

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

Instituto de Química

Curso: QUÍMICA TECNOLÓGICA

MATHEUS RAMOS SILVA

HIERARQUIZAÇÃO DE ZEÓLITA ZSM-5 ATRAVÉS DE TRATAMENTO EM ESTADO SÓLIDO COM HEXAFLUORSILICATO DE AMÔNIO PARA APLICAÇÃO EM REAÇÃO DE DESIDRATAÇÃO DE ETANOL

Brasília-DF

2026

MATHEUS RAMOS SILVA

HIERARQUIZAÇÃO DE ZEÓLITA ZSM-5 ATRAVÉS DE TRATAMENTO EM ESTADO SÓLIDO COM HEXAFLUORSILICATO DE AMÔNIO PARA APLICAÇÃO EM REAÇÃO DE DESIDRATAÇÃO DE ETANOL

Trabalho apresentado a Universidade de Brasília, Campus Darcy Ribeiro, como requisito para obtenção do título de Bacharel em Química Tecnológica.

Orientador: Prof. Dr. Marcello Moreira Santos

BRASÍLIA

2026

À minha família, em especial aos meus pais que me ensinaram a nunca abdicar das minhas responsabilidades e deveres, embora as circunstâncias nem sempre sejam favoráveis.

AGRADECIMENTOS

Aqui gostaria de deixar meus agradecimentos a algumas pessoas que me deram todo o suporte necessário durante minha trajetória dentro da Universidade de Brasília. Primeiro, gostaria de agradecer aos Professores Doutores Sílvia Cláudia Loureiro Dias e José Alves Dias por todos os ensinamentos e conselhos que permitiram com que eu tomasse as melhores decisões dentro e fora do Laboratório de Catálise, com os dois me desenvolvi não somente em termos de pesquisador como também como ser humano. Gostaria de deixar meus agradecimentos à Doutora Deborah da Silva Valadares, a qual tiver o prazer de conhecer e receber as primeiras dicas dentro do laboratório, quando ainda era um recém-chegado e não tinha noção até mesmo de como preparar uma simples solução de hidróxido de sódio. Deixarei também meus agradecimentos ao Professor Doutor Marcello Moreira Santos, o qual tive o prazer de conhecer dentro das salas de aula e gentilmente aceitou o pedido de ser meu orientador do trabalho. Por último, gostaria de agradecer aos meus pais, os quais foram responsáveis pela minha criação e que me moldaram como homem, me ensinando o que é certo e o que é errado. A partir deles eu entendi que as decisões precisam ser acima de tudo balizadas por parâmetros éticos, e não por aquilo que é necessariamente benéfico para minha pessoa. Não poderia agradecer em palavras pelos sacrifícios que ambos fizeram por mim, portanto, para honrá-los coloco em prática tudo de bom que me foi ensinado por eles.

Eu sou metal, raio, relâmpago e trovão.

RESUMO

Aluminosilicatos do tipo zeolítico são os catalisadores heterogêneos mais utilizados na indústria petroquímica. Tratamentos pós-síntese que promovam a hierarquização da estrutura permitem alterar a distribuição de poros da zeólita. No presente trabalho a zeólita ZSM-5 foi submetida a um tratamento em estado sólido com hexafluorsilicato de amônio (HFSA) considerando a quantidade de 200 e 300 mol% de alumínio da fórmula da zeólita objetivando a sua remoção da estrutura. Posteriormente, as amostras hierarquizadas foram usadas como catalisadores na reação de desidratação de etanol à 250°C. Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho (FT-IR) e análise das propriedades texturais através de isotermas de adsorção/dessorção de N_2 à -196 °C. O tratamento de hierarquização com HFSA resultou em um aumento de 30% na cristalinidade em relação a HZSM-5 e nenhuma outra fase cristalina ou de sílica amorfa foram detectadas. Um deslocamento para maiores valores de 2θ evidenciou que processos de hierarquização podem estar associados a uma contração da rede cristalina. O aumento da área superficial externa de 154 para cerca de 177 m^2/g e do volume total de poros de 0,27 para 0,45 cm^3/g, sugeriu a possível formação de mesoporos secundários. A aplicação dos catalisadores tratados com HFSA indicaram uma leve redução na conversão de etanol em etileno (80 para 74%), não se observando grandes alterações na atividade catalítica dos materiais.

Palavras-chave: Zeólita ZSM-5. Hierarquização. Desidratação de etanol.

ABSTRACT

Zeolitic aluminosilicates are the most widely used heterogeneous catalysts in the petrochemical industry. Post-synthesis treatments that promote hierarchical structure allow for altering the pore distribution of zeolite. In this work, ZSM-5 zeolite was subjected to a solid-state treatment with ammonium hexafluoro silicate (AHFS), considering quantities of 200 and 300 mol% of aluminum from the zeolite formula, aiming at its removal from the structure. Subsequently, the hierarchical samples were used as catalysts in the ethanol dehydration reaction at 250°C. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FT-IR), and textural property analysis through N_2 adsorption/desorption isotherms at -196°C. The hierarchical treatment with AHFS resulted in a 30% increase in crystallinity compared to HZSM-5, and no other crystalline or amorphous silica phases were detected. A shift towards higher 2θ values indicated that hierarchical processes may be associated with a contraction of the crystal lattice. The increase in external surface area from 154 to approximately 177 m^2/g and in total pore volume from 0.27 to 0.45 cm^3/g suggested the possible formation of secondary mesopores. The application of catalysts treated with AHFS indicated a slight reduction in the conversion of ethanol to ethylene (80 to 74%), with no significant changes observed in the catalytic activity of the materials.

Key-words: ZSM-5 zeolite. Hierarchization. Ethanol dehydration.

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1 -	Disposição estrutural da HZSM-5.	12
Figura 2 -	Difratogramas de HZSM-5, ZSM-5 200% e ZSM-5 300%.	16
Figura 3 -	Difratogramas da região entre 2θ = 22 e 25° de HZSM-5, ZSM-5 200% e ZSM-5 300%.	17
Figura 4 -	Espectros de FT-IR de HZSM-5, ZSM-5-T 200% e ZSM-5-T 300%.	18
Figura 5 -	Isotermas de adsorção-dessorção de HZSM-5, ZSM-5-T 200% e ZSM-5-T 300%.	19
Figura 6 -	Conversão de etanol a 250 °C para os catalisadores HZSM-5, ZSM-5 200% e ZSM-5 300%.	21

LISTA DE TABELA

Tabela 1 - Parâmetros texturais para os catalisadores. 20

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DRX	Difração de Raio X
FT-IR	Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier
HFSA	Hexafluorsilicato de amônio
ASAP	Accelerated Surface Area and Porosimetry System
IZA	International Zeolite Association
FER	Ferrerita
MOR	Mordenita
MFI	Mordenite Framework Inverted
FAU	Faujasita
BEA	Beta
ZSM-5	Zeolite Socony Mobil-5
NaOH	Hidróxido de Sódio
EFAL	Alumínio Extra Rede
BTX	Benzeno, Tolueno e Xileno
FCC	Craqueamento Catalítico Fluido
BET	Método Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barret-Joyner Halenda
IUPAC	Internacional Union of Pure and Applied Chemistry

LISTA DE SÍMBOLOS

%	Porcentagem

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 7

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO 8

1.2 FORMULAÇÃO DO PROBLEMA 10

1.3 OBJETIVO GERAL 10

1.4 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 11

1.5 JUSTIFICATIVA 11

2 REVISÃO TEÓRICA 12

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS 13

3.1 Tratamentos para desaluminização 13

3.2 Caracterizações 14

3.2.1 Difração de Raios X (DRX) 14

3.2.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) 14

3.2.3 Propriedades Texturais usando Isotermas de Adsorção/Dessorção de N_2 à −196 °C 14

3.2.4 Reação de Desidratação de Etanol 15

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 15

5 CONCLUSÃO 21

BIBLIOGRAFIA 22

1. INTRODUÇÃO

A catálise envolvida na conversão de recursos renováveis através da Química Verde tem atraído atenção significativa na última década [1]. Entre os catalisadores heterogêneos, as zeólitas contam com mais de 40% dos catalisadores sólidos utilizados na química industrial devido as suas características superiores, como acidez regulável, grande área superficial, estabilidade térmica e química e habilidade de confinar espécies metálicas em seus poros [2]. Estudos de Monte Carlo mostraram que a estrutura das zeólitas passa a ser inerentemente alterada durante processos de adsorção, e a conversão depende largamente da estrutura cristalina e da composição estrutural (razão Si/Al, da acidez associada e hidrofobicidade/ hidrofilicidade) [3].

Zeólitas são materiais cristalinos com poros e cavidades que apresentam excelente estabilidade térmica e química, acidez de Brønsted/Lewis e alta atividade catalítica [4]. De acordo com a Internation Zeolite Association (IZA) dentre os cinco tipos de zeólitas com ótima aplicabilidade (FER, MOR, MFI, FAU e BEA), a ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil–5) se destaca devido aos microporos de boa abertura e canais cruzados [5]. Esta zeólita foi desenvolvida pela Mobil (ExxonMobil Corporation) e o código dado pela IZA significa Mobil Five ou Mobil Framework Inverted. Apesar de seus largos poros, alguns reagentes têm dificuldade em acessar seus sítios de atividade catalítica e as reações químicas são limitas por problemas de difusão [6]. Uma maneira de contornar esse problema é através da hierarquização das zeólitas, onde o material adquire diferentes tipos de poros. Esse tipo de procedimento pode ser realizado tanto antes quanto depois da síntese da própria zeólita [7-9]. Vários estudos na literatura indicam que as reações catalíticas exibem alta conversão e seletividade para os produtos de interesse após a hierarquização da zeólita, incluindo a ZSM-5 [10-12].

Zeólitas hierarquizadas têm poros interconectados de diferentes tamanhos (estruturas microporosas bimodais), com redução da limitação estérica de reagentes volumosos e seu acesso aos sítios catalíticos, aumento da taxa de difusão intracristalina, minimização da derivação catalítica causada pela formação de coque, maximização da ação catalítica e a modulação da seletividade em direção a produtos alvo [13]. Entre os tratamentos pós-síntese de zeólitas, a desaluminização em estado sólido tem se mostrado promissora com a remoção de alumínio da estrutura e a substituição por silício. Como resultados, a razão Si/Al cresce e deste modo ocorre a melhoria da resistência da estrutura da zeólita em relação a tratamentos químicos e térmicos extremos [14]. Nesse contexto o tratamento com

hexafluorsilicato de amônio (HFSA), caracterizado por ser um tratamento que ocorre por troca iônica e em estado sólido é convencional e oportuno por ser considerado um tratamento brando que oferece resultados consistentes em termos de substituição de Al por Si [7,14]. Por outro lado, a lixiviação básica é uma técnica que remove silício da estrutura por meio de tratamento alcalino aquosos com NaOH. Além disso, essa técnica é particularmente adequada para zeólitas com razão Si/Al alta. Através da hidrólise das ligações Si-O-Si e Si-O-Al, a criação de mesoporos oferece alta acessibilidade à área superficial externa da zeólita [15,16]. De acordo com Groen et al, a razão Si/Al exerce um papel crucial, já que espécies de alumínio reticulado controlam a retirada de alumínio da estrutura da zeólita [17].

Uma das aplicações de zeólita hierarquizadas é a conversão de matéria prima derivada de biomassa, como bioetanol em etileno renovável por meio de uma reação de desidratação em baixas temperaturas (200-500°C). Sítios ácidos fortes facilitam a formação de etileno, enquanto sítios fracos promovem a formação de dietil éter [17-18]. Além disso, o uso de fontes renováveis como propanol é importante para processos industriais, como produção de etileno via desidratação, já que o etileno é um importante produto para produção de uma gama de químicos [14,19].

Diante do exposto, o objetivo do presente trabalho foi preparar a zeólita ZSM-5 com estrutura hierárquica de poros utilizando metodologia pós-síntese através de tratamento em estado sólido com hexafluorsilicato de amônio visando a máxima remoção de alumínio (Al) da zeólita. Para isso foi calculado uma quantidade referente a 200 e 300 mol% de Al presente na ZSM-5 e tal proporção foi utilizada de hexafluorsilicato de amônio, considerando-se estudos prévios realizados no Laboratório de Catálise do IQ/UnB. As zeólitas hierarquizadas foram aplicadas na reação de desidratação de etanol à 250 °C. Para avaliar a estrutura dos materiais modificados foram empregadas as técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho (FT-IR) e análise textural através da adsorção/dessorção de N_2 à -196 °C.

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO

A atual dependência energética da sociedade humana de fontes fósseis não renováveis (predominantemente petróleo e gás natural) é indiscutível e continua crescendo [1,7]. Nesse cenário, a humanidade enfrenta diversas complicações ambientais e sociais, como polu-

ição do ar e aquecimento global [5,7]. Uma fonte energética alternativa que ganhou destaque nas últimas décadas é a biomassa, que é basicamente toda e qualquer matéria orgânica natural que pode ser utilizada para produzir energia [14]. As vantagens do uso da biomassa como fonte de energia alternativa às fontes fósseis são diversas (por exemplo, abundância de recursos, reposição natural etc.), além de menor poluição durante a queima de combustíveis. Para isso, é necessário encontrar uma maneira racional de exploração da biomassa [18,20]. Outra questão importante é quanto a produção de plásticos. Existe uma vasta contribuição dos polímeros para o desenvolvimento da indústria química desde o início do século XX. Essas macromoléculas são caracterizadas por suas propriedades como tamanho, estrutura e interações intra/intermolecular. Polímeros são amplamente utilizados na sociedade moderna, e alguns podem ser considerados matéria-prima para a fabricação de uma variedade de outros materiais. Devido ao grande descarte de resíduos de polímeros em todos os países, um esforço considerável tem sido feito para controlar esse processo e uma preocupação primordial é buscar uma solução. Nesse sentido, polímeros biorrenováveis feitos a partir de insumos sustentáveis se apresentam como uma solução promissora, mesmo que a substituição de polímeros tradicionais obtidos a partir do petróleo ainda não seja uma resposta permanente [21]. Como parte da solução para o desenvolvimento sustentável, a catálise se apresenta como ferramenta essencial e efetiva. Grandes números de processos químicos são catalíticos, empregando atualmente catalisadores sólidos. Cerca de 85-90% dos produtos da indústria química utilizam processos catalíticos [1,2]. Na última década, um rápido progresso nas técnicas de modelagem, síntese e caracterização e suas aplicações têm sido bem-sucedidas em catálise. Progressos também na parte de dinâmica de reação e cinética de nanopartículas tem alavancado essa área [22].

Associado a conceitos fundamentais de química verde, a catálise é uma área importante para desenvolver uma nova química na pesquisa, indústria e na própria área educacional [1,2]. Dentre os catalisadores heterogêneos, as zeólitas são extensamente utilizadas na indústria para a produção de combustíveis, adsorção de gases, separação de hidrocarbonetos, conversão de metanol em gasolina etc. [3,4].

Em relação as aplicações dos catalisadores a serem desenvolvidos no presente projeto, a utilização de zeólitas desaluminizadas em reações de desidratação de álcoois vem se destacando, tendo em vista a maior hidrofobicidade desses materiais e, consequentemente, a possibilidade de menores desativações devido à geração de água como subproduto [14,16]. A desaluminização resulta em um aumento efetivo do número de macro e mesoporos da estrutu-

ra da partícula. Estudos prévios apontaram a influência da desaluminização em estado sólido usando hexafluorsilicato de amônio (HFSA) na zeólita *BEA à 190°C com 70 mol% de desaluminização, na presença de umidade, seguido de lavagem com solução tampão à 25°C, para geração de poros largos e uniformes [14,16]. A ausência de lavagem para a mesma amostra resultou no bloqueio dos poros, devido à presença de espécies de alumínio extra rede (EFAL) e na remoção de vias rápidas (highways) de difusão, reduzindo assim a atividade catalítica. As reações de desidratação de etanol apresentaram conversões de 72% (64% etileno e 8% dietiléter) à 300°C [14,16,20].

1.2 FORMULAÇÃO DO PROBLEMA

Embora diversos artigos da literatura [7-11] descrevam procedimento de hierarquização de zeólitas, a obtenção de uma hierarquização controlada da zeólita ZSM-5 representa um processo delicado e difícil devido a sua estrutura em canais interconectados, embora ela apresente grande aplicabilidade como catalisador em processos industriais. Estudos mostram que tratamentos severos com bases (e.g. NaOH) muitas vezes destroem a cristalinidade da zeólita expressivamente, transformando-a em um material amorfo com baixa acidez [5].

A presente pesquisa busca submeter a zeólita ZSM-5 a um tratamento de hierarquização suave que promova acesso aos sítios catalíticos internos de sua estrutura, sem afetar consideravelmente sua cristalinidade.

1.3 OBJETIVO GERAL

Avaliar a efetividade da hierarquização da ZSM-5 utilizando como meio para atingir este objetivo o tratamento sólido com HFSA, seguido da caracterização dos catalisadores por técnicas de análise como DRX, FT-IR e ASAP e posterior aplicação dos catalisadores na reação de desidratação de etanol.

1.4 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Transformar a zeólita ZSM-5 da forma amoniacal (NH_4ZSM-5) em protônica (HZSM-5) através de tratamento térmico à 550 °C por 8 h.

- Desaluminizar a HZSM-5 através de tratamento em estado sólido com excesso de HFSA nas proporções de 200 e 300 mol % de Al presente na estrutura.

- Caracterizar as zeólitas estudadas através das técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho (FT-IR) e análise de propriedades texturais por adsorção/dessorção de N_2 à – 196 °C (ASAP).

- Avaliar as amostras estudadas na reação de desidratação de etanol.

1.5 JUSTIFICATIVA

As zeólitas são amplamente utilizadas dentro da indústria e na pesquisa por apresentarem características físicas e químicas extremamente valiosas em relação aos processos catalíticos [2]. Características como acidez, microporos de boa abertura e canais cruzados, no entanto, parecem ser insuficientes para difusão de alguns reagentes que podem ter problemas de passagem, acarretando uma catálise ineficiente e deficitária [11-12]. Neste caso, a aplicação de processos de modificação como tratamentos pós-sínteses, como a desaluminização em estado sólido, se apresentam como uma potencial via de modificação a ser realizado. Dessa maneira, é possível se alcançar diferentes tipos de poros com diferentes tamanhos, facilitando a permeabilidade dos reagentes e consequentemente diminuindo a limitação estérea e maximizando a ação catalítica. O resultado de tais procedimentos devem ser catalisadores com maior ação de catalítica, sendo possível utilizá-las de forma a se obter resultados mais consistentes em termos de conversão e seletividade de produtos [5,14,16].

As zeólitas pertencentes ao grupo pentasil (C_5-T_1) da qual a ZSM-5 faz parte, apresentam a fórmula empírica por cela unitária $Na_nAl_nSi_{96-n}O_{192}.16H_2O$. A construção da estrutura se dá a partir de unidades de 8 ciclos de cinco tetraedros (Figura 1a), cuja combinação conduz a uma cadeia (Figura 1b), seguido por suas combinações em lâminas (Figura 1c) e a formação da estrutura tridimensional (Figura 1d) [23]. A combinação das lâminas se faz de forma que há uma relação de inversão pelos centros de simetria entre todas as lâminas vicinais

que resulta em uma simetria ortorrômbica. A estrutura apresenta dois sistemas de canais elípticos que se intercruzam, um dos quais é retilíneo e o outro sinusoidal e os quais são acessados por aberturas formadas por anéis de 10 átomos de oxigênio de diâmetro de cerca de 6 Å [23].

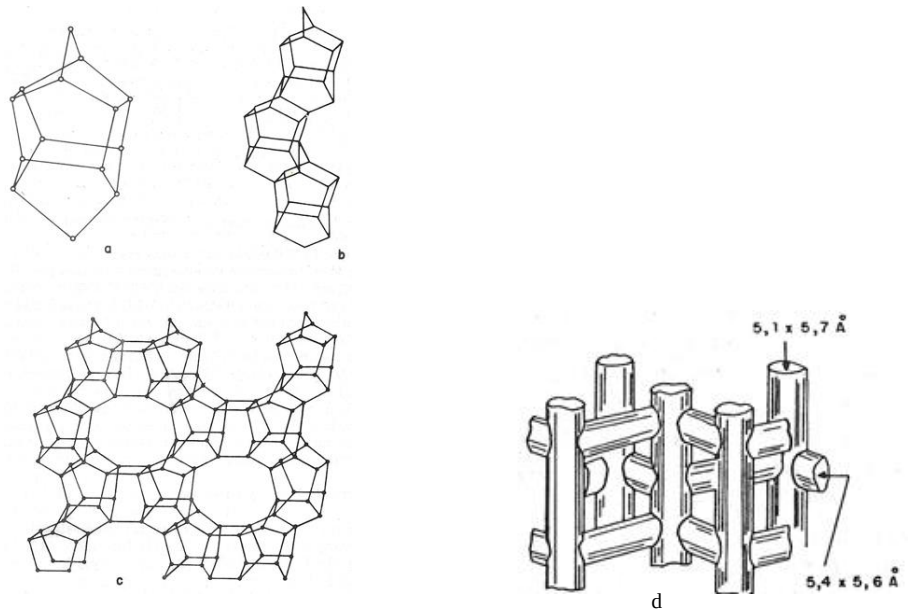


Figura 1 - Disposição estrutural da HZSM-5.

Devido a sua disposição estrutural descrita acima, altas razões Si/Al e natureza hidrofóbica, a ZSM-5 apresenta alta estabilidade térmica (1000°C) e hidrotérmica. A integridade estrutural dificulta a penetração de substâncias químicas e a quebra das ligações T-O-T (onde T é Si ou Al) [15,18].

2 REVISÃO TEÓRICA

A zeólita sintética ZSM-5 é amplamente utilizada para o aumento da octanagem, a produção de aromáticos (BTX – benzeno, tolueno e xileno) e a produção de olefinas leves, além de ser usada como aditivo no FCC (craqueamento catalítico fluido) para aumentar a octanagem da gasolina e de propileno [7,18].

Apesar de suas inúmeras vantagens e contribuições para os processos químicos, a ZSM-5 também apresenta limitações. O principal problema é a inacessibilidade dos sítios ativos quando os reagentes têm dimensões semelhantes ou maiores que os microporos, causando limitações de difusão [7,15,18]. O transporte lento de moléculas no cristal da zeólita

que favorece particularmente a seletividade de forma de reagentes e produtos, também pode facilitar reações secundárias (geralmente indesejadas), que podem resultar em menor seletividade e na formação de precursores de coque, levando ao bloqueio de microporos e subsequente desativação do catalisador. Além disso, a limitação por difusão causa um uso ineficiente do cristal da zeólita, uma vez que apenas a camada externa é efetivamente utilizada e o interior permanece em grande parte cataliticamente inativo [7,15].

Uma estratégia para aliviar esses problemas é a produção de zeólitas hierárquicas. Zeólitas hierárquicas referem-se a zeólitas com uma rede porosa adicional sobreposta e interconectada com os microporos, que podem ser mesoporosos (2–50 nm) e/ou macroporosos (>50 nm). Essas redes de poros adicionais aumentam a difusividade e podem ser formadas no cristal (ou seja, porosidade intracristalina) ou entre as partículas cristalinas (ou seja, porosidade intercristalina) [7,11]. Dentre os tratamentos pós-sintese para a produção de zeólitas hierárquicas, a desaluminização e a desilicação são os mais utilizados em função do baixo custa, praticidade e rapidez de execução.

Em geral, a desaluminização pode ser realizada por meio de tratamento com vapor, ácido ou calor visando a remoção de Al da rede e aumentando a estabilidade hidrotérmica, mas diminuindo a acidez e gerando mesoporos. A desaluminização pode ocorrer por remoção (o Al sai da rede zeolítica deixando uma vacância com frequentes perdas de cristalinidade) ou por troca (os átomos de Al removidos são substituídos por outros átomos, preservando em parte a estrutura cristalina) e em temperaturas mais baixas que o tratamento de vapor [24]. No presente trabalho, apenas a desaluminização por troca foi estudada, sendo utilizado como agente desaluminizante o hexafluorossilicato de amônio (HFSA).

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1 Tratamentos para desaluminização

Uma porção de zeólita NH_4ZSM-5 (*Zeolyst Internacional* CBV5524G, razão molar SiO_2/Al_2O_3 = 50) foi calcinada por 8 horas à 550°C, obtendo-se a ZSM-5 protônica (HZSM-5). O procedimento de desaluminização com HFSA ocorreu em dois dias: inicialmente cerca de 2 gramas de HZSM-5 foram colocadas em um sistema de desidratação à 200°C por 4 horas e em ambiente de baixa pressão para provocar a perda de água. A partir da massa da zeólita desidratada foi possível calcular a proporção de massa de HFSA a ser utilizada para

remoção de 200 ou 300 mol% de Al da estrutura da zeólita. A mistura de HZSM-5 e HFSA foi colocada em um dessecador contendo cloreto de amônia, cuja função foi saturar a atmosfera e evitar nova hidratação da zeólita. Após 24 horas a mistura foi calcinada por 3 horas à 200 °C. Em seguida iniciou-se a lavagem e filtragem da amostra, que foi repetida 6 vezes de forma semelhante. Utilizando-se 50 mL de acetato de amônio, a amostra foi lavada e filtrada 5 vezes consecutivas e a sexta lavagem foi realizada com 100 mL de água Milli-Q. Entre cada lavagem e filtração foi realizado um teste com solução de NaOH 0.1M cuja função foi verificar a visualização de decantação de hidróxido de alumínio, derivado da reação com o NaOH e a não presença de tal decantado indica uma efetividade no processo de desaluminização. A partir de todo processo citado anteriormente foi gerado então a ZSM-5 tratada com HFSA para remoção teórica de 200 e 300 mol% de alumínio.

3.2 Caracterizações

3.2.1 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas apresentados foram obtifos por meio de um difratômetro de pó de Bruker modelo D8 Focus, com radiação proveniente de um tubo de cobre ($K\alpha$ = 1.5406 Å), a 40 kV e 30mA localizado na Central Analítica do IQ/UnB. A varredura foi feita a 0.5°/min e intervalo de 2Θ entre 5 e 60°.

3.2.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

As análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foram realizadas no espectrômetro Thermo Scientific (Nicolet, 6700) localizado no Laboratório de Catálise do IQ/ UnB. As aquisições de espectros foram feitas em temperatura ambiente, com 256 varreduras e em uma resolução de 4 cm^{-1}, na faixa de 4000 a 430 cm^{-1}. As pastilhas foram preparadas em ambiente seco e inerte, com aproximadamente 10 mg de amostra seca à vácuo (200 °C, 2 horas) e 3 gotas de nujol. Em seguida, uma fina película da mistura é aplicada na superfície de discos de cloreto de sódio (NaCl).

3.2.3 Propriedades Texturais usando Isotermas de Adsorção/Dessorção de N_2 à −196 °C

Os resultados de análise textural foram obtidos utilizando um equipamento ASAP 2020 (Accelerated Surface Area and Porosimetry System) da Micrometrics Instruments Corporation localizado no Laboratório de Catálise do IQ/UnB. O equipamento utiliza fisissorção de N_2 gasosa à 77k (-196°C) pela amostra analisada para obtenção de uma isoterma de adsor-

ção. Cerca de 0,3 mg de amostra foram previamente tratadas por 4 horas à 300 °C, com pressão alvo de 50 μmHg. Após essa etapa, foram obtidas as isotermas experimentais, analisadas e descritas pelos métodos de Brunauer-Emmett-Teller (BET, com faixa de pressão parcial P/P0 entre 0 e 0,1), t-plot e de Barrett-Joyner Halenda (BJH).

3.2.4 Reação de Desidratação de Etanol

As reações de desidratação do etanol foram testadas, em pulso único, em um microrreator de pulso acoplado a um cromatógrafo gasoso com detector de ionização por chama (Shimadzu GC-FID, modelo 2010; coluna Shimadzu CBP1 PONA-M50-042 com dimensões de 50 m x 0,15 m x 0,33 μm) localizado no Laboratório de Catálise do IQ/UnB. As reações foram realizadas sob as seguintes condições de injeção de etanol: 0.1, 0.2 e 0.5 μL; pressão: 150 KPa; fluxo total: 18.8 mL/min; fluxo de coluna: 0.12 mL/min; velocidade linear: 7.3 cm/s; fluxo de purga: 1.0 mL/min; taxa de divisão: 150; temperatura da coluna: 38°C e temperatura da chama de 250 e 300°C.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os materiais estudados foram inicialmente caracterizados estruturalmente por difração de raios X a fim de verificar e calcular a cristalinidade deles em relação a HZSM-5 (material de partida). Os resultados indicaram que tanto a zeólita ZSM-5 em sua forma protônica como ela após o tratamento com HFSA considerando-se 200 e 300 mol% da quantidade de Al na estrutura apresentaram os cinco principais picos característicos da ZSM-5 com seus respectivos planos cristalográficos em 2θ = 7,9° (101); 8,8° (020); 23,1 (501); 23,9° (303) e 24,4 (133) indicando a preservação da estrutura cristalina (Figura 2). Nenhuma outra fase cristalina ou de sílica amorfa foram detectadas, indicando que os produtos resultantes são cristais de ZSM-5 (MFI) puros com alta cristalinidade (aumento de cerca de 30%) [23]. Os picos estreitos, nítidos e intensos de difração de raios X estão de acordo com os grandes cristais cúbicos da zeólita HZSM-5.

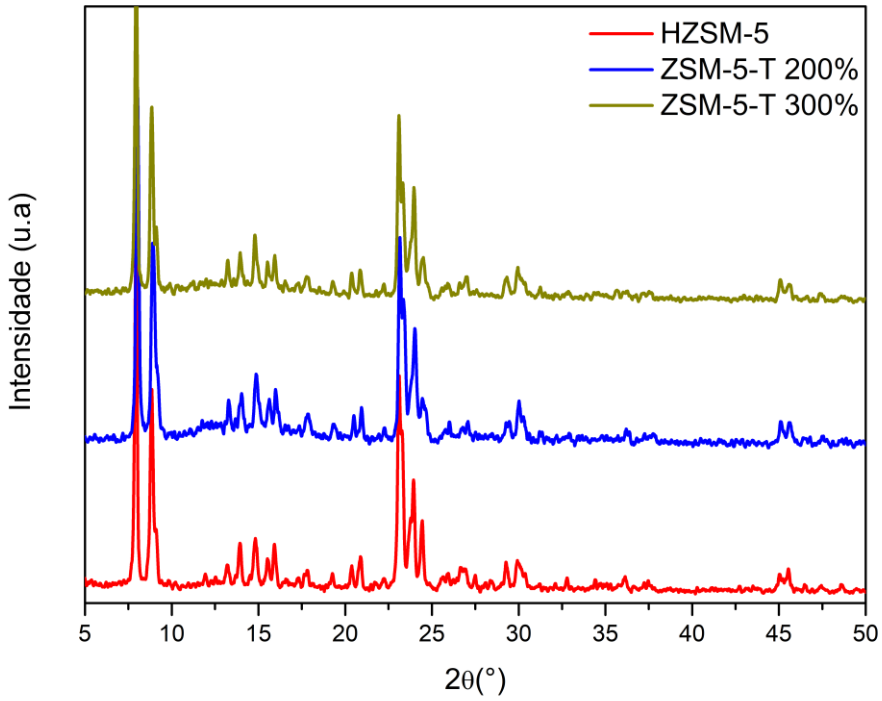


Figura 2 - Difratogramas de HZSM-5, ZSM-5 200% e ZSM-5 300%.

Uma ampliação da região entre 22 e 25 ° dos difratogramas da Figura 1 (Figura 3) apresenta um deslocamento para maiores valores de 2θ após os tratamentos de hierarquização evidenciando que processos de hierarquização podem estar associados a uma contração da rede cristalina (Figura 2) [18,23]. Um aumento da força da ligação T-O (T = Si, Al) quando o conteúdo de Al diminui pode ser explicado pelo fato que a ligação Si-O é menor do que a ligação Al-O e ao fato que o Al possui um eletronegatividade menor que o Si segundo Pauling.

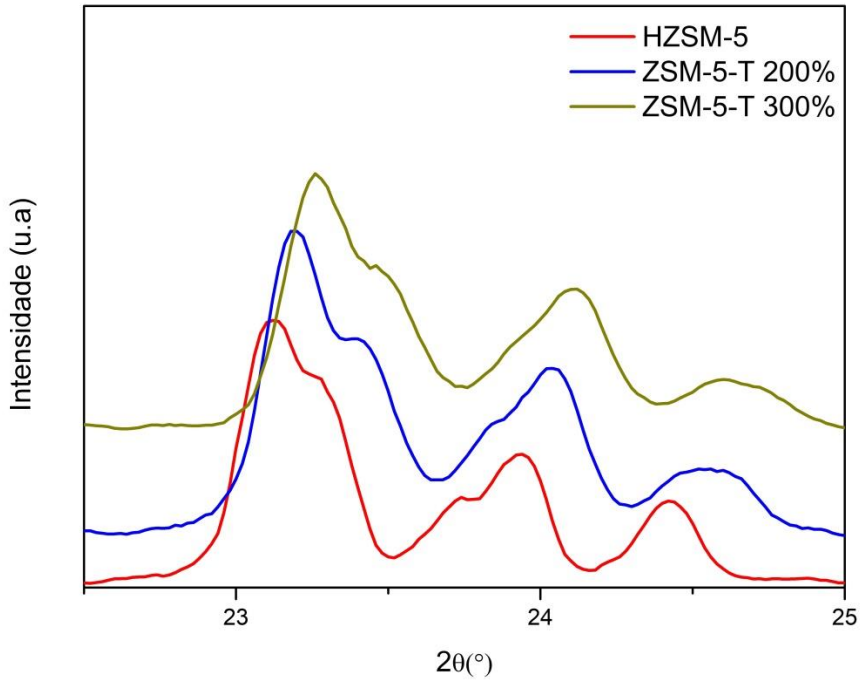


Figura 3 - Difratogramas da região entre 2θ = 22 e 25° de HZSM-5, ZSM-5 200% e ZSM-5 300%.

Resultados de infravermelho (Figura 4) indicaram a presença de vibrações entre 1100 e 540 cm^{-1} que representam os modos de vibração da rede zeolítica nas unidades tetraedrais TO_4 tanto nas conexões entre tetraedros como também dentro dos tetraedros. A intensidade das bandas encontradas em 446 e 551 cm^{-1} refletem a cristalinidade da ZSM-5 e refere-se as vibrações dos anéis de 5 membros da zeólita. Mais evidências da estrutura da ZSM-5 aparecem nas bandas de estiramento T-O (T = Si, Al) em 1065 cm^{-1} para estiramento assimétrico interno e em 1236 cm^{-1} para estiramento assimétrico externo [15]. As principais vibrações da ZSM-5 foram observadas nas três amostras estudadas. As bandas entre 2950-2800 cm^{-1} e entre 1465- 1450 cm^{-1} referem-se aos modos de estiramento C-H e flexão do grupo metileno presentes no óleo nujol utilizado para a obtenção dos espectros de FT-IR.

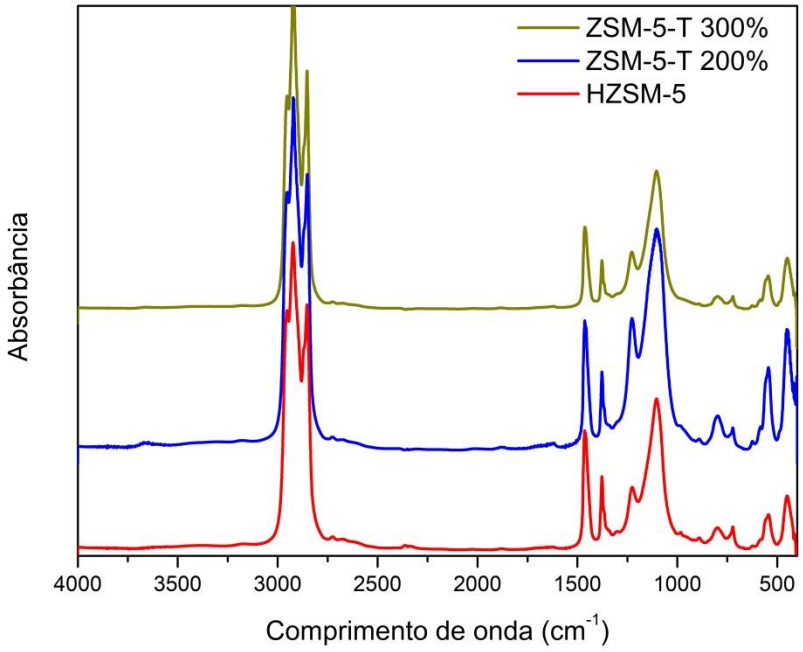


Figura 4 - Espectros de FT-IR de HZSM-5, ZSM-5-T 200% e ZSM-5-T 300%.

Resultados da análise de propriedades texturais usando isotermas de adsorção/dessorção com N_2 à -196 °C indicaram que todas as amostras apresentaram uma combinação das isotermas dos tipos I (predominante) e IV (classificação IUPAC) com loop de histerese (Figura 5), particularmente quando possui uma estrutura hierárquica (micro e mesoporosidade mista). O comportamento do Tipo I é evidente através da absorção acentuada de nitrogênio em pressões relativas muito baixas ($P/P_0 < 0,1$) indicando a presença de microporos estreitos (em torno de 0,5-0,6 nm), o que é característico da estrutura HZSM-5. Por outro lado, o comportamento do Tipo IV indica a presença de um laço de histerese, tipicamente na faixa de $P/P_0 = 0,45 - 0,99$, indicando a presença de mesoporos, frequentemente resultantes de vazios intercristalinos, agregação de nanopartículas ou técnicas especiais de síntese ou tratamentos pós-síntese. A histerese (mais visível nas amostras ZSM-5-T 200 e 300%) é classificada pela IUPAC como tipos H4 ou H2, associadas com a formação de múltiplas camadas de gás N_2 durante a adsorção até que se condensem em aglomerados semelhantes a líquidos dentro dos novos mesoporos a uma pressão relativa específica (P/P_0). Como esses mesoporos estão embutidos em paredes microporosas, a dessorção também pode ser bloqueada ou restringida, o que é característico das redes na ZSM-5 hierarquicamente gravada.

Ambas as áreas superficiais específicas (BET) e a área de microporos diminuíram (Tabela 1), juntamente com o volume de microporos após os tratamentos com HFSA, o que

pode ser um indicativo que poros internos foram bloqueados com os tratamentos. Por outro lado, a área superficial externa e o volume total de poros aumentaram, sugerindo a possível formação de mesoporos secundários.

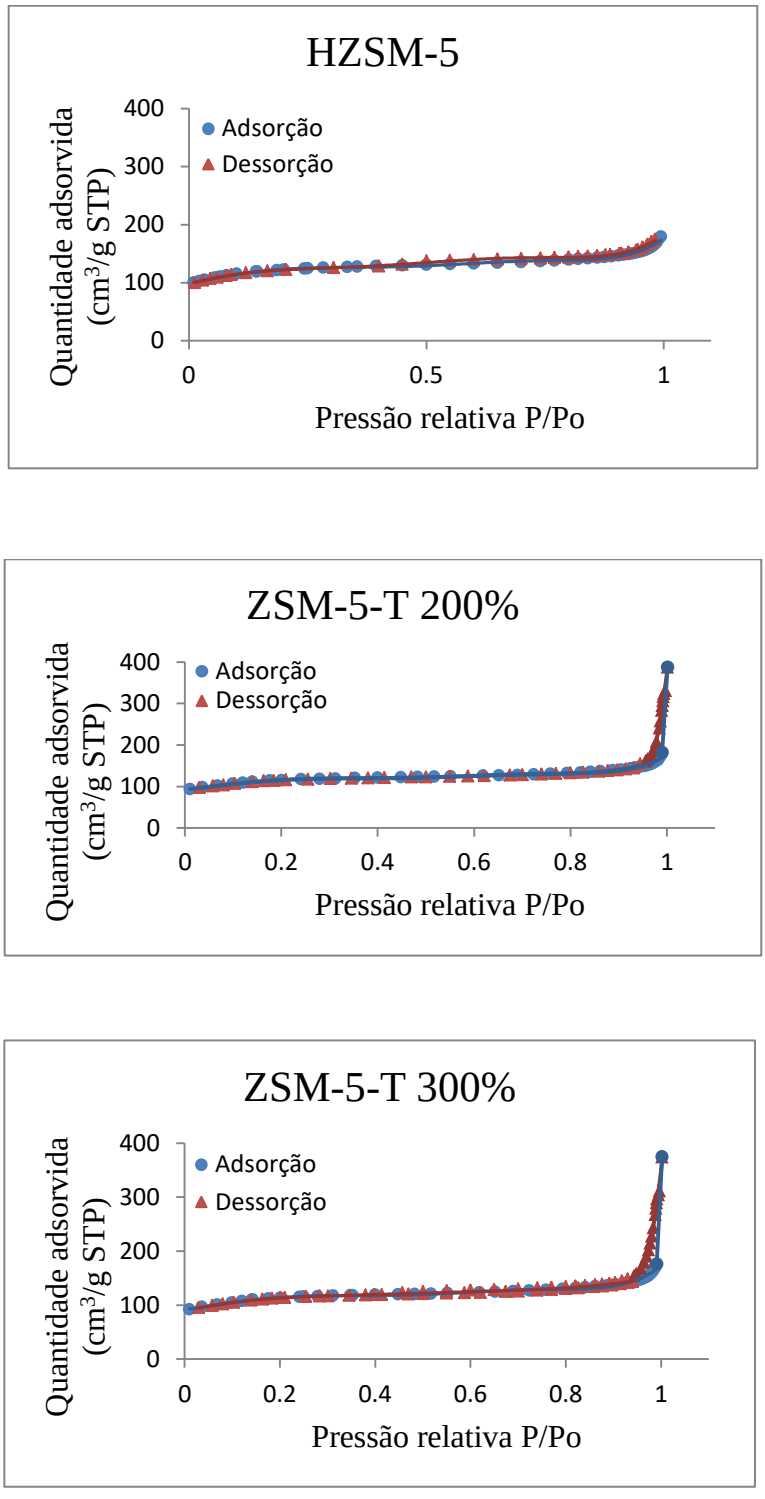


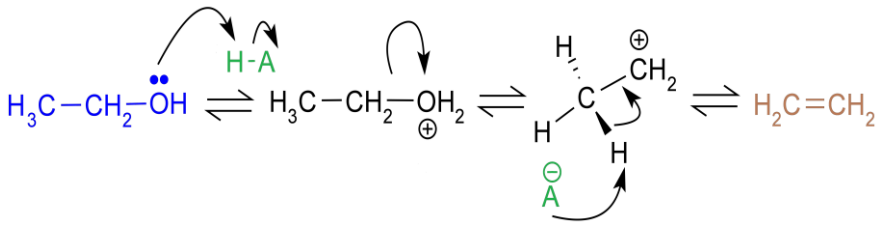
Figura 5 - Isotermas de adsorção-dessorção de HZSM-5, ZSM-5-T 200% e ZSM-5-T 300%.

Tabela 1 - Parâmetros texturais para os catalisadores.

Catalisador	**S_{BET} [a] (m^2/g)**	**S_{Micro} [b] (m^2/g)**	**S_{ext} [c] (m^2/g)**	**V_{Poro} [d] (cm^3/g)**	**V_{Micro} [e] (cm^3/g)**
HZSM-5	452	298	154	0,27	0,121
ZSM-200	418	240	178	0,46	0,099
ZSM-300	411	234	177	0,45	0,097

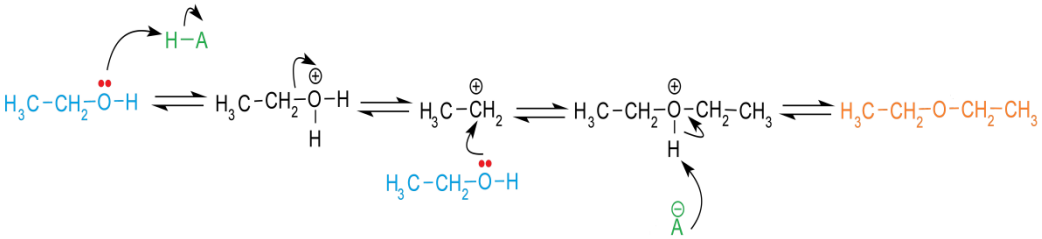
[a] Área superficial específica obtida pelo método BET. O erro padrão (2σ) foi ± 2 $m^2\ g^{-1}$.
[b] Área de microporos obtida pelo método t-plot.
[c] Área superficial externa obtida pelo método t-plot.
[d] Volume total de poros obtido pela quantidade de gás adsorvida em p/p_0 = 0,98.
[e] Volume de microporos obtido pelo método t-plot.

A aplicação dos catalisadores tratados com HFSA indicaram uma leve redução na conversão de etanol em etileno (equação 1), não se observando grandes alterações na atividade catalítica dos materiais (Figura 6).

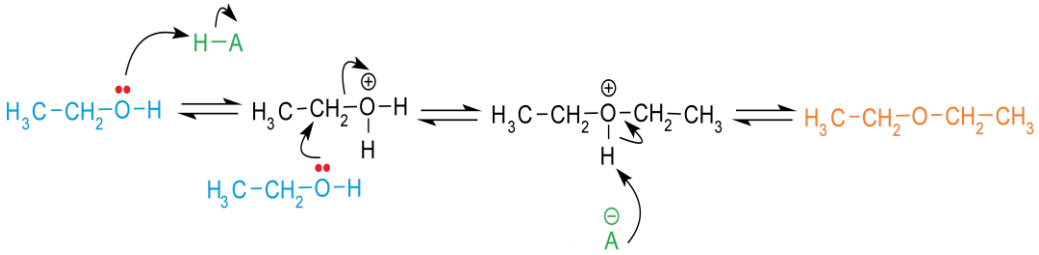


Equação 1

Outro produto formado a partir da desidratação do etanol é o dietil éter, através de um mecanismo S_N1 (equação 2) ou S_N2 (equação 3):



Equação 2



Equação 3

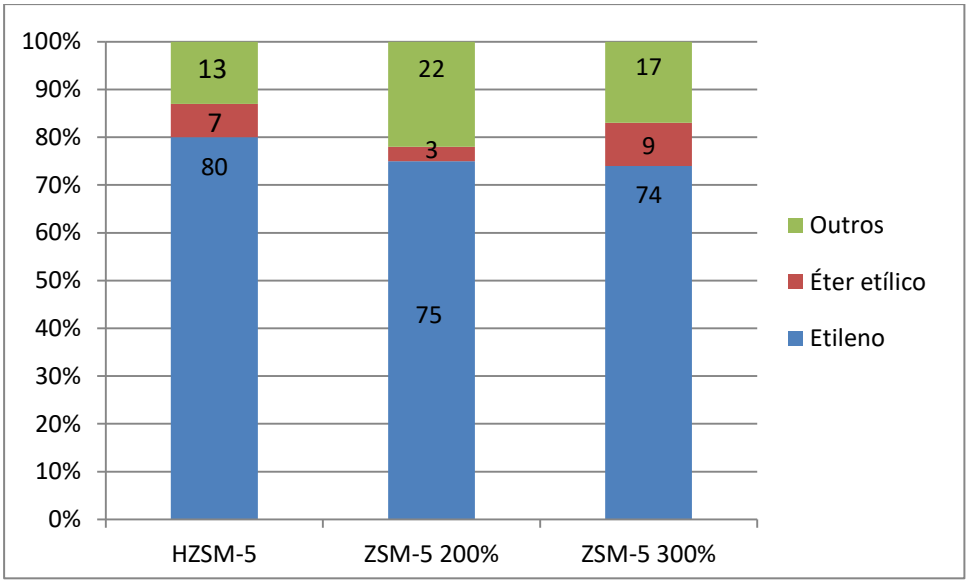


Figura 6 - Conversão de etanol à 250 °C para os catalisadores HZSM-5, ZSM-5 200% e ZSM-5 300%.

5 CONCLUSÃO

Um tratamento com hexafluorsilicato de amônio em estado sólido foi realizado na zeólita ZSM-5. Embora a quantidade de agente desaluminizante (HFSA) tenha sido alta (200 e 300 mol% da quantidade de Al considerada na fórmula química da ZSM-5), a desaluminização foi suave devido à dificuldade de acessibilidade e flexibilidade dos átomos de Al em função do arranjo de poros e seus tamanhos. Resultados de difração de raios X indicaram um deslocamento para maiores valores de 2θ associados a uma contração da rede cristalina e a um aumento da cristalinidade. Resultados de fisisorção de N_2 indicaram um aumento da área superficial externa de 154 para cerca de 177 m^2/g e do volume total de poros de 0,27 para 0,45 cm^3/g, sugerindo a possível formação de mesoporos secundários. A aplicação dos catalisadores tratados com HFSA indicaram uma leve redução na conversão de etanol em etileno (80 para 74%).

BIBLIOGRAFIA

[1] GÓMEZ-LÓPEZ, Paulette et al. Nanomaterials and catalysis for green chemistry. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 24, p. 48-55, 2020.

[2] LI, Yi; LI, Lin; YU, Jihong. Applications of zeolites in sustainable chemistry. **Chem**, v. 3, n. 6, p. 928-949, 2017.

[3] MOHAMMED, Bouchra Ba et al. Adsorptive removal of phenol using faujasite-type Y zeolite: Adsorption isotherms, kinetics and grand canonical Monte Carlo simulation studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 296, p. 111997, 2019.

[4] LI, Jiyang; CORMA, Avelino; YU, Jihong. Synthesis of new zeolite structures. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 20, p. 7112-7127, 2015.

[5] ZIKRATA, Oksana V. et al. Influence of Acid-Base Characteristics of Different Structural-Type Zeolites (FER, MFI, FAU, BEA) on Their Activity and Selectivity in Isobutanol Dehydration. **ChemCatChem**, v. 16, n. 15, p. e202400068, 2024.

[6] ROTH, Wieslaw J. et al. Two-dimensional zeolites: current status and perspectives. **Chemical reviews**, v. 114, n. 9, p. 4807-4837, 2014.

[7] KUMAR, N. Dinesh et al. Review on hierarchically porous BEA and ZSM-5 zeolites and its industrial catalytic applications. **ES Materials and Manufacturing**, v. 24, p. 1151, 2024.

[8] GALADIMA, Ahmad; MURAZA, Oki. Hydrocracking catalysts based on hierarchical zeolites: A recent progress. **Journal of industrial and engineering chemistry**, v. 61, p. 265-280, 2018.

[9] LIU, Yin et al. Needle-like hierarchical Beta zeolite synthesis via postsynthetic morphology control in the presence of cetyltrimethylammonium bromide for catalytic dehydration of sorbitol. **ACS Applied Nano Materials**, v. 8, n. 2, p. 1042-1053, 2025.

[10] FERNANDEZ, Sergio; OSTRAAT, Michele L.; ZHANG, Ke. Toward rational design of hierarchical beta zeolites: An overview and beyond. **AIChE Journal**, v. 66, n. 9, p. e16943, 2020.

[11] KERSTENS, Dorien et al. State of the art and perspectives of hierarchical zeolites: practical overview of synthesis methods and use in catalysis. **Advanced Materials**, v. 32, n. 44, p. 2004690, 2020.

[12] HARTMANN, Martin; MACHOKE, Albert Gonche; SCHWIEGER, Wilhelm. Catalytic test reactions for the evaluation of hierarchical zeolites. **Chemical Society Reviews**, v. 45, n. 12, p. 3313-3330, 2016.

[13] BAI, Risheng et al. Creating hierarchical pores in zeolite catalysts. **Trends in Chemistry**, v. 1, n. 6, p. 601-611, 2019.

[14] VALADARES, Deborah S. et al. Niobium on BEA dealuminated zeolite for high selectivity dehydration reactions of ethanol and xylose into diethyl ether and furfural. **Nanomaterials**, v. 10, n. 7, p. 1269, 2020.

[15] GROEN, Johan C. et al. Mechanism of hierarchical porosity development in MFI zeolites by desilication: The role of aluminium as a pore-directing agent. **Chemistry–A European Journal**, v. 11, n. 17, p. 4983-4994, 2005.

[16] CLEMENTE, Maria Clara H. et al. Catalytic transformation conditions of ethanol on dealuminated BEA zeolites. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, p. 2182-2190, 2019.

[17] GROEN, Johan C. et al. Mesoporous beta zeolite obtained by desilication. **Microporous and mesoporous materials**, v. 114, n. 1-3, p. 93-102, 2008.

[18] OUAYLOUL, L. et al. Tuning the acid nature of the ZSM-5 surface for selective production of ethylene from ethanol at low temperatures. **Energy & Fuels**, v. 38, n. 5, p. 4492-4503, 2024.

[19] PHUNG, Thanh Khoa et al. (Bio) Propylene production processes: A critical review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, p. 105673, 2021.

[20] THANGARAJ, Baskaran et al. Recent developments in (bio) ethanol conversion to fuels and chemicals over heterogeneous catalysts. **Bioresource Technology**, v. 409, p. 131230, 2024.

[21] DE FRANÇA, Juliene Oliveira Campos et al. Polymers based on PLA from synthesis using D, L-lactic acid (or racemic lactide) and some biomedical applications: a short review. **Polymers**, v. 14, n. 12, p. 2317, 2022.

[22] BARBOSA, Mariana Martins de Melo et al. Tailoring the Properties of Magnetite/PLA Nanocomposites: A Composition-Dependent Study. **Polymers**, v. 17, n. 12, p. 1713, 2025.

[23] GIANNETTO, Giuseppe; MONTES, Arturo; RODRÍGUEZ, Gerardo. Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales. **Caracas**, v. 57, p. 114-118, 1990.

[24] KHAN, Wasim et al. Incorporating hierarchy into conventional zeolites for catalytic biomass conversions: A review. **Catalysts**, v. 9, n. 2, p. 127, 2019.