais ao meio ambiente e a saúde do ser humano, além de também criar alternativas para fazê-lo. Em 1998, Paul T. Anastas *et al* e John C. Warner *et al* criaram os 12 princípios da Química Verde que quando aplicados, reduzem ou eliminam a produção de substâncias nocivas durante a fabricação e uso de produtos químicos (ANASTAS *et al*, 2000). Um dos princípios (o 9º) aponta a catálise como ferramenta de diminuição do impacto ambiental, sendo os reagentes catalíticos considerados superiores aos reagentes estequiométricos. Este princípio implica em uma redução da quantidade de energia gasta e do desperdício, visto que, a catálise possibilita a realização de reações mais eficientes ao reduzir a energia de ativação, o uso de solventes alternativos e melhora a seletividade do produto.

2.2 PRODUÇÃO DE ETILENO

Com o atual aumento de interesse em fontes de energia renováveis, o uso da biomassa como fonte energética em larga escala vem sendo cada vez mais explorado. Ela armazena a energia na forma de ligações químicas da maneira semelhante aos combustíveis fósseis. Diante do crescente destaque nos últimos anos, a biomassa se tornou matéria prima dos chamados biocombustíveis (EICHLER *et al*, 2015). Ainda a respeito desse interesse, e somado à grande demanda de materiais plásticos na atualidade, a utilização de moléculas de etanol para produção de etileno afim de suprir essa demanda é uma área de grande interesse industrial (EICHLER *et al*, 2015). Por meio da reação de desidratação do etanol é possível obter o etileno, mas para que isso ocorra de maneira econômica, uma série de catalisadores têm sido empregados, tais como Fe_2O_3 , Mn_2O_3 , sílica-alumina e alguns heteropoliácidos, sendo as zeólitas os mais comumente utilizados (GURGUL *et al*, 2011).

2.3 ZEÓLITAS

Zeólitas são sólidos cristalinos encontrados na natureza como resultado de atividade vulcânica, mas também podem ser sintetizados em laboratório. Esse sólido é um óxido classificado como aluminossilicato quando sua estrutura é formada por tetraedros de configuração TO_4 em que a letra T representa os átomos de Si e Al (GIANNETTO; MONTES; RODRÍGUEZ, 1990). Porém, a depender da zeólita, ela também pode ser formada de outros átomos como B, Ga, Ge, Fe, Co, entre outros. Os tetraedros são empilhados periodicamente, por meio dos átomos de oxigênio que têm em comum, de maneira a formar cavidades na estrutura atribuindo alta porosidade ao sólido. Os tetraedros de alumínio atribuem uma carga negativa à zeólita que é compensada pela presença de cátions que ficam localizados nesses canais juntamente com moléculas de água (AUGUSTINE, 1995).

Por conta dessa estrutura bem definida e poros com diâmetro específicos, as zeólitas são comumente conhecidas como peneiras moleculares microporosas que têm capacidade de distinguir moléculas por tamanho (DATABASE OF ZEOLITE STRUCTURES, c2017). As moléculas que são capazes de passar por seus poros são somente aquelas de diâmetro inferior ao do poro. Ainda, cada zeólita possui um tamanho de poro específico, o que torna essa separação muito específica. A singularidade destes sólidos zeolíticos permite sua classificação por tamanho de poros como apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 - Classificação das zeólitas por tamanho de poros.

| Zeólita | Diâmetro de póro (Å) | Exemplos |
|-------------------|-----------------------------|-----------------------|
| Poros extragrande | $9 < \theta$ | MCM-9, VPI-5 |
| Poros grande | $6 < \theta < 9$ | Y, β , Ω |
| Poros mediano | $5 < \theta < 6$ | ZSM-5, ZSM-11 |
| Poros pequeno | $3 < \theta < 5$ | Erionita, A |

Fonte: GIANNETTO, G.; MONTES, A.; RODRÍGUEZ, G. (1990).

Outra maneira de classificação é através da nomenclatura. A Associação Internacional de Zeólitas (*International Zeolite Association, IZA*) classifica todas as estruturas zeolíticas existentes por um código de 3 letras, sendo elas as 3 primeiras letras do nome para as zeólitas naturais, e letras aleatórias para as sintéticas. Ainda, é adicionado antes da sigla o símbolo “-“

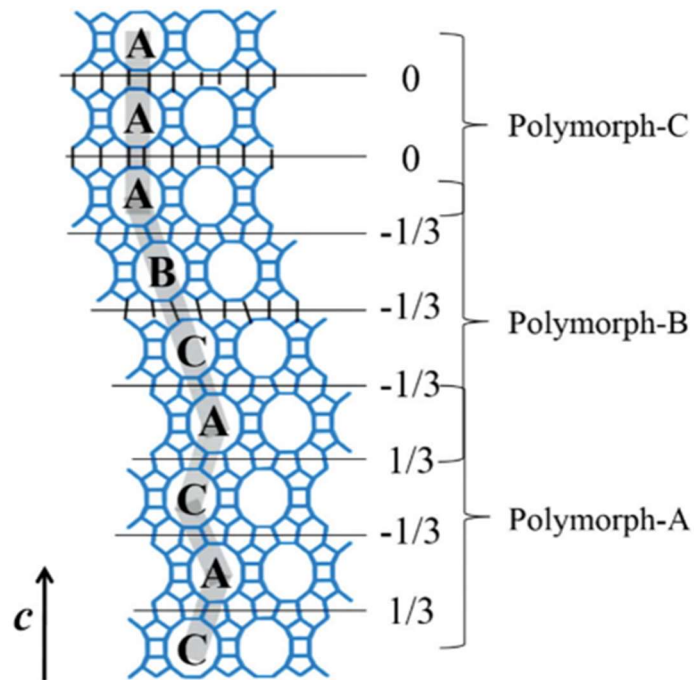
quando há grupos silanóis conectados na superfície da zeólita (estrutura interrompida), e “*” àqueles sólidos formados por polimorfos. Segundo informações do site oficial da associação (DATABASE OF ZEOLITE STRUCTURES, c2017), até o dia 16 de julho de 2021, havia 255 estruturas reconhecidas.

As propriedades de estabilidade térmica, estrutura bem definida, estabilidade química e a presença de poros de diâmetro bem definido das zeólitas, favorecem sua aplicação na catálise heterogênea. Também são materiais que despertam interesse para aplicações na catálise ácida, como a introdução ou a encapsulação (do inglês, *ship in a bottle*) de substâncias no interior de seus poros (LUNA, 2001). Isso é possível pois esses materiais possuem sítios ácidos de Brønsted e de Lewis que são diretamente proporcionais à razão Si/Al, e em maior quantidade, exibem na zeólita características de hidrofobicidade, resistência a tratamentos térmicos e químicos, e alta seletividade. Uma das zeólitas mais usadas em reações catalíticas é a zeólita beta (*BEA) (PETUSHKOV; MERILIS; LARSEN, 2011), que será objeto de estudo do presente trabalho.

2.4 ZEÓLITA *BEA (ou β)

A zeólita *BEA é representada dessa maneira de acordo com as instruções da IZA que identificou algumas estruturas com características específicas, diferentes da maioria. O asterisco serve para simbolizar que há uma desordem estrutural. No caso da zeólita *BEA, o asterisco informa sobre o intercrescimento de vários polimorfos que apesar de serem diferentes entre si, estão intimamente relacionados (LU; YAN; XU, 2019). Pesquisadores chegaram à conclusão de que a estrutura da zeólita *BEA composta por aluminosilicatos só possui dois polimorfos, o A e o B em proporções semelhantes (LU; YAN; XU, 2019). Na prática, pode haver em meio ao empilhamento dos canais de 12 membros (linha cinza), uma quantidade mínima de polimorfo-C como demonstrado na Figura 1. A respeito do material sólido sintetizado, é importante considerar que as estruturas são mais complexas e os empilhamentos apresentam falhas, pronunciando uma desordem maior do que nos modelos computacionais criados.

Figura 1 - Projeção (010) da estrutura de intercrescimento da zeólita *BEA.

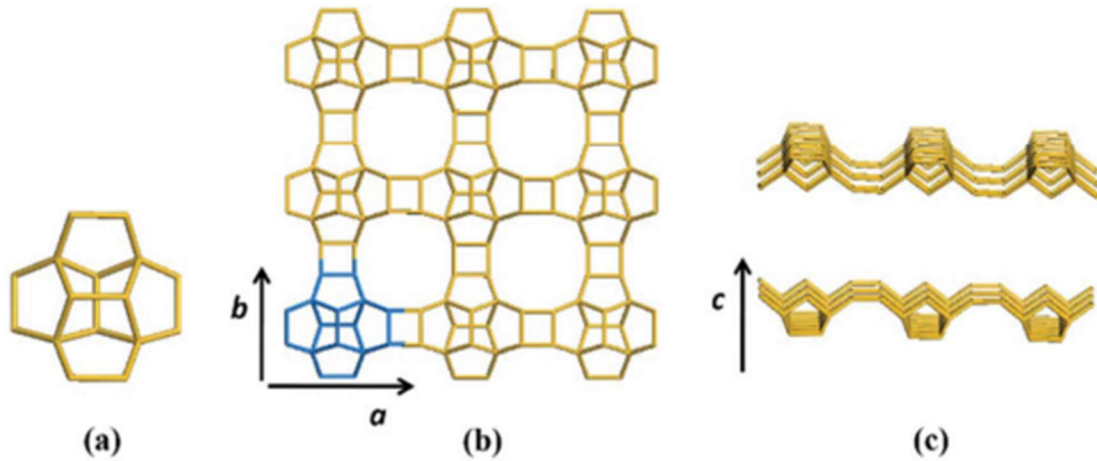


Fonte: LU, T.; YAN, W.; XU, R. (2019).

A literatura aponta muitos esforços nos últimos tempos dedicados a sintetizar os polimorfos puros (LU; YAN; XU, 2019). Entre eles, o polimorfo A têm sido alvo de grande interesse devido à sua estabilidade e importância em reações de conversão de carbono, hidrocrackeamento, acilação, isomerização, alquilação e conversão de biomassa. Porém esse não é um trabalho fácil visto que, a zeólita *BEA possui uma das estruturas mais complexas de todas as zeólitas. Devido à isso, até sua determinação por técnicas convencionais é bem dificultada. Geralmente se utilizam uma combinação de métodos como microscopia eletrônica de alta resolução, modelos computacionais, difração de elétrons, difração de raios X de pó, entre outros.

O processo de crescimento dos distintos polimorfos é uma sequência de empilhamento defeituosa que ocorre a partir de uma camada centrossimétrica idêntica formada pela expansão da chamada unidade de construção secundária (SSU, *Structural Subunits*) ilustrada na Figura 2a. Esta é composta por 16 átomos de silício ou alumínio no plano, ao longo de duas direções formando quatro anéis de 12 membros, quando vista de cima (Figura 2b) ou lateralmente (Figura 2c) (LU; YAN; XU, 2019).

Figura 2 - Unidade de construção secundária (a), visão superior (b) e lateral (c) da camada centrossimétrica.



Fonte: LU, T.; YAN, W.; XU, R. (2019).

Estudos mostram que os modos de conexão das camadas de interfase no plano 2D podem ser combinados no espaço 3D (LU; YAN; XU, 2019). Isso dá origem à teoria de que existem 6 polimorfos possíveis. De acordo com a literatura, eles seriam obtidos a partir do empilhamento praticamente aleatório das camadas de interfase no plano ac e bc . No polimorfo A seria formada uma sequência do tipo ABAB e no polimorfo B, do tipo ABCABC em que ambas as sequências teriam seus anéis de 12 membros dispostos alternadamente. O polimorfo C por sua vez, apresentaria uma sequência do tipo AA com uma estrutura de poros tridimensional em que os canais formados pelos anéis de 12 membros estariam dispostos linearmente. Ainda, o C possui cavidades duplas formadas por anéis de 4 membros que estariam sob uma tensão excessiva fornecendo a ele uma energia de rede maior do que os polimorfos A e B e por isso sendo menos estável. Devido a isso, se torna pouco provável que ele consiga ser empilhado com os polimorfos A e B para formar os outros três polimorfos como é sugerido na teoria. Então na prática, só há possibilidade de síntese dos polimorfos A e B por serem estruturas mais estáveis, menos complexas e que possuem energias de rede essencialmente iguais.

2.5 DESALUMINIZAÇÃO

Os sítios ácidos de Brønsted, correspondem aos prótons (H^+) de compensação presentes na estrutura da zeólita, que garantem acidez a ela. O número de sítios ácidos depende da

quantidade de átomos de alumínio existentes na estrutura. Estes, podem ser reduzidos por técnicas de desaluminização, troca iônica, desidroxilação, entre outras (VALADARES, 2020).

Quanto à desaluminização, ela pode ser realizada por troca ou remoção com o objetivo de remover total ou parcialmente os átomos de alumínio da estrutura zeolítica de maneira que o grau de cristalinidade do sólido seja preservado. Na metodologia de troca, as vacâncias geradas pela saída dos átomos de alumínio são preenchidas com átomos de Si por meio de um agente externo como o hexafluorsilicato de amônio (HFSA). Já na desaluminização por remoção, quando a técnica é realizada de maneira controlada, produz mesoporos na estrutura e eventualmente a indesejada formação de espécies de alumínio fora da estrutura. Estes átomos podem vir a bloquear os poros que estarão vazios após a partida do Al, causando a perda de cristalinidade e aumentando a formação de coque em algumas reações. Portanto, a metodologia de desaluminização por troca é muito utilizada para alteração da acidez da zeólita, da porosidade e para se obter ao final um material com maior resistência a tratamentos térmicos e hidrotérmicos (MÜLLER *et al*, 2015).

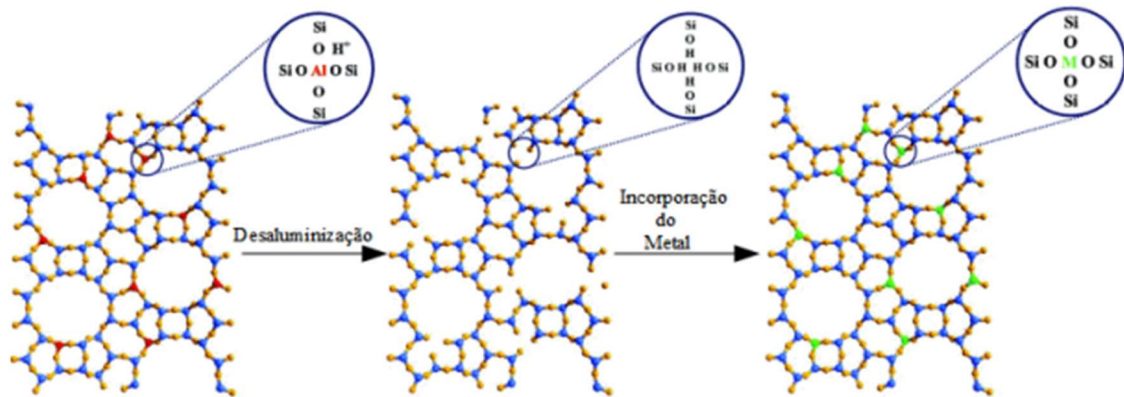
2.6 IMPREGNAÇÃO DE METAIS EM ESTRUTURAS ZEOLÍTICAS

A impregnação de metais de transição na superfície da zeólita é capaz de alterar suas propriedades e seu desempenho, visto que se bem planejada pode ser conduzida para uma aplicação específica. Os íons dos metais ficam dispersos na superfície do sólido podendo assumir o papel de sítios ativos em processos catalíticos seletivos. Para isso, pode ser feita a cristalização conjunta entre a espécie zeolítica e o metal de transição, ou a zeólita já previamente sintetizada pode ser impregnada. A escolha do método vai depender da disponibilidade do metal escolhido, estabilidade térmica do sólido cristalino e principalmente da interação entre o suporte e o metal esperada que determinará as possibilidades de aplicação dessa nova espécie. O resultado da modificação pode ser uma estrutura com o metal de transição introduzido em seu interior ou na forma de cátions ou óxidos depositados tanto na rede como fora da rede zeolítica (Figura 3).

Dentre os metais impregnados em zeólitas, o nióbio apresenta papel de destaque devido a algumas de suas propriedades. Do ponto de vista termodinâmico, o estado mais estável da interação nióbio-oxigênio é o pentóxido de nióbio (Nb com carga +5). Ele apresenta elevada acidez (Brønsted e Lewis) e alta estabilidade térmica, permitindo assim alterar a acidez do catalisador e prolongar a vida útil do mesmo (NOWAK; ZIOLEK, 1999).

A estrutura cristalina do Nb_2O_5 é formada por octaedros de NbO_6 com vértices ou arestas compartilhadas que podem distorcer a estrutura resultando em diversos polimorfos. Diante dessas características, esse será o óxido utilizado para impregnação na zeólita *BEA desaluminizada (TANG *et al.*, 2014).

Figura 3 - Representação da desaluminização e incorporação de metal “M”.



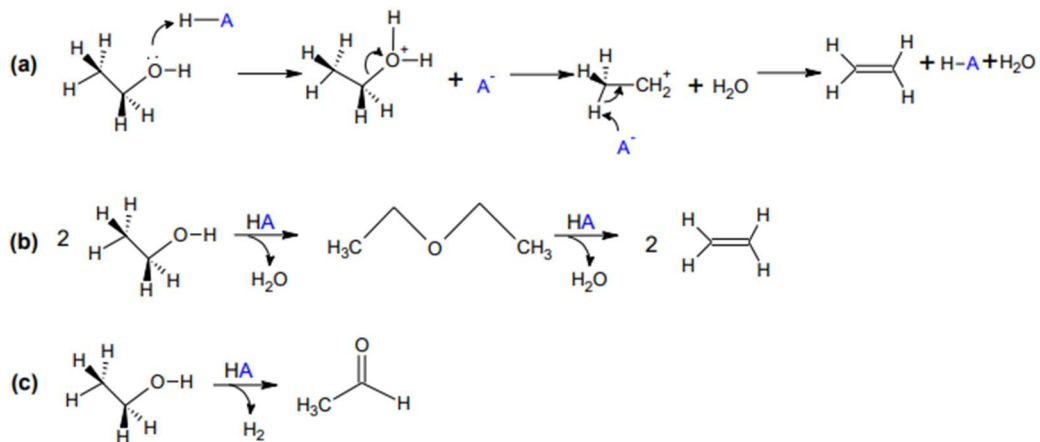
Fonte: TANG, B. *et al.* (2014).

2.7 DESIDRATAÇÃO DE ÁLCOOIS COM CATALISADORES ÁCIDOS

A desidratação de álcoois é uma reação química que tem como produto majoritário o eteno, conhecido comercialmente como etileno, e minoritário o dietil éter. A produção dessas espécies se dá utilizando os sítios ácidos que ficam na superfície do catalisador. Sendo o etileno produzido devido a desidratação intramolecular, e quando essa desidratação ocorre de modo intermolecular, o dietil éter é formado (DEE).

Na reação de desidratação do etanol catalisada por ácido, ocorre o ataque do oxigênio da hidroxila do álcool ao hidrogênio do catalisador. Então a hidroxila protonada, por ser um bom grupo abandonador, sai da molécula na forma de água deixando um carbocátion primário. Em seguida há a formação do etileno por meio da desprotonação do grupo metil e a regeneração do catalisador (FAN; DAI; WU, 2012). Porém nessa reação há uma competição da reação intramolecular (Figura 4a) com a intermolecular (Figura 4b) em que pode ocorrer a formação de dietil éter na desidratação do etanol e, ainda, a formação de acetaldeído por exemplo na desidrogenação do etanol (Figura 4c). A temperatura reacional deve ser controlada, visto que as reações de desidratação intramoleculares são endotérmicas e, portanto, favorecidas em temperaturas mais altas (CLEMENTE, 2018).

Figura 4 - Mecanismo das reações: intramolecular (a), intermolecular com posterior desidratação do dietil éter (b) e desidrogenação do etanol (c).



Fonte: CLEMENTE, M. C. H. (2018).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Desaluminização sucessiva da zeólita *BEA em estado sólido e impregnação com pentóxido de nióbio para futura aplicação do catalisador na reação de desidratação do etanol.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desaluminização em estado sólido da zeólita *BEA com hexafluorsilicato de amônio objetivando uma remoção teórica de 70 mol% de alumínio ou de 100 mol%;
- Desaluminização sucessiva da zeólita para remoção de 70 mol% de alumínio;
- Impregnação de oxalato amoniacal de nióbio na proporção de 20 m/m% na zeólita que sofreu desaluminização sucessiva de 70 mol% de alumínio;
- Caracterização estrutural, morfológica e de acidez dos catalisadores preparados.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

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 = $680 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$;
- Hexafluorsilicato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ – Aldrich (Pureza: 98%);
- Cloreto de amônio, NH_4Cl - Sigma-Aldrich (pureza >99,5%);
- Oxalato amoniacal de nióbio, $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$;
- 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 MÉTODOS

4.2.1 Desaluminização da zeólita *BEA

A desaluminização em estado sólido da zeólita *BEA em sua forma amoniacal (NH_4B) será feita utilizando hexafluorsilicato de amônio, $(\text{NH}_4)_2[\text{SiF}_6]$ (HFSA) em quantidade suficiente para que ocorra uma remoção teórica de 70 mol% ou de 100 mol% de alumínio da estrutura em procedimentos sucessivos, quando necessário. Com o auxílio de gral e pistilo, os dois sólidos serão misturados por 10 minutos, a mistura será transferida para um copo de teflon e este será levado para um dessecador fechado, contendo em seu interior uma solução saturada de cloreto de amônio, por 24h a fim de manter a umidade constante. Em seguida, a mistura será retirada do dessecador, levada a uma mufla por 3h, a $190 \text{ }^\circ\text{C}$ e posteriormente lavada com 50 mL de uma solução de acetato de amônio (cinco vezes), e uma vez com 100 mL de água deionizada em temperatura ambiente, de acordo com estudos prévios (VALADARES, 2020). Durante este procedimento, as soluções de acetato de amônio ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) e água, após a

passagem pelo material, serão avaliadas por meio da aferição do pH e verificação da formação ou ausência de precipitado quando em contato com uma solução de NaOH (1 mol L⁻¹). Por fim, o material será seco por 14h, a 120 °C em uma estufa, macerado, transferido para um cadinho de platina e calcinado por 8h, a 550 °C com uma rampa de aquecimento constante de 10 °C min⁻¹. A zeólita protônica (HBEA) será obtida através da calcinação da zeólita NH₄B à 550 °C.

4.2.2 Impregnação das zeólita *BEA protônica (HBEA) e desaluminizada (BD) com Nb₂O₅

Com o objetivo de alterar os sítios catalíticos ativos, será feita a impregnação da zeólita *BEA em meio aquoso. Para isso, será utilizado o oxalato amoniacal de nióbio solubilizado em água destilada como provedor do Nb₂O₅ que será impregnado na HBEA ou nas zeólitas desaluminizadas (BD) nas proporções de 20 m/m%. Para o procedimento desejado, será adicionado a um balão de fundo redondo aproximadamente 2 gramas da zeólita e a solução do oxalato amoniacal de nióbio, estas serão misturadas sob agitação magnética, a 80 °C até que se possa considerar a evaporação completa do solvente. Então, o material obtido será seco, macerado, e calcinado a 550 °C por 8h, com aquecimento de 10 °C min⁻¹.

As notações usadas para indicar as amostras foram:

- HBEA: zeólita *BEA protônica;
- BD: zeólita *BEA desaluminizada;
- BD_1x_70: zeólita *BEA desaluminizada a 70 mol% uma única vez;
- BD_2x_70: zeólita *BEA desaluminizada a 70 mol% duas vezes;
- BD_1x_100: zeólita *BEA desaluminizada a 100 mol% uma única vez;
- 20Nb_BD_2x_70: zeólita *BEA desaluminizada a 70 mol% duas vezes, seguida de impregnação de 20 m/m% de Nb₂O₅;
- py_BD_1x_70: zeólita *BEA desaluminizada a 70 mol% uma única vez, seguida de adsorção gasosa de piridina;
- py_20Nb_BD_2x_70: zeólita *BEA desaluminizada a 70 mol% duas vezes, seguida de impregnação de 20 m/m% de Nb₂O₅ e adsorção gasosa de piridina ao final.

4.2.3 Caracterização

Considerando a possibilidade de haver a presença de impurezas que podem eventualmente alterar a atividade e seletividade dos catalisadores preparados, a caracterização

destes se faz necessária. Portanto, para a avaliação da cristalinidade, foi realizada utilizando-se um difratômetro de pó da marca *Empyrean*, (configuração θ - 2θ), contendo um tubo de Cu com $K\alpha$ de 1,5406 Å, operando com uma de voltagem de 40 kV e corrente do tubo de 45 mA, a uma taxa de varredura de $2^\circ \text{ minuto}^{-1}$, com os valores de 2θ variando de 5 a 50° e um incremento de $0,02^\circ$ para todas as amostras analisadas. O referido equipamento encontra-se disponível no Laboratório de DRX do IF/UnB.

Para o cálculo da cristalinidade (C %) foi realizada uma comparação do padrão do DRX da zeólita *BEA protônica desaluminizada e da *BEA protônica padrão, através da integração da área sob os picos (2θ de 5 a 50°), conforme a Equação 1:

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

As análises de Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foram feitas utilizando um espectrômetro da *Thermo Nicolet 6700*, com resolução espectral de 4 cm^{-1} onde foram realizadas 512 varreduras. A proporção em massa (mg) de amostra/KBr foi de 1:100 e os dados obtidos foram analisados com o auxílio do programa computacional software OPUS da *Bruker*. O referido equipamento encontra-se disponível no Laboratório de Catálise do IQ/UnB. Em adição, foi obtido um espectro de infravermelho da zeólita protônica através da mistura da amostra calcinada com nujol em atmosfera de nitrogênio.

A fim de realizar a análise textural dos catalisadores, foram obtidas isotermas de adsorção utilizando o equipamento ASAP 2020 (*Accelerated Surface Area and Porosimetry System- Micromeritics*) com base na fisissorção de N_2 gasosa – 196°C . O referido equipamento encontra-se disponível no Laboratório de Catálise do IQ/UnB. Primeiramente, cada amostra foi submetida a um procedimento chamado Degas, sob vácuo, com aquecimento de 300°C , por 4h e pressão de $10 \mu\text{m Hg}$. Para a descrição quantitativa das isotermas experimentais, foram utilizados os métodos *Brunauer – Emmette – Teller* (BET) na faixa de pressão parcial (P/P_0) de 0 a 0,1 para o cálculo da área superficial específica. O método t-plot foi utilizado a fim de calcular a área de microporos, a área externa e o volume de microporos, além do método *Barrett-Joyner-Halenda* (BJH) para determinar a área de mesoporos.

A microporosidade relativa da estrutura (micro %) através da razão entre o volume de N_2 adsorvido pela amostra, sob baixas pressões relativas, e o volume de N_2 adsorvido do padrão (NH_4BEA) de acordo com a literatura e a Equação 2 (RINALDI; SCHUTH, 2009).

$$\text{micro\%} = \frac{\text{volume de } N_2 \text{ adsorvido pela amostra}}{\text{volume de } N_2 \text{ adsorvido pelo padrão (NH}_4\text{BEA)}} \times 100 \quad (2)$$

A análise da acidez dos catalisadores foi realizada pela técnica de adsorção gasosa de piridina (Py), colocando-se em um cadinho de alumínio cerca de 20 mg de cada amostra, que posteriormente foi inserido em um tubo de vidro dentro de um forno tubular (*Thermolyne*, modelo F21100). Em seguida, os catalisadores foram desidratados em fluxo seco de N₂ (100 mL min⁻¹) a 300 °C por 1h e o sistema foi resfriado a 150 °C. Foi neste momento que se iniciou a passagem de Py gasosa através das amostras, por cerca de 1h para saturar os catalisadores com a piridina. Para remover a Py que foi adsorvida fisicamente, foi passado pelo tubo contendo as amostras, N₂ gasoso por 1h a uma temperatura de 150 °C. Por fim, os catalisadores foram resfriados e avaliados através de análises térmicas e FT-IR, em que cada catalisador foi preparado com uma mistura de 10:100 em peso de amostra/KBr.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS CATALISADORES

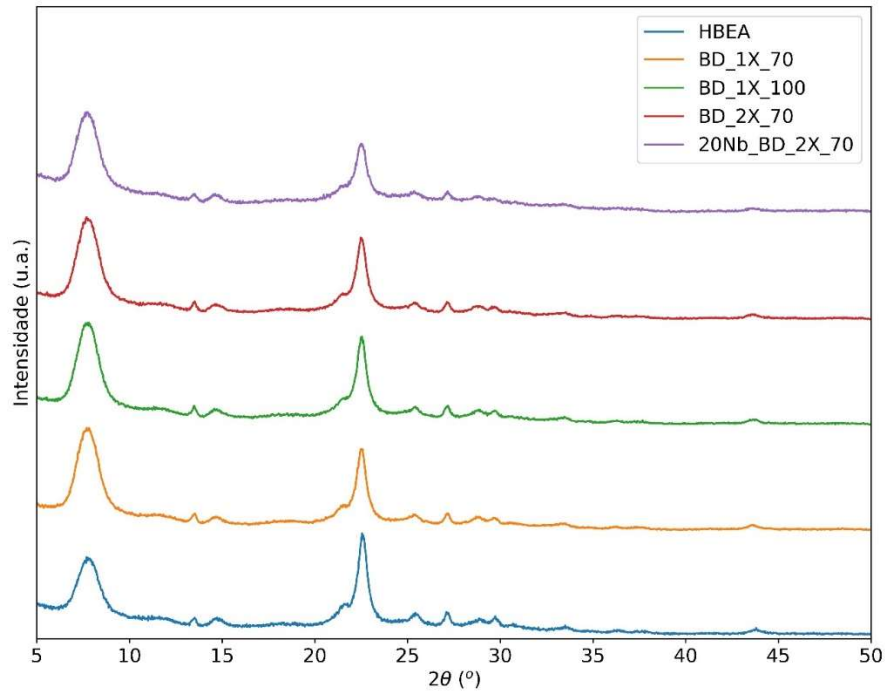
5.1.1 Difração de raios X (DRX)

Os resultados obtidos a partir da difração de raios X (DRX) de pó para as amostras não-impregnadas, permitem afirmar que a estrutura da zeólita *BEA após o processo de duas desaluminizações sucessivas (BD_2X_70) se manteve cristalina e que o (NH₄)₂SiF₆ não quebrou o sistema estrutural de canais da zeólita. O mesmo é observado quando comparamos os resultados da zeólita *BEA que passou pelo processo de desaluminização apenas uma vez. Portanto não houve alterações significativas quanto à estrutura do material e foi possível observar os picos característicos do polimorfo A da zeólita *BEA. Estes, são os sinais que aparecem no difratograma (Figura 5) com 2θ igual a 7,9° e 22,5° que correspondem aos planos cristalográficos (101) e (311) do polimorfo A, respectivamente (VALADARES, 2020). Em relação a amostra impregnada com 20 m/m% de Nb₂O₅ observou-se uma diminuição na intensidade dos dois picos no difratograma e nenhuma fase cristalina do Nb₂O₅ foi identificada, mostrando uma boa dispersão do nióbio na superfície da zeólita.

Em relação a porcentagem de cristalinidade (Figura 6) pode-se observar que as três amostras desaluminizadas (BD) apresentaram uma porcentagem de cristalinidade maior que a zeólita inicial (HBEA), pois indica que ocorreu a remoção de impurezas e de espécies de Al

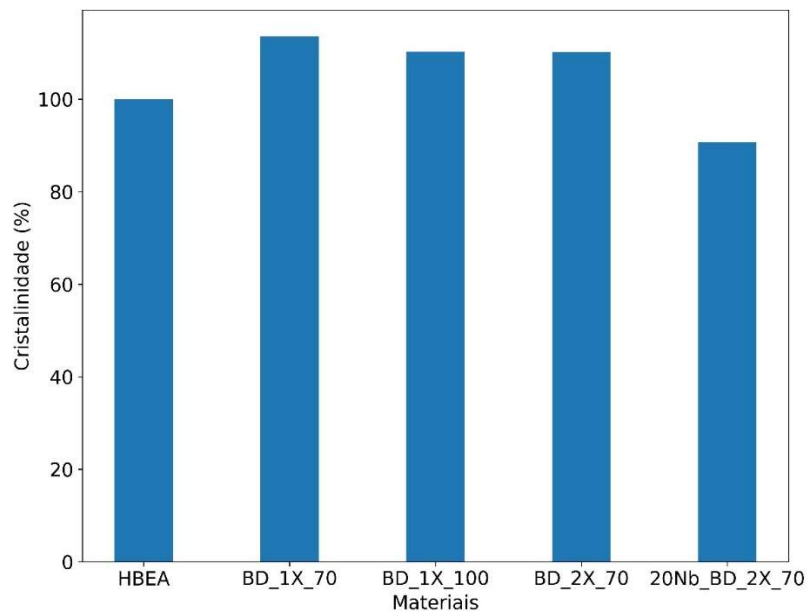
extra-rede. No entanto, uma porcentagem maior de remoção (100 mol%) ou em duas etapas (2x_70 mol%) podem ter causado a remoção de Al da rede, criando defeitos na estrutura ou a deposição de espécies extra-rede amorfas (TROMBETTA, 2000). A deposição de Nb_2O_5 amorfo na superfície também contribuiu para a redução da cristalinidade.

Figura 5 - Padrões de DRX das zeólitas *BEA estudadas.



Fonte: autoria própria.

Figura 6 - Cristalinidade dos materiais obtidos calculada de acordo com a equação 1.

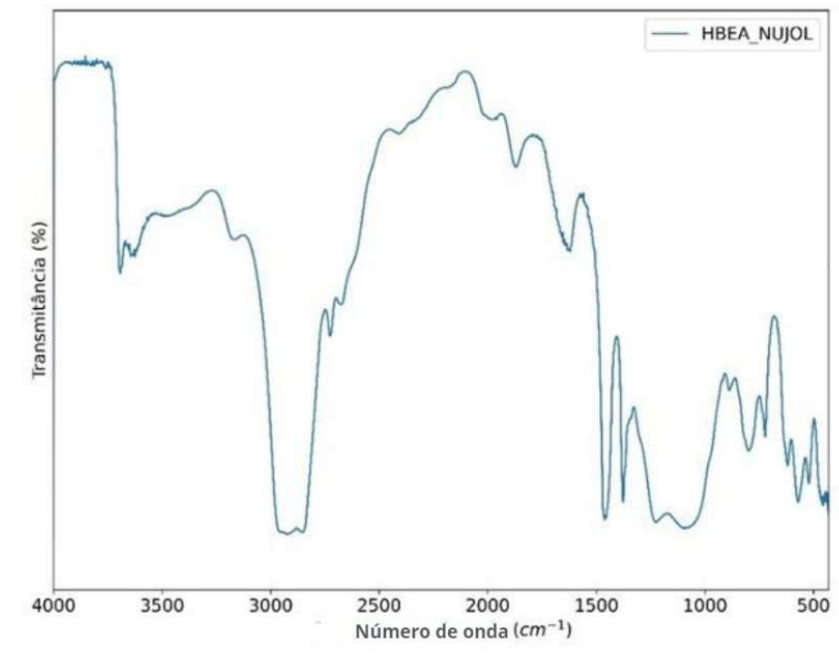


Fonte: autoria própria.

5.1.2 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A obtenção de um espectro de FT-IR para a amostra HBEA misturada com óleo mineral em atmosfera inerte de N₂ (Figura 7) permitiu identificar as seguintes bandas na região de estiramento de OH: uma banda em 3693 cm⁻¹ devido a grupos silanóis isolados e uma banda em 3631 cm⁻¹ que pode ser endereçada a grupos de OH terminais que experimentam ligações de hidrogênio através dos átomos de oxigênio ou também a grupos OH em espécies de Al fora da rede zeolítica (TROMBETTA, 2000). As bandas entre 2950-2800, 1465-1450 e 1380–1300 cm⁻¹ são referentes ao óleo mineral nujol.

Figura 7 - Espectros de FT-IR da zeólita *BEA protônica preparada como uma suspensão (*mull*) em óleo mineral (nujol) em atmosfera inerte de N₂.

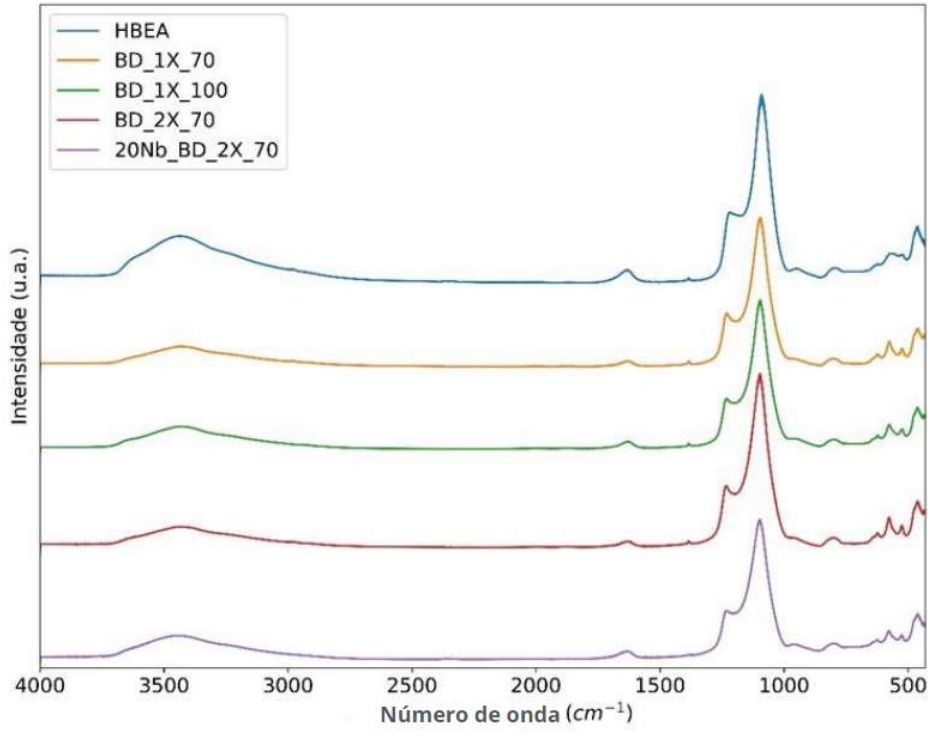


Fonte: autoria própria.

Por outro lado, os espectros de FT-IR das amostras preparados com pastilhas de KBr (Figura 8), apresentaram bandas correspondentes à vibração assimétrica do tetraedro SiO₄ em aproximadamente 1217 cm⁻¹, vibração assimétrica T-O em aproximadamente 1089 cm⁻¹, vibração Si-O dos grupos silanóis em aproximadamente 940 cm⁻¹, vibração simétrica Si-O-Si em aproximadamente 799 cm⁻¹, e ainda, vibrações dos anéis de 6 membros na faixa de 628-526 cm⁻¹ (VALADARES, 2020). Observou-se (Tabela 2) pequenos deslocamentos para números de ondas maiores (bandas A e B em 1217 e 1089 cm⁻¹, respectivamente) nas amostras desaluminizadas que, em geral, são previamente esperados em vista do aumento da razão Si/Al que o processo de desaluminização promove.

Como observado na Figura 8, as análises de FT-IR, assim como as difrações de raios X, evidenciam que as estruturas das zeólitas *BEA que passaram pelo procedimento de desaluminização permaneceram preservadas.

Figura 8 - Espectros de FT-IR das amostras estudadas.



Fonte: autoria própria.

Tabela 2 - Principais bandas identificadas pelo FT-IR.

| Materiais | A (cm ⁻¹) | B (cm ⁻¹) | C (cm ⁻¹) | D (cm ⁻¹) | E (cm ⁻¹) |
|---------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| HBEA | 1217 | 1089 | 940 | 799 | 628 |
| BD_1x_70 | 1232 | 1095 | 939 | 803 | 626 |
| BD_1x_100 | 1231 | 1096 | 961 | 799 | 622 |
| BD_2x_70 | 1235 | 1098 | 942 | 801 | 623 |
| 20Nb_BD_2x_70 | 1231 | 1096 | 961 | 799 | 623 |

A: vibração assimétrica do tetraedro SiO₄;

B: vibração assimétrica T-O;

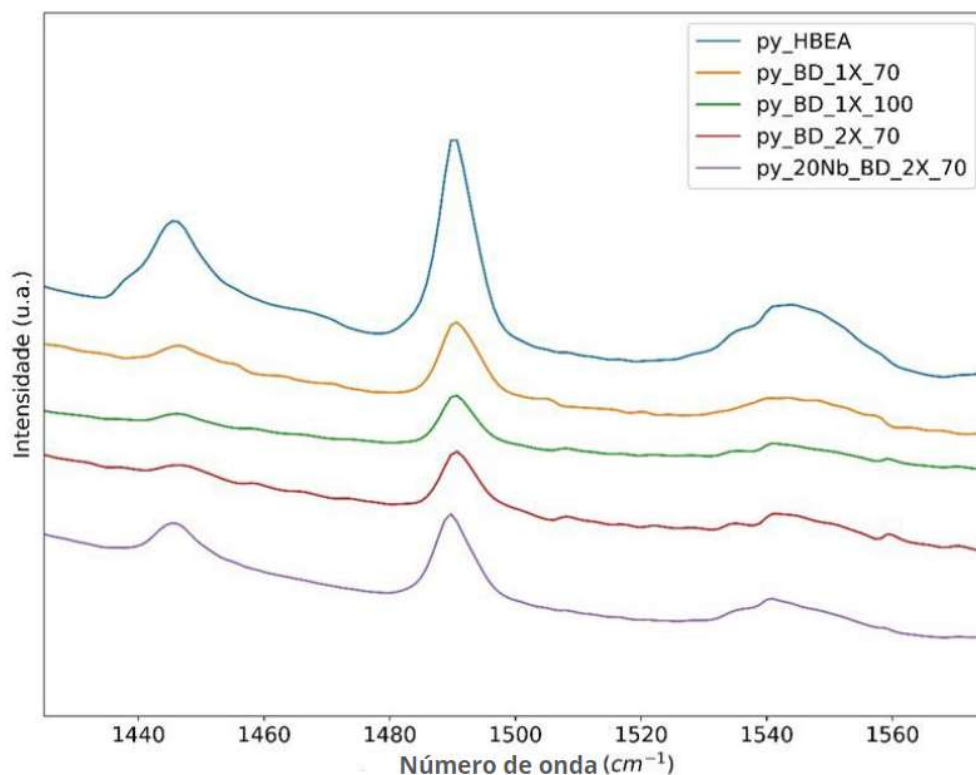
C: vibração Si-O dos grupos silanóis;

D: vibração simétrica Si-O-Si;

E: vibração dos anéis de 6 membros (poros).

A Figura 9 apresenta o espectro de FT-IR das amostras estudadas após a adsorção gasosa de piridina (py). Nela, é possível identificar os sítios ácidos de Brønsted por meio do aparecimento da banda característica em aproximadamente 1540 cm^{-1} , e os sítios ácidos de Lewis devido à banda que aparece em aproximadamente 1450 cm^{-1} . A banda em 1490 cm^{-1} é atribuída a piridina adsorvida em ambos os sítios de Brønsted e Lewis (VALADARES, 2020). Os sinais associados aos sítios de Brønsted para as amostras desaluminizadas se apresentam deslocados, com menores número de onda do que o sinal da zeólita *BEA protônica (HBEA), indicando possivelmente uma alteração na estrutura das zeólitas, o que posteriormente poderá ser averiguado através de análises de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si e ^{27}Al em estado sólido. Pode-se observar que o processo de desaluminização causou a redução na intensidade das bandas referentes aos sítios de Brønsted e Lewis. Por outro lado, a impregnação de nióbio na zeólita desaluminizada resultou no aumento das intensidades das duas bandas (Brønsted e Lewis) devido aos sítios ácidos gerados pelo nióbio.

Figura 9 - Espectros de FT-IR das zeólitas *BEA após modificação por desaluminização e adsorção gasosa de py.



Fonte: autoria própria.

5.2 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DOS CATALISADORES

5.2.1 Análises texturais e teor de cristalinidade

A Tabela 3 e a Figura 10 apresentam os resultados obtidos com a análise textural das amostras feita por meio do equipamento ASAP 2020 conforme detalhado na seção 4.2.3. Destaca-se dela, que a área superficial específica obtida pelo método BET diminuiu a cada desaluminização realizada, indicando que as espécies de alumínio que foram retiradas (Al fora da rede) no processo, podem não ter saído com a lavagem e ficaram bloqueando os poros e conseqüentemente os sítios ácidos (VALADARES, 2020). Ainda, o fato de a área superficial externa (obtida pelo método t-plot) ter aumentado quando se utilizou uma quantidade maior de agente desaluminizante (tentativa de retirada de 100 mol% de Al ou processo sucessivo, duas vezes, de remoção de 70 mol% de Al), corrobora com essa teoria, bem como os valores referentes a área de microporo e volume de microporo. A área e o diâmetros de mesoporos aumentaram com os procedimentos de desaluminização.

Tabela 3 - Propriedades texturais das amostras zeolíticas.

| Materiais | S_{BET} ^a(m²/g) | S_{Ext} ^b(m²/g) | S_{Micro} ^c(m²/g) | S_{Meso} ^d(m²/g) | V_μ^e (cm³/g)^d | D_{Meso} ^f(nm) |
|------------------|--|--|--|---|---|--|
| HBEA | 649 | 190 | 458 | 188 | 0,18 | 14,4 |
| BD_1x_70 | 589 | 187 | 402 | 194 | 0,16 | 15,5 |
| BD_1x_100 | 583 | 194 | 390 | 195 | 0,16 | 15,1 |
| BD_2x_70 | 577 | 193 | 384 | 192 | 0,15 | 15,2 |
| 20Nb_BD_2x_70 | 452 | 163 | 288 | 169 | 0,12 | 12,4 |

S_{BET}^a: área superficial específica obtida pelo método BET;

S_{Ext}^b: área superficial externa obtida pelo método t-plot;

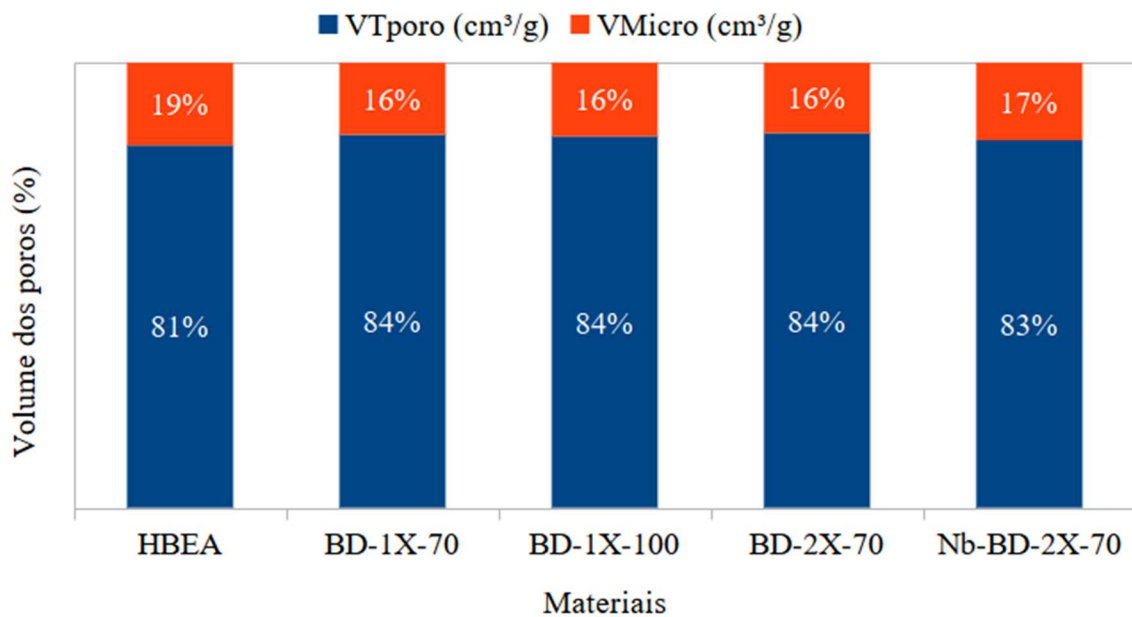
S_{Micro}^c: área da superfície microporosa obtida pelo método t-plot;

S_{Meso}^d: área da superfície mesoporosa obtida pelo método BJH;

V_μ^e: volume do microporo obtido pelo método t-plot;

D_{Meso}^f: diâmetro do mesoporo obtido pelo método BJH.

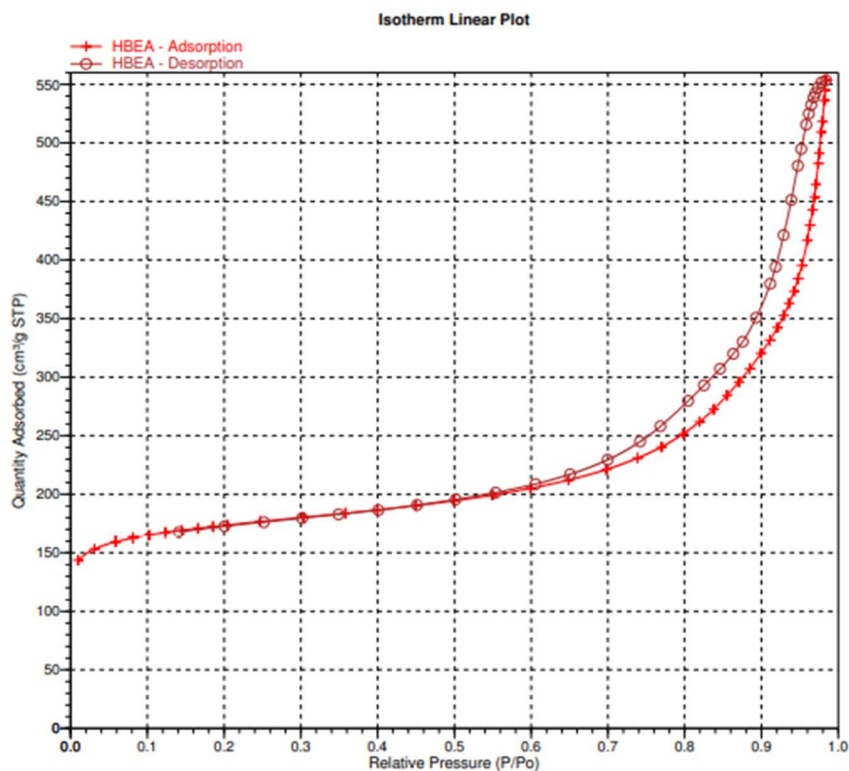
Figura 10 - Percentual dos volumes de poros (VTporo: volume total de poros e VMicro: volume de microporos) dos materiais estudados.



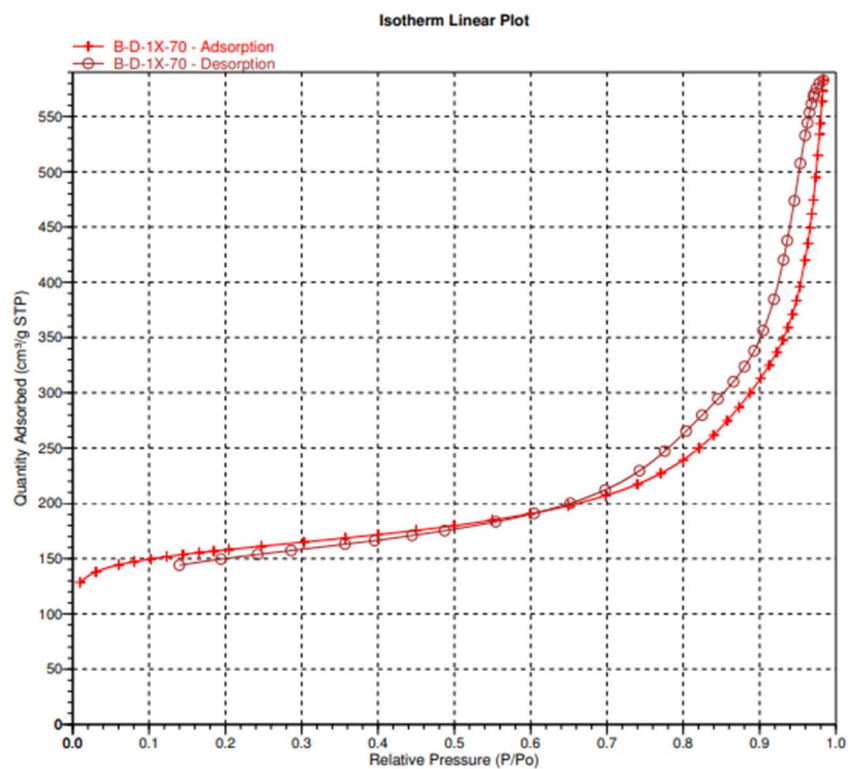
Fonte: autoria própria.

5.2.2 Isotermas de adsorção/dessorção de N₂

As seguintes isotermas (Figuras 11-14) obtidas pelo método t-plot possuem formato correspondente a combinação das isotermas do tipo I (microporoso) e do tipo IV (mesoporoso), de acordo com a IUPAC (CLEMENTE, 2022). Essa formação é gerada devido a três etapas. Na primeira acontece a adsorção física de uma monocamada de N₂ na superfície dos microporos. Em seguida, na segunda etapa, há a formação de uma região intermediária que promove o aumento da adsorção (por meio da condensação capilar de N₂ nos poros) e formação de uma histerese do tipo H4 correspondente a mesoporos secundários. Por conta do preenchimento desses mesoporos, a terceira e última etapa é a adsorção de multicamadas superficiais. Conforme observado, o formato da isoterma indica a porosidade do material, evidenciando-se que em baixos valores de pressão relativa (P/P₀) ocorreu uma significativa adsorção de N₂, indicando a presença de microporos. Cada uma das isotermas apresenta histerese na faixa de pressão relativa (P/P₀) de aproximadamente 0,6 a 1,0, que pode ser classificada como H4 e deve-se a mesoporosidade interparticular.

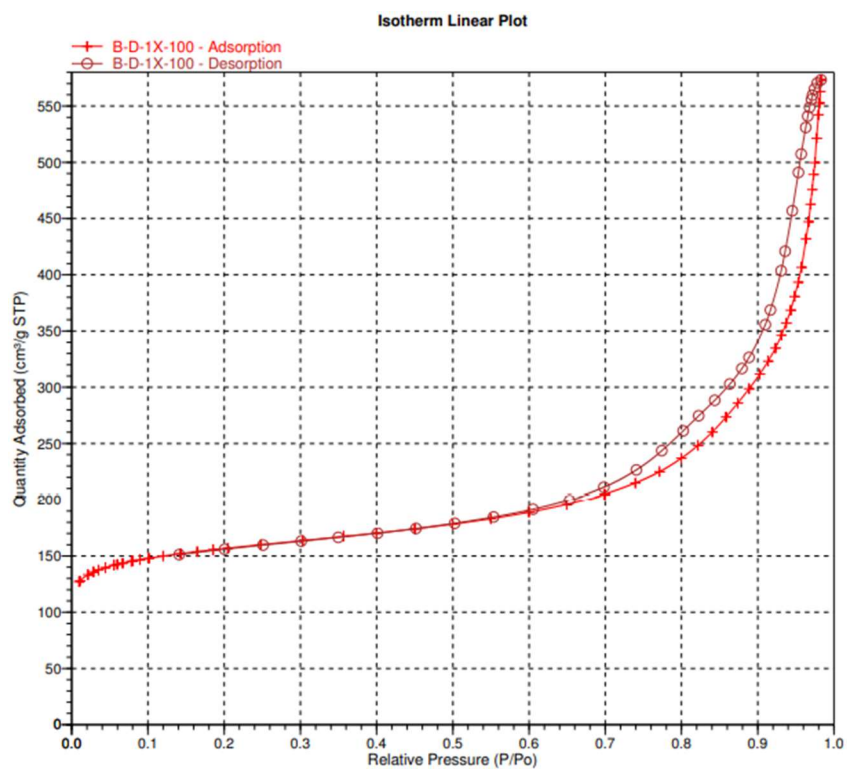
Figura 11 - Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ da zeólita *BEA protônica (HBEA).

Fonte: autoria própria.

Figura 12 - Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ da zeólita *BEA desaluminizada uma vez a 70% (BD_1x_70).

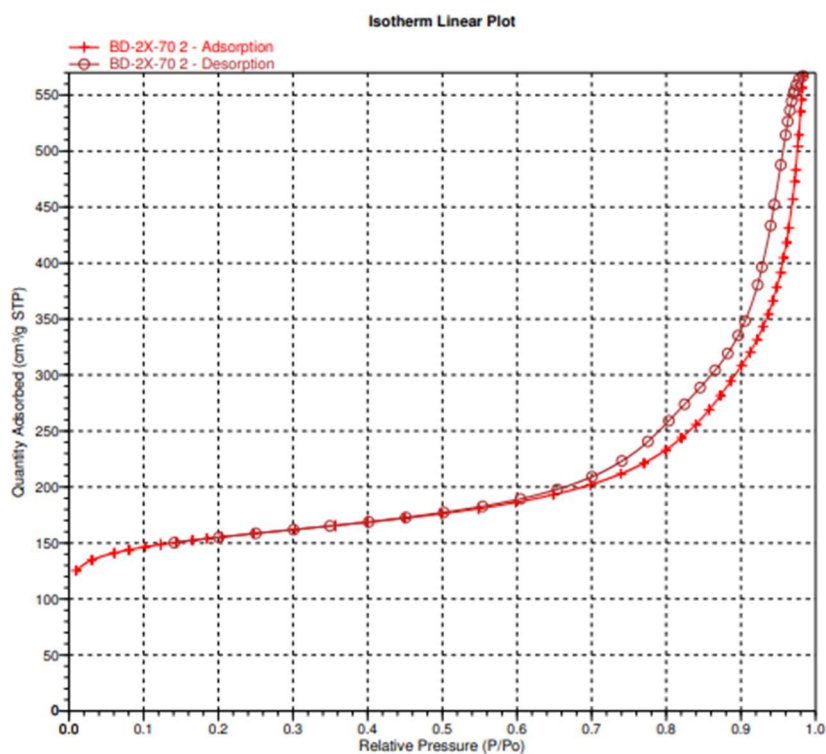
Fonte: autoria própria.

Figura 13 - Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ da zeólita *BEA desaluminizada uma vez a 100% (BD_1x_100).



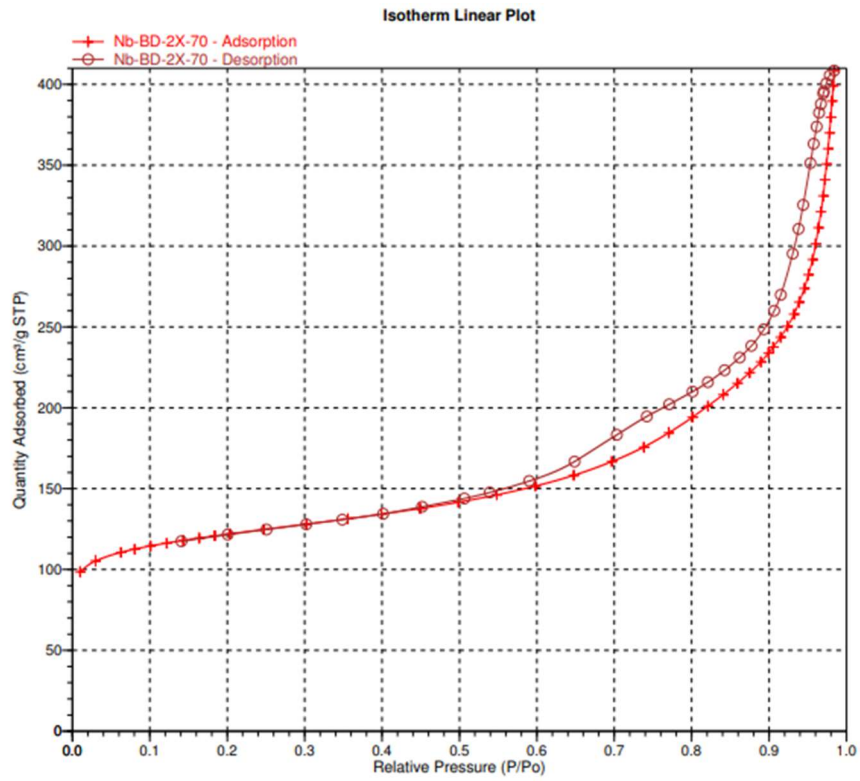
Fonte: autoria própria.

Figura 14 - Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ da zeólita *BEA desaluminizada duas vezes a 70% (BD_2x_70).



Fonte: autoria própria.

Figura 15 - Isotherma de adsorção/dessorção de N₂ da zeólita *BEA desaluminizada duas vezes a 70% e impregnada com oxalato amoniacal de Nióbio na proporção de 20 m/m% (20Nb_BD_2x_70).



Fonte: autoria própria.

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A desaluminização em estado sólido usando $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ não afetou significativamente a estrutura porosa da zeólita *BEA de acordo com os resultados de DRX e observou-se um aumento na porcentagem de cristalinidade em alguns tratamentos, indicando uma possível remoção de impurezas e de espécies de Al extra-rede. A deposição de Nb_2O_5 amorfo na superfície no material 20Nb_BD_2x_70 contribuiu para a redução da cristalinidade. Sítios ácidos Brønsted e Lewis foram identificados após adsorção gasosa de piridina. O tratamento de desaluminização proposto ocasionou um aumento da área e do diâmetro de mesoporos da zeólita *BEA, indicando que o procedimento promoveu uma hierarquização do material, favorecendo possíveis aplicações catalíticas envolvendo reagentes maiores que as dimensões dos microporos.

Dentre as perspectivas do presente trabalho, análises de ressonância magnética nuclear em estado sólido de ^{29}Si e ^{27}Al serão primordiais para se avaliar os ambientes químicos após os tratamentos de desaluminização, além de medidas calorimétricas para a quantificação das forças dos sítios ácidos dos materiais. Finalmente, os catalisadores poderão ser testados na reação de desidratação de etanol.

REFERÊNCIAS

- ANASTAS, P. T. *et al.* The Role of Catalysis in the Design, Development, and Implementation of Green Chemistry. **Catalysis Today**, Washington, v. 55, p. 11-22, 2000.
- ANASTAS, P. T.; KIRCHHOFF, M. M.; WILLIAMSON, T. C. Catalysis as a Foundational Pillar of Green Chemistry. **Applied Catalysis A: General**, v. 221, p. 3-13, 2001.
- AUGUSTINE, R. L. **Heterogeneous catalysis for the synthetic chemist**. South Orange: CRC Press, 1995.
- CH. BAERLOCHER AND L.B. MCCUSKER, DATABASE OF ZEOLITE STRUCTURES. **IZA structure**, c2017. Página inicial. Disponível em: <<http://www.iza-structure.org/databases/>>. Acesso em: 14 de abr. de 2022.
- CLEMENTE, M. C. H. **Síntese, caracterização e aplicação do ácido 12- tungstofosfórico suportado em óxido misto de cériazircônia na conversão de etanol em etileno**. 2018. Dissertação (Mestrado em química) – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2018.
- CLEMENTE, M. C. H. Aplicação de catalisadores sólidos ácidos na conversão de xilose a furfural em meio aquoso. 2022. Tese (Doutorado em química) – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2022.
- DIAS, S. C. L.; DIAS, J. A. Effects of the dealumination methodology on the FER zeolite acidity: A study with fractional factorial design. **Molecular Catalysis**, Brasília, v. 458, p. 139-144, 2018.
- EICHLER, P. *et al.* Produção do Biometanol via gaseificação de biomassa lignocelulósica. **Química Nova**, Porto Alegre, v. 38, p. 828–835, 2015.
- FAN, D.; DAI, D. J.; WU, H. S. Ethylene Formation by Catalytic Dehydration of Ethanol with Industrial Considerations. **Materials**, Basel, v. 6, p. 101-115, 2012.
- GIANNETTO, G.; MONTES, A.; RODRÍGUEZ, G. **Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales**. Caracas: EdIT, 1990.
- GURGUL, J. *et al.* The influence of surface composition of Ag3PW12O40 and Ag3PMo12O40 salts on their catalytic activity in dehydration of etanol. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Krakow, v. 351, p. 1-10, 2011.
- LUNA, F. J. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, Campinas, v. 24, p. 885-892, 2001.
- LU, T.; YAN, W.; XU, R. Chiral zeolite beta: structure, synthesis, and application. **Inorganic Chemistry Frontiers**, v. 6, p. 1938- 1951, 2019.
- MÜLLER, J. M. *et al.* Solid-state dealumination of zeolites for use as catalysts in alcohol dehydration. **Microporous and Mesoporous Materials**, Brasília, v. 204, p. 50-57, 2015.

NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium compounds: preparation, characterization, and application in heterogeneous catalysis. **Chemical Reviews**, Poznan, v. 99, p. 3603–3624, 1999.

PETUSHKOV, A.; MERILIS, G.; LARSEN, S. C. From nanoparticles to hierarchical structures: Controlling the morphology of zeolite beta. **Microporous and Mesoporous Materials**, Iowa, v. 143, p. 97-103, 2011.

PHUNG, T. K. *et al.* Dehydration of ethanol over zeolites, silica alumina and alumina: Lewis acidity, Brønsted acidity and confinement effects. **Applied Catalysis A: General**, Genova, v. 493, p. 77-89, 2015.

RINALDI, R.; SCHUTH, F. Design of solid catalysts for the conversion of biomass. **Energy & Environmental Science**, v. 2, p. 610-626, 2009.

TANG, B. *et al.* A procedure for the preparation of ti-beta zeolites for catalytic epoxidation with hydrogen peroxide. **Green Chemistry**, v. 16, p. 2281–2291, 2014.

TROMBETTA, M., BUSCA, G., STORARO, L., LENARDA, M., CASAGRANDE, M. ZAMBON, A. Surface acidity modifications induced by thermal treatments and acid leaching on microcrystalline H-BEA zeolite. A FTIR, XRD and MAS-NMR study. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 2, p. 3529-3537, 2000.

VALADARES, D. S. **Modificação de Zeólita *BEA para desidratação de etanol em dietil éter**. 2020. Dissertação (Mestrado em química) – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2020.

VALADARES, D. S. *et al.* **Niobium on BEA Dealuminated Zeolite for High Selectivity Dehydration Reactions of Ethanol and Xylose into Diethyl Ether and Furfural**. **Nanomaterials**, Basel, v. 10, p. 1269-1289, 2020.

ZIOLEK, M.; SOBCZAK, I. The role of niobium component in heterogeneous catalysts. **Catalysis Today**, Poznan, v. 285, p. 211-225, 2017.