



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
UNIDADE ACÂDEMICA CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



PEDRO AUGUSTO MONTALDO MACIEL

**SÍNTESE, MODIFICAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO CATALÍTICA
DA ZEÓLITA FERRIERITA NO CRAQUEAMENTO DO N-HEXANO**

MACEIÓ

2017

PEDRO AUGUSTO MONTALDO MACIEL

**SÍNTESE, MODIFICAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO CATALÍTICA
DA ZEÓLITA FERRIERITA NO CRAQUEAMENTO DO N-HEXANO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas, como requisito para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maritza Montoya Urbina

Co-orientador: Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva

MACEIÓ

2017

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central

Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale

- M152s Maciel, Pedro Augusto Montaldo.
Síntese, modificação, caracterização e aplicação catalítica da zeólita ferrieta no craqueamento do n-hexano / Pedro Augusto Montaldo Maciel. – 2017.
68 f. : il.
- Orientadora: Maritza Montoya Urbina.
Coorientador: Antonio Osimar Sousa da Silva.
Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Maceió, 2017.
- Bibliografia: f. 68-68.
1. Zeólita ferrieta – Síntese. 2. Dessilicação. 3. Craqueamento catalítico.
4. Mesoporos. I. Título.

CDU: 66.092

Pedro Augusto Montaldo Maciel

**SÍNTESE, MODIFICAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO
DA ZEÓLITA FERRIERITA NO CRAQUEAMENTO DO N-
HEXANO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Alagoas, como requisito para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em: Maceió, 19 de Maio de 2017.

BANCA EXAMINADORA



Prof^a. Dr^a. Maritza Motoya Urbina (PPGEQ/UFAL – Orientadora)



Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva (PPGEQ/UFAL – Coorientador)



Prof. Dr. Christiano Cantarelli Rodrigues (CTEC/UFAL)



Prof. Dr. Jorge Ferreira da Silva Filho (IFAL – Examinador Externo)



AGRADECIMENTOS

- À minha família, pela paciência, apoio e carinho;
- À Universidade Federal de Alagoas (UFAL) e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ);
- À Prof^a Dr^a Maritza Montoya Urbina, pela orientação, conhecimentos passados e paciência;
- Ao Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva, pela importante co-orientação;
- Aos amigos Bruno e Lenivaldo, pela amizade, no auxílio e na execução dos experimentos, análises e discussões; À Lais, pela realização de inúmeros experimentos e inúmeras análises;
- Ao Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat), e a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

O presente trabalho propõe a síntese, modificação, caracterização e avaliação da aplicação catalítica da zeólita ferrierita (FER) no craqueamento do n-hexano. As propriedades físico-químicas da zeólita ferrierita, em três composições sintetizadas e na sua forma comercial, foram modificadas através do processo de dessilicação. As amostras foram modificadas utilizando-se hidróxido de sódio, à concentração de 0,2M e temperatura de 90 °C, além de subsequente tratamento com solução de ácido oxálico (AOc), à concentração de 1M, em temperatura ambiente. Os tratamentos realizados proporcionaram a geração significativa de mesoporosidade nas amostras modificadas. As zeólitas obtidas foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX), adsorção de Nitrogênio a -196 °C pelo método BET e análises termogravimétricas (ATG). A avaliação da eficiência da atividade catalítica da zeólita ferrierita, através da reação modelo de craqueamento de n-hexano, foi demonstrada através dos resultados obtidos, utilizando-se um sistema de atividade catalítica instalado para o referido propósito. Os resultados dos testes de atividade catalítica das amostras modificadas indicaram uma diminuição da conversão, quando comparadas com suas amostras precursoras. No entanto, as amostras modificadas apresentaram um aumento da estabilidade em relação às suas amostras precursoras.

Palavras-chaves: zeólita; ferrierita; craqueamento; dessilicação; mesoporosidade.

ABSTRACT

This work proposes the synthesis, modification, characterization and evaluation of the catalytic application of Zeolite ferrierite (FER) in the n-hexane cracking. The physico-chemical properties of the zeolite ferrierite, in three synthesized compositions and in their commercial form, were modified through desilication process. The samples were modified using sodium hydroxide, at a concentration of 0.2 M and a temperature of 90°C, and subsequent treatment with oxalic acid solution (AOc) at a concentration of 1 M at room temperature. The treatments provided the significant generation of mesoporosity in the modified samples. The zeolites obtained were characterized by X-ray diffractometry (XRD), Nitrogen adsorption at -196°C by BET method and thermogravimetric analysis (ATG). The evaluation of the catalytic activity efficiency of zeolite ferrierite through the n-hexane cracking model reaction was demonstrated by obtained results, using a system of catalytic activity installed for that purpose. The results of the catalytic activity tests of the modified samples presented a decrease of the conversion, when compared with their precursor samples. However, the modified samples showed an increase in stability over their precursor samples.

Keywords: zeolite; ferrierite; cracking; desilication; mesoporosity.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Estrutura de zeólita tipo MFI, com aberturas de poros de anel de 10 membros e suas unidades de construção primária exibindo um sítio intrínseco de ácido de Brønsted	16
Figura 2	Representação do processo de síntese hidrotérmica de zeólitas	18
Figura 3	Estrutura da Ferrierita: projeções	22
Figura 4	Estrutura da Ferrierita	22
Figura 5	Procedimento geral – sínteses das amostras de ferrierita	25
Figura 6	Equipamentos a serem utilizados nos ensaios de atividade catalítica – (1) Conjunto Forno/Reator; (2) Saturador; (3) Válvula de injeção; (4) Cromatógrafo	33
Figura 7	Equipamentos a serem utilizados nos ensaios de atividade catalítica – (1) Saturador contendo o n-hexano; (2) detalhe do reator disposto no interior do forno	34
Figura 8	Difratogramas das amostras FER 75 (a) e FER 75_NaOH_AOc (b)	36
Figura 9	Difratogramas comparativos entre as demais amostras – FER COM (a), FER COM_NaOH_AOc (b), FER 45 (c), FER 45_NaOH_AOc (d), FER 60 (e) e FER 60_NaOH_AOc (f)	37
Figura 10	Isotermas de adsorção de N ₂ a -196 °C das amostras ferrierita em sua forma comercial e sintetizadas – FER COM (a), FER 45 (b), FER 60 (c) e FER 75 (d).	41
Figura 11	Isotermas de adsorção de N ₂ a -196 °C das amostras ferrierita modificadas – FER COM_NaOH_AOc (a), FER 45_NaOH_AOc (b), FER 60_NaOH_AOc (c) e FER 75_NaOH_AOc (d)	43
Figura 12	Curvas termogravimétricas da amostra de ferrierita em sua forma comercial	47
Figura 13	Curvas termogravimétricas das amostras de ferrierita sintetizadas – FER 45 (a), FER 60 (b) e FER 75 (c)	48
Figura 14	Curvas termogravimétricas das amostras de (a) FER 60 e (b) FER 60_NaOH_AOc, após testes de atividade catalítica no craqueamento do n-hexano a 550°C	50
Figura 15	Perfis de TPD-NH ₃ das amostras ferrierita comercial e ferrierita comercial modificada	52
Figura 16	Perfis de TPD-NH ₃ das amostras FER 45 e FER 45 modificada	53
Figura 17	Perfis de TPD-NH ₃ das amostras FER 60 e FER 60 modificada	53
Figura 18	Perfis de TPD-NH ₃ das amostras FER 75 e FER 75 modificada	54

Figura 19	Conversão do n-hexano na reação de craqueamento, para as amostras ferrierita comercial e comercial modificada, a 450, 500 e 550°C	56
Figura 20	Conversão do n-hexano na reação de craqueamento, para as amostras FER 45 e FER 45 modificada, a 450, 500 e 550°C	57
Figura 21	Conversão do n-hexano na reação de craqueamento, para as amostras FER 60 e FER 60 modificada, a 450, 500 e 550°C	58
Figura 22	Conversão do n-hexano na reação de craqueamento, para as amostras FER 75 e FER 75 modificada, a 450, 500 e 550°C	59
Figura 23	Conversão do n-hexano na reação de craqueamento, para as amostras FER COM, FER 60 e FER 60 modificada, a 550°C, por 24 horas	60
Figura 24	Conversão do n-hexano na reação de craqueamento, para as amostras de ferrierita comercial, sintetizadas e modificadas, a 550°C, por 24 horas	61
Figura 25	Conversão do n-hexano na reação de craqueamento, para as amostras de ferrierita sintetizadas e modificadas, a 550°C, por 24 horas, com ênfase nos 110 minutos finais	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Síntese da zeólita ferrierita – Reagentes	26
Tabela 2	Rendimento em sólido – Sínteses das amostras de zeólita ferrierita	26
Tabela 3	Informações – zeólita ferrierita comercial	27
Tabela 4	Reagentes utilizados no processo de modificação da zeólita ferrierita comercial	27
Tabela 5	Denominação das amostras sintetizadas e modificadas	29
Tabela 6	Condições de operação do cromatógrafo	34
Tabela 7	Resultados das análises de DRX	40
Tabela 8	Resultados obtidos das análises de adsorção de nitrogênio a -196 °C	46
Tabela 9	Perdas de massa das amostras ferrierita comercial e sintetizadas	49
Tabela 10	Perdas de massa das amostras FER 60 e FER 60_NaOH_AOc após testes de atividade catalítica – craqueamento do n-hexano a 550°C	51
Tabela 11	Resultados da caracterização de acidez obtidos por TPD-NH ₃	55

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	13
1 OBJETIVOS	15
1.1 Objetivo geral	15
1.2 Objetivos específicos	15
2 REVISÃO DA LITERATURA	16
2.1 Síntese de zeólitas	17
2.1.1 Fatores que influenciam a síntese da zeólita	18
2.1.1.1 Composição molar.....	18
2.1.1.2 Razão SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (SAR).....	19
2.1.1.3 Temperatura e tempo de cristalização	19
2.2 Propriedades físico-químicas das zeólitas	19
2.2.1 Estabilidade térmica.....	19
2.2.2 Acidez	20
2.2.3 Seletividade de forma	20
2.2.4 Troca iônica.....	21
2.3 Ferrierita	21
2.3.1 Estrutura	21
2.3.2 Aplicações da Zeólita Ferrierita	22
2.4 Craqueamento catalítico do n-hexano	23
2.5 Dessilicação	23
2.5.1 Dessilicação da zeólita ferrierita.....	24
3 METODOLOGIA	25
3.1 Sínteses das amostras de ferrierita	25
3.2 Modificações da Zeólita ferrierita	27
3.2.1 Modificação Básica.....	28
3.2.2 Modificação Ácida.....	28
3.2.3 Troca iônica após as modificações	28
3.2.4 Calcinação das amostras	29
4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	30
4.1 Difração de raios X (DRX)	30
4.2 Adsorção de nitrogênio a -196 °C pelo método BET	31
4.3 Análises termogravimétricas (ATG)	32

4.4	Dessorção de amônia à temperatura programada (TPD – NH₃)	32
4.5	Sistema de atividade catalítica	33
4.5.1	Sistema de avaliação catalítica	33
4.5.2	Ativação do catalisador	34
4.5.3	Procedimento experimental	35
4.5.4	Medidas de Atividade Catalítica.....	35
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
5.1	Difração de raios X (DRX)	36
5.2	Adsorção de nitrogênio a -196 °C pelo método BET	40
5.3	Análises termogravimétricas (ATG)	47
5.3.1	Análises termogravimétricas (ATG) – amostras de ferrierita comercial e sintetizadas .	47
5.3.2	Análises termogravimétricas (ATG) após testes de atividade catalítica.....	49
5.4	Dessorção de amônia à temperatura programada (TPD – NH₃)	52
5.5	Testes de atividade catalítica	55
5.5.1	Resultados de conversão	55
6	CONCLUSÕES	63
7	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	65
8	REFERÊNCIAS	66

INTRODUÇÃO

Zeólitas são compostos microporosos que apresentam importante papel em várias áreas tecnológicas, principalmente como catalisadores, sendo utilizadas extensivamente em reações catalíticas (RAHIMI e KARIMZADEH, 2011). Com ampla variedade de aplicações, destacam-se como peneiras moleculares em processos de separação e adsorção, bem como catalisadores em diferentes processos químicos, a exemplo da produção do benzeno na indústria petroquímica, no craqueamento catalítico empregado no refino do petróleo, ou na produção de metilpiridinas no âmbito da química fina (GROEN, 2007).

As propriedades catalíticas da ferrierita, especificamente para craqueamento de hidrocarbonetos, são de grande relevância. Estudos têm mostrado que a zeólita ferrierita possui desempenho catalítico excelente, por exemplo, para isomerização de n-olefinas para iso-olefinas, onde o tamanho dos poros e a acidez do catalisador são fatores que afetam a seletividade da isomerização (ONYESTYÁK et al., 2001). Evidencia-se também que a ferrierita é mais seletiva no craqueamento do n-hexano para produção de olefinas leves, inibindo a formação de aromáticos e hidrocarbonetos cíclicos (BASTIANI, 2012b).

As zeólitas sintéticas são, geralmente, mais utilizadas em relação às zeólitas naturais, devido à sua pureza, composição química e estrutura de poros bem definidas (JONGKIND et al., 1997). Com o notável destaque das zeólitas no processo de refino do petróleo, principalmente as zeólitas com tamanho de poro médio, como a ferrierita, registra-se o aumento do interesse pela modificação e otimização de suas propriedades.

Deste modo, o desenvolvimento da mesoporosidade intracristalina em zeólitas, obtida através da extração de silício (dessilicação), demonstra uma melhor utilização do volume da zeólita, condicionada à manutenção de suas propriedades e características, como tamanho do microporo e acidez. Estudos de difusão sobre as combinações micro e mesoporo em zeólitas apresentam as melhorias no conceito de transporte molecular nestas estruturas hierárquicas, que devem ser testadas em diversas reações catalíticas (GROEN, 2007).

A dessilicação da zeólita ferrierita em soluções de hidróxido de sódio propicia a modificação de sua estrutura porosa. O ataque por hidróxido de sódio induz desagregação, esfoliação, fratura e, finalmente, perfuração dos cristais de ferrierita, resultando em mesoporosidade inter e intracristalina. A otimização das condições de tratamento (concentração de hidróxido de sódio, temperatura e tempo) é necessária para se introduzir

mesoporosidade, no entanto, sem se alterar significativamente a estrutura dos microporos (BONILLA et al., 2009).

Diante do descrito, este trabalho teve como objetivo sintetizar, modificar, caracterizar e avaliar a zeólita ferrierita no craqueamento do n-hexano, realizando-se a extração seletiva de silício de sua rede estrutural, obtendo-se a geração controlada de mesoporosidade. As caracterizações realizadas demonstraram os eventuais benefícios da introdução de uma mesoporosidade secundária no desempenho catalítico. A avaliação da atividade catalítica foi demonstrada através dos resultados obtidos, no craqueamento do n-hexano, para conversão e distribuição dos produtos, utilizando-se um sistema instalado para o referido propósito.

1 OBJETIVOS

1.1 Objetivo geral

O presente trabalho teve como objetivo geral sintetizar, modificar, caracterizar e avaliar a zeólita ferrierita no craqueamento do n-hexano.

1.2 Objetivos específicos

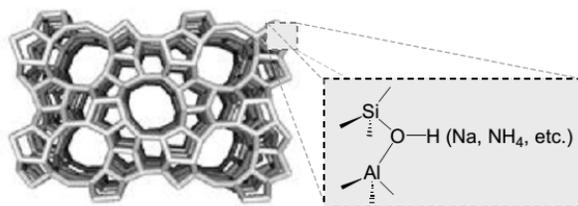
- Sintetizar amostras da zeólita ferrierita, em três composições;
- Preparar amostras modificadas da zeólita ferrierita, modificando-se as propriedades físico-químicas do material através do processo de dessilicação;
- Caracterizar as amostras obtidas pelas técnicas: difração de raios X (DRX), adsorção de nitrogênio a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ pelo método BET, análises termogravimétricas (ATG) e dessorção de amônia à temperatura programada (TPD– NH_3);
- Avaliar a eficiência da atividade catalítica da zeólita ferrierita modificada, através da reação modelo de craqueamento do n-hexano.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos com estrutura constituída por uma extensa rede tridimensional microporosa (DAVIS e LOBO, 1992). As unidades de construção primárias dessas redes são os tetraedros SiO_4 e AlO_4 , com íons Si^{+4} ou Al^{+3} localizados em seus centros. Os tetraedros adjacentes estão ligados pelos vértices por meio de um átomo de oxigênio, resultando em uma macromolécula inorgânica com uma estrutura tridimensional distinta (WEITKAMP, 2000). As cargas negativas das unidades AlO_4 são balanceadas por cátions de compensação (também chamados de contra-íons), que geralmente são metais alcalinos ou alcalinos terrosos (BRAGA e MORGON, 2007).

A estrutura de uma zeólita (Figura 1) pode ser pensada como sendo a composição de redes finitas ou redes infinitas, semelhantes a cadeias. No entanto, as redes infinitas podem se conectar de várias formas no espaço, permitindo a construção de redes mais complexas, como cadeias simples, duplas ou triplas, malhas bidimensionais e poliedros (BRAGA e MORGON, 2007). Assim são originados os poros, canais e cavidades característicos das zeólitas.

Figura 1 – Estrutura de zeólita tipo MFI, com aberturas de poros de anel de 10 membros (esquerda) e suas unidades de construção primária exibindo um sítio intrínseco de ácido de Brønsted (direita).



Fonte: GROEN, 2007.

O sistema de poros das zeólitas pode ser uni, bi ou tridimensional. Estruturas que possuem canais nas três direções permitem uma maior mobilidade das espécies químicas em seu interior e, dessa forma, são geralmente menos susceptíveis à desativação (LUNA e

SCHUCHARDT, 2001). O tamanho do poro é a abertura bidimensional da zeólita, sendo determinada pelo número de átomos tetraédricos ligados em sequência (WEITKAMP, 2000). As interações tridimensionais complexas levam às mais diferentes geometrias, formando desde grandes cavidades internas até uma série de canais que atravessam toda a zeólita (BRAGA e MORGON, 2007).

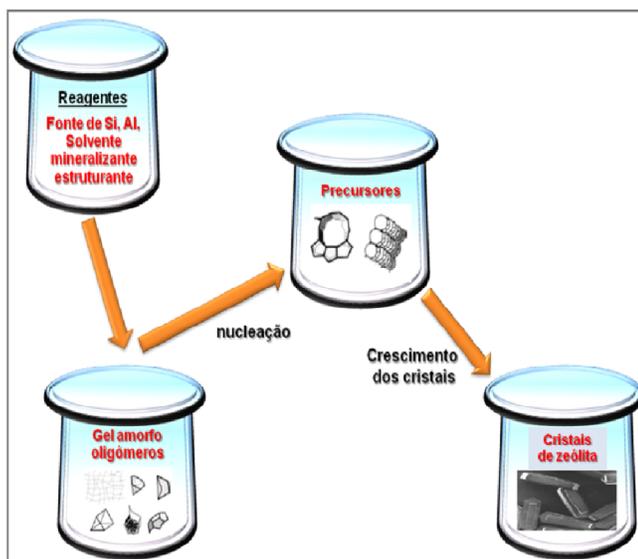
2.1 Síntese de zeólitas

As zeólitas sintéticas são, geralmente, mais utilizadas em relação às zeólitas naturais, devido à sua pureza, composição química e estrutura de poros bem definidas, possibilitando adequações e modificações de suas propriedades para uma determinada aplicação (JONGKIND et al., 1997). A síntese de zeólitas e de materiais cristalinos similares são realizadas, em geral, através do método hidrotérmico, cujo solvente é a água (CUNDY e COX, 2005), apesar do uso bem sucedido de outras moléculas, tais como alcoóis, cetonas e glicerol tenham despertado o interesse de diversos pesquisadores.

Sob condições hidrotérmicas, a síntese de zeólitas é conduzida através da cristalização, quando ocorrem diferentes reações em um ambiente complexo, geralmente contendo as espécies aluminato, silicato e hidroxila, um cátion alcalino e um direcionador orgânico de estrutura. O mecanismo de cristalização ocorre em três etapas: (i) a indução, (ii) a nucleação e (iii) o crescimento (DÍAZ et al., 2006).

Na síntese em condições hidrotérmicas (Figura 2), os reagentes precursores são misturados em meio aquoso e acondicionados em uma autoclave, que é aquecida. Durante o tratamento hidrotérmico, as ligações T-O (T – Silício ou Alumínio; O – Oxigênio) dos precursores são rompidas e são formadas ligações T-O-T do produto cristalino. Como não há uma mudança significativa na variação de entalpia, o processo de síntese da zeólita pode ser controlado apenas por parâmetros cinéticos (CUNDY e COX, 2005). As características e propriedades das zeólitas sintetizadas são determinadas pelas condições de síntese, como temperatura, tempo do tratamento hidrotérmico, pH e composição química do gel inicial (RENZO, 1998).

Figura 2 – Representação do processo de síntese hidrotérmica de zeólitas.



Fonte: Adaptado de CUNDY e COX, 2005.

2.1.1 Fatores que influenciam a síntese da zeólita

2.1.1.1 Composição molar

A composição molar deve ser considerada como um dos fatores mais importantes que determinam o resultado da cristalização, pois cada zeólita tem um intervalo de composição específico, o que pode ser muito abrangente ou muito restrito, comumente chamado de intervalo de cristalização.

No estudo de zeólitas, é comum referir-se à quantidade relativa de silício (Si) e alumínio (Al) existente no material em base atômica (razão Si/Al), ou como a razão molar entre os respectivos óxidos SiO_2 e Al_2O_3 , denominada de razão sílica alumina (SAR). A proporção de alumínio influencia nas propriedades destes materiais, como a distribuição de cargas negativas na rede, a capacidade de troca iônica, a densidade e força dos sítios ácidos, estabilidade térmica e dimensões da cela unitária (WEITKAMP, 2000).

2.1.1.2 Razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR)

As zeólitas apresentam condições de crescimento específicas para cada tipo de estrutura. Uma grande maioria é obtida em condições muito restritas de SAR, sendo esta relação responsável pela natureza da fase cristalina, composição da estrutura, tamanho dos cristais, morfologia e distribuição de Si e Al na rede cristalina (SZOSTAK, 1998; FIGUERÊDO, 2013).

2.1.1.3 Temperatura e tempo de cristalização

A cristalização exerce uma influência positiva sobre a formação da zeólita, quando realizada na temperatura de sínteses. As zeólitas, por se caracterizarem como uma fase termodinamicamente metaestável, apresentam uma faixa de temperatura específica apropriada à sua formação (YU, 2007).

A cristalinidade de uma zeólita, geralmente, aumenta com o tempo. No entanto, longos períodos de síntese podem ocasionar o desaparecimento de uma determinada fase e o surgimento de outra não desejada (YU, 2007). Logo, o conhecimento da curva de cristalização do material estudado (cinética do processo) é de fundamental importância.

2.2 Propriedades físico-químicas das zeólitas

2.2.1 Estabilidade térmica

Estabilidade térmica é a propriedade dos materiais ou sistemas em resistir a mudanças de temperatura, no entanto sem alterar sua composição inicial. A elevada estabilidade térmica é uma característica das zeólitas, que permite a aplicação desses materiais em processos onde são necessárias condições severas de temperatura, como o craqueamento catalítico do petróleo. A estabilidade térmica varia em uma ampla faixa de temperatura, de acordo com a composição química. As zeólitas com baixo teor de silício possuem temperatura de

decomposição em torno de 700°C, enquanto materiais de alta sílica apresentam estabilidade em temperaturas de até 1300°C (PAYRA e DUTTA, 2003).

2.2.2 Acidez

Em catálise ácida, a atividade de uma zeólita depende do número de centros protônicos e da força destes. A acidez protônica das zeólitas provém dos grupos hidroxilas em ponte, Si–O(H)–Al, enquanto a força desses sítios ácidos depende, principalmente, do ambiente em que se encontram, da composição e da estrutura da zeólita (FIGUERÊDO, 2013).

De modo geral, a presença de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis possibilita a obtenção de zeólitas com acidez comparável a do ácido sulfúrico, com a vantagem de poder utilizar as suas propriedades de seletividade para a obtenção de compostos específicos. Os sítios ácidos de Brønsted surgem quando as cargas negativas da estrutura cristalina são neutralizadas por íons H^+ . Este tipo de acidez é geralmente produzida por meio de uma troca iônica entre a zeólita e uma solução de sal de amônio, seguida de um tratamento térmico em temperaturas entre 300 e 400°C para decompor o íon amônio (WEITKAMP, 2000; PINAR et al., 2009; FIGUERÊDO, 2013).

2.2.3 Seletividade de forma

Uma das principais características das zeólitas é apresentar uma distribuição regular de poros, cujo tamanho depende do tipo de estrutura cristalina. Desta forma, o acesso ao espaço intracristalino fica restrito apenas para moléculas cujo diâmetro cinético seja menor que o tamanho do poro, o que permite às zeólitas apresentarem propriedades especiais de seletividade e atividade catalítica (CUNDY e COX, 2005).

Em 1960, WEISZ e FRILETTE observaram que o 1-butanol era removido da zeólita A na temperatura de 260°C, mas que o mesmo não ocorria quando o isobutanol era utilizado. Tal fato foi creditado ao maior diâmetro cinético do isobutanol, e os pesquisadores introduziram a expressão “seletividade de forma” para descrever esse tipo de comportamento das zeólitas. Desta forma, a propriedade de seletividade permite separar misturas contendo hidrocarbonetos lineares e ramificados (STÖCKER, 2005).

A seletividade de forma pode ocorrer devido à limitação de acesso de alguns tipos de reagentes ao interior dos poros (seletividade de reagente), à limitação da difusão de produtos

para o exterior da rede cristalina (seletividade de produto) e a restrições de determinados estados de transição (seletividade de estado de transição) (LERCHER e JENTYS, 2002).

2.2.4 Troca iônica

A presença de átomos de alumínio na estrutura dos materiais zeolíticos ocasiona o surgimento de cargas negativas, que são compensadas por cátions localizados no interior dos poros. Estes íons possuem mobilidade e podem ser substituídos, em condições adequadas, por outros íons, de forma a produzir uma estrutura mais estável. A capacidade de troca iônica de uma zeólita está relacionada ao seu teor de alumínio e, conseqüentemente, os materiais com menor razão Si/Al são os mais adequados para serem utilizados como trocadores iônicos (BRAGA e MORGON, 2007).

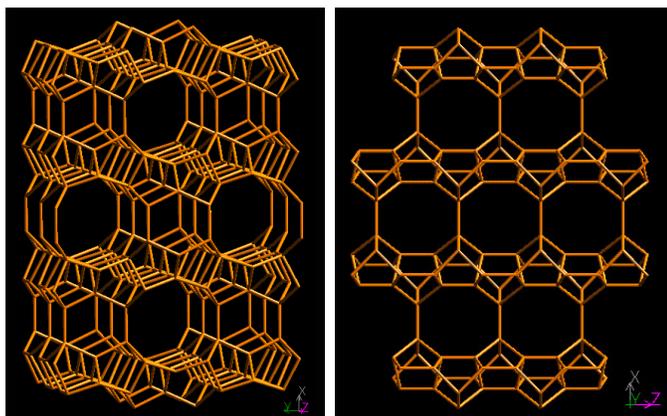
De modo geral, a troca iônica visa à substituição de cátions, normalmente alcalinos – Na^+ ou K^+ , por cátions amônio NH_4^+ . Este, após decomposição por aquecimento, libera amônia e permanece um H^+ , gerando um sítio ácido de Brønsted.

2.3 Ferrierita

2.3.1 Estrutura

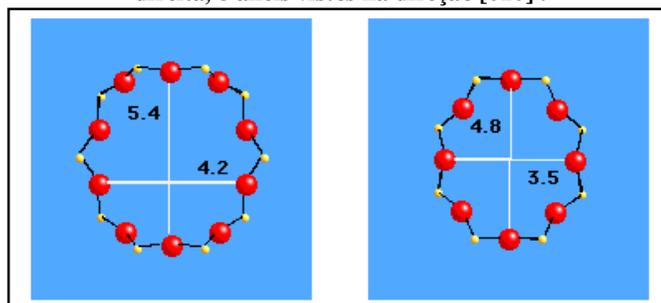
A zeólita ferrierita é uma peneira molecular de estrutura ortorrômbica, com canais unidimensionais de anéis de 10 membros, medindo $4,2 \times 5,4$ ångstroms (Å), e com canais de anéis de 8 membros, medindo $3,5 \times 4,8$ ångstroms (Å), perpendiculares entre eles (CHENG et al., 2009). A unidade estrutural da ferrierita (Figuras 3 e 4) está relacionada com as estruturas da família da mordenita, baseando-se em unidades com cinco anéis de construção. A estrutura é formada por dois tipos de canais que se interseccionam, um na direção [001], com abertura contendo 10 tetraedros, e outro paralelo à direção [010], contendo 8 tetraedros. A célula unitária da ferrierita é composta por 36 átomos T (onde T = Si, Al) e a relação Si/Al é na faixa de 3,2–6,2, correspondentes a 5–8,6 Al por célula unitária. Considerando que a temperatura de ruptura de sua estrutura é superior a 1300°C , a ferrierita possui uma significativa estabilidade térmica entre as zeólitas com anéis de quatro membros (NETO, 2011).

Figura 3 – Estrutura da Ferrierita: projeções [001] (esquerda) e [010] (direita).



Fonte: International Zeolite Association (IZA), 2007.

Figura 4 – Estrutura da Ferrierita: na figura da esquerda, 10 anéis vistos na direção [001]. Na figura da direita, 8 anéis vistos na direção [010].



Fonte: International Zeolite Association (IZA), 2007.

2.3.2 Aplicações da Zeólita Ferrierita

Estudos demonstram que a zeólita ferrierita apresenta uma estrutura cristalina que lhe proporciona propriedades catalíticas únicas, como a possibilidade da isomerização seletiva de alcanos, ou o craqueamento seletivo de olefinas e parafinas. A zeólita ferrierita também exibe boa propriedade catalítica em reações de desidrogenação. Com excelente estabilidade térmica e hidrotérmica, apresenta uma grande potencialidade para ser utilizada como catalisador na indústria de processamento de petróleo (CHENG, 2009).

A ferrierita, quando utilizada na isomerização do n-buteno em isobuteno, apresenta excelente seletividade de forma. Para tal aplicação, as dimensões de seus poros eliminam a reação paralela de dimerização do n-buteno, aumentando assim o rendimento em isobuteno. Esta reação de isomerização representa uma rota alternativa para produção do isobuteno, normalmente obtido através do craqueamento catalítico do petróleo. O isobuteno é um insumo importante na indústria petroquímica, sendo utilizado, por exemplo, como matéria prima para

a produção de metil terc-butil éter (MTBE), utilizado como aditivo na gasolina. Já para o processo de craqueamento catalítico de olefinas, a zeólita ferrierita se destaca por proporcionar a redução da quantidade de reações de transferência do hidrogênio, sendo utilizada como uma boa estratégia para o aumento da produção de olefinas leves (metano, etano, propileno e buteno), restringindo a formação de aromáticos (SANTOS, 2014).

2.4 Craqueamento catalítico do n-hexano

O craqueamento catalítico consiste na transformação de um composto na presença de catalisadores. O uso de catalisadores em processos químicos pode resultar na otimização do tempo da reação química, além de induzir os reagentes para formação de maiores alíquotas dos produtos mais desejados, pela formação de novos intermediários e pela seletividade inerente a cada tipo de catalisador. O grau de acidez, a porosidade do material e outros fatores físico-químicos ligados aos materiais utilizados como catalisadores contribuem para a atividade catalítica do catalisador (CHARUSIRI e VITIDSANT, 2005).

A reação de craqueamento do n-hexano, em particular, tem sido extensivamente utilizada como teste para a atividade de catalisadores ácidos. Tais testes permitem descrever o efeito das dimensões dos poros das zeólitas, considerando, por exemplo, a conversão do n-hexano sob condições previamente especificadas (ABBOT, 1990; MOCHIZUKI ET AL., 2012).

Entre várias zeólitas, a ZSM-5 em sua forma ácida (H-ZSM-5), por exemplo, destaca-se pela sua elevada estabilidade térmica e hidrotérmica, sua forte acidez e considerável resistência à desativação pela deposição do coque. No entanto, para o craqueamento catalítico do n-hexano, verifica-se que o catalisador H-ZSM-5 (Si/Al = 50) não tem seletividade satisfatória para o propileno (WANG et al., 2016). Tais limitações conduzem para a necessidade de realização de tratamentos e modificações nas zeólitas, que objetivam proporcionar condições ótimas de acidez, difusão e seletividade, resultando em melhorias dos seus desempenhos catalíticos.

2.5 Dessilicação

A presença unicamente de microporos (0,25 – 1 nm) nas estruturas das zeólitas impõe limitações de difusão, devido ao impedimento de acesso e ao baixo transporte intracristalino

de reagentes e produtos. As limitações de difusão resultam numa má utilização do volume da zeólita nas reações catalisadas, limitando a atividade, seletividade e vida útil do catalisador (BONILLA et al., 2009).

Para minimizar essas limitações de difusão, realiza-se o processo de dessilicação, que consiste na extração do silício da rede estrutural da zeólita, com o objetivo de se gerar poros adicionais. A extração de silício tem um impacto consideravelmente menor nas propriedades físico-químicas das zeólitas, principalmente em sua acidez, ao contrário do que acontece, por exemplo, com o processo de desaluminação (extração do alumínio da rede estrutural da zeólita) (GROEN, 2007).

Desse modo, o papel da concentração e da natureza do alumínio na geração de poros adicionais, tanto em zeólitas comerciais como em zeólitas sintetizadas, é de fundamental importância para o processo de dessilicação. Altas concentrações de alumínio inibem a extração do silício, enquanto uma grande concentração de silício proporciona uma extração pouco seletiva, ocasionando a formação de grandes poros, e conseqüentemente modificações significativas nas propriedades físico-químicas das zeólitas modificadas. Portanto, uma proporção molar ótima de Si/Al pode levar à geração de uma mesoporosidade ideal, com a preservação das propriedades intrínsecas das zeólitas que foram modificadas (GROEN, 2007).

2.5.1 Dessilicação da zeólita ferrierita

A dessilicação da zeólita ferrierita em solução de hidróxido de sódio (NaOH) tem como propósito modificar a estrutura dos poros e criar defeitos estruturais, resultando em uma melhora na acessibilidade e, conseqüentemente, em um melhor desempenho catalítico. Em contrapartida, faz-se necessária a otimização das condições de tratamento (concentração de NaOH, temperatura e tempo), a fim de se introduzir mesoporosidade substancial sem se alterar significativamente a estrutura microporosa pela lixiviação excessiva de silício. Comparada a outras zeólitas, a ferrierita requer condições mais severas de dessilicação. No entanto, sob condições ideais e específicas de tratamento, a área superficial mesoporosa da ferrierita tratada com NaOH aumenta consideravelmente em relação à amostra precursora, preservando-se a cristalinidade e a acidez iniciais (BONILLA et al., 2009).

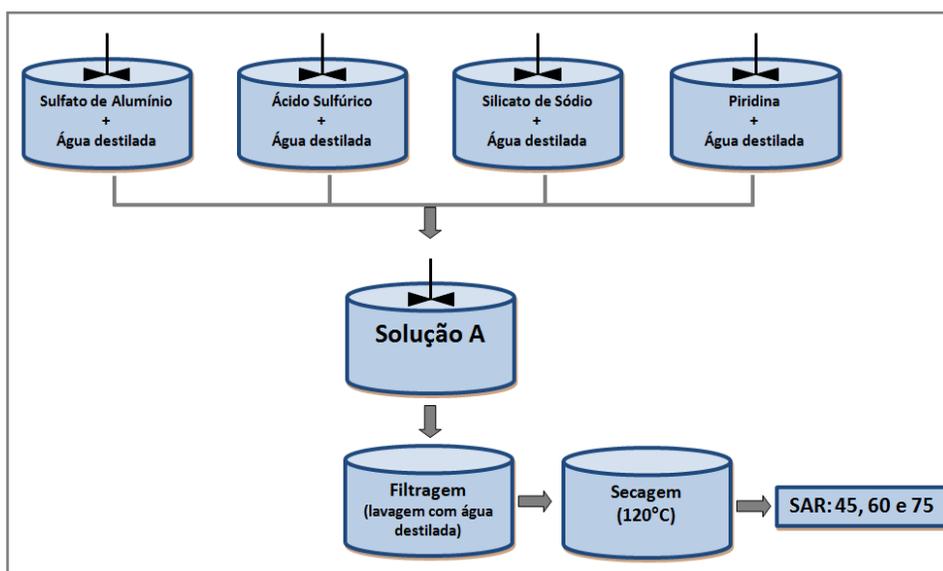
3 METODOLOGIA

3.1 Sínteses das amostras de ferrierita

A zeólita ferrierita foi sintetizada em três relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR) – 45, 60 e 75, de acordo com as quantidades específicas de reagentes para cada relação desejada (SMITH et al., 1989). O processo foi iniciado dissolvendo-se sulfato de alumínio em 40% de água destilada. Em seguida, diluiu-se ácido sulfúrico em 40% de água destilada e silicato de sódio em 40% de água destilada. E por fim, diluiu-se piridina em 20% de água destilada. As soluções preparadas foram cuidadosamente misturadas, sob agitação, por 15 minutos, para homogeneização.

A solução resultante foi colocada em um sistema agitado, a 170°C , sob agitação a 300 rpm, por um período de 24 horas (exceto a amostra de SAR 45, que permaneceu por 15 horas, sendo este o período necessário para formação dos cristais, evitando-se contaminações e formações de amorfos). Ao término deste período, a amostra retirada do sistema foi filtrada e lavada com água destilada até ser atingido o pH neutro. Finalmente, a amostra foi secada em estufa, regulada a 120°C , por um período de 24 horas. A figura 5 apresenta o procedimento geral realizado para as sínteses das amostras de ferrierita. As tabelas 1 e 2 resumem o quantitativo dos reagentes utilizados para as respectivas sínteses e o rendimento final em sólido das sínteses realizadas para as amostras de ferrierita, respectivamente.

Figura 5 – Procedimento geral – sínteses das amostras de ferrierita.



Fonte: Autor, 2017.

Tabela 1 – Síntese da zeólita ferrierita – Reagentes

<i>Reagentes</i>	<i>Quantidades (g)</i>		
	<i>FER 45</i>	<i>FER 60</i>	<i>FER 75</i>
Piridina	39,8	46,5	44,9
Sulfato de Alumínio	10,8	9,4	7,3
Silicato de Sódio	168,8	197,0	190,4
Ácido Sulfúrico	15,8	20,0	20,2
Água destilada	364,8	427,0	337,1

Fonte: Autor, 2017.

Tabela 2 – Rendimento em sólido – Sínteses das amostras de zeólita ferrierita.

<i>Amostras</i>	<i>Massa de sólido teórica (g)</i>	<i>Massa_{gel} inicial (g)</i>	<i>Massa_{gel} final (g)</i>	<i>Massa de sólido final obtida (g)</i>	<i>Rendimento final em sólido (%)</i>
FER 45	60,6	669,4	655,6	56,2	92,7
FER 60	59,7	685,1	676,7	54,5	91,3
FER 75	57,2	576,9	565,1	44,8	78,3

Fonte: Autor, 2017.

Depois de sintetizadas as amostras de ferrierita, realizou-se a troca iônica das mesmas, preparando-se uma solução de nitrato de amônio (NH_4NO_3) a 0,5M, em volume suficiente para se atender a proporção de 25 mL de solução para cada grama de amostra. Cada amostra foi misturada à solução de NH_4NO_3 , sob agitação, por 15 minutos, até homogeneização. A solução resultante foi colocada em um sistema agitado, a 80°C, sob agitação a 300 rpm, por um período de 3 horas. Ao término deste período, a amostra retirada do sistema foi filtrada e lavada com aproximadamente cinco (5) litros de água destilada. A amostra foi novamente misturada à nova solução de NH_4NO_3 , sob agitação, por 15 minutos, até homogeneização, retornando ao sistema agitado, para um novo ciclo (a 80°C, sob agitação a 300 rpm, por 3 horas).

Ao término deste novo período, a amostra retirada do sistema foi novamente filtrada e lavada com água destilada, sendo secada em estufa, regulada a 110°C, por um período de 24 horas. Em seguida, a amostra seguiu para tratamento térmico (calcinação), a 550°C, por um período de 6 horas, utilizando-se uma corrente de ar a 200 mL/min e uma rampa de temperatura de 2°C/min. Deste modo, as amostras de ferrierita foram submetidas aos processos de modificações estruturais – modificação básica e modificação ácida.

3.2 Modificações da Zeólita ferrierita

A modificação básica da zeólita ferrierita realizada neste trabalho teve como principal objetivo a dessilicação, que proporciona a formação dos mesoporos em sua estrutura após um tratamento com composto básico. Já a modificação ácida teve como objetivo a desobstrução dos mesoporos formados (retirada dos fragmentos de sílica que se depositam nas entradas dos canais após a modificação básica) (KIBBY et al., 1974; BONILLA et al., 2009; SILAGHI et al., 2014).

A Tabela 3 resume as informações da zeólita ferrierita em sua forma comercial, fornecidas pelo fabricante. Para os processos de modificação das amostras de ferrierita – sintetizadas e em sua forma comercial, foram utilizados os reagentes listados na Tabela 4. As amostras de ferrierita foram submetidas ao processo de modificação básica, e em seguida ao processo de modificação ácida, conforme descrito a seguir.

Tabela 3 – Informações – zeólita ferrierita comercial.

<i>Ferrierita comercial</i>	
Fabricante	Zeolyst, CP914C
SAR	20
Área superficial	400 m ² /g
Forma nominal	Amoniacal
Peso Na ₂ O (%)	0,05

Fonte: Zeolyst International, 2017.

Tabela 4 – Reagentes utilizados no processo de modificação da zeólita ferrierita comercial.

<i>Reagentes</i>	<i>Procedência / fabricante (Pureza)</i>
Hidróxido de sódio (NaOH)	Vetec/Sigma-Aldrich – lote: DCBD0987V – teor mín. 97% – PM 40,00
Ferrierita comercial (Si/Al = 20)	Zeolyst – CP914C – MP 1939
Ácido Oxálico (C ₂ H ₂ O ₄ . 2 H ₂ O)	Cristal – PM 126,07 – lote: 76661
Água destilada	–

Fonte: Autor, 2017.

3.2.1 Modificação Básica

Para o tratamento básico de cada amostra de ferrierita, foi preparada uma solução de Hidróxido de Sódio (NaOH), a 0,2M. Oito (8) gramas de amostra foram misturadas com 400 mL da solução 0,2M de NaOH em um Béquer de 500 mL.

A mistura foi levada para aquecimento, sob agitação, da temperatura ambiente para 90°C, em até 50 minutos. Tal aquecimento foi feito lentamente, utilizando-se uma rampa de temperatura de aproximadamente 2°C/min. A agitação e a temperatura foram mantidas por um período de 3 horas.

Ao término do período, a mistura foi centrifugada. Durante o processo de centrifugação, as amostras foram lavadas com água destilada até ser atingido o pH neutro. As amostras resultantes da modificação básica foram finalmente secadas, utilizando-se uma estufa regulada a 60°C, por um período de 12 horas.

3.2.2 Modificação Ácida

Para o tratamento ácido de cada amostra resultante da modificação básica, foi preparada uma solução de Ácido Oxálico (AOc), a 1M. A quantidade de cada amostra resultante da modificação básica foi misturada com 400 mL da solução 1M de Ácido Oxálico (AOc) em um Béquer de 500 mL.

A mistura foi levada para agitação, a temperatura ambiente, por um período de 1 hora. Ao término do período, a mistura foi centrifugada, sendo lavada com água destilada até ser atingido o pH neutro. As amostras resultantes da modificação ácida foram finalmente secadas, utilizando-se uma estufa regulada a 60°C, por um período de 12 horas.

3.2.3 Troca iônica após as modificações

A modificação (lavagem) ácida realizada após a dessilicação, utilizando-se uma solução concentrada de ácido forte, gera diretamente o sítio ácido, ou seja, realiza a troca de Na^+ da rede por H^+ do ácido (oxálico). Simultaneamente, a lavagem ácida proporciona a desobstrução do sistema de poros (KIBBY et al., 1974). Para o referido trabalho, a modificação ácida realizada foi considerada suficiente na geração dos sítios ácidos das amostras modificadas, objetivando-se minimizar as perdas de materiais.

3.2.4 Calcinação das amostras

Para uma melhor secagem e retirada de voláteis, antes da utilização das amostras para testes de atividade catalítica, as amostras de ferrierita resultantes das modificações básica e ácida foram encaminhadas para calcinação, a 550°C, por um período de 6 horas, utilizando-se uma corrente de ar a 200 mL/min e uma rampa de temperatura de 2°C/min. As amostras resultantes da calcinação foram denominadas conforme apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 – Denominação das amostras sintetizadas e modificadas.

<i>Denominação das amostras modificadas</i>	<i>Descrição</i>
FER COM	Amostra de ferrierita comercial.
FER COM_NaOH	Amostra de ferrierita comercial resultante da modificação básica.
FER COM_NaOH_AOc	Amostra de ferrierita comercial resultante da modificação ácida.
FER 45	Amostra sintetizada de ferrierita de SAR 45.
FER 45_NaOH	Amostra de ferrierita de SAR 45 resultante da modificação básica.
FER 45_NaOH_AOc	Amostra de ferrierita de SAR 45 resultante da modificação ácida.
FER 60	Amostra sintetizada de ferrierita de SAR 60.
FER 60_NaOH	Amostra de ferrierita de SAR 60 resultante da modificação básica.
FER 60_NaOH_AOc	Amostra de ferrierita de SAR 60 resultante da modificação ácida.
FER 75	Amostra sintetizada de ferrierita de SAR 75.
FER 75_NaOH	Amostra de ferrierita de SAR 75 resultante da modificação básica.
FER 75_NaOH_AOc	Amostra de ferrierita de SAR 75 resultante da modificação ácida.

Fonte: Autor, 2017.

4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.1 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X é utilizada para se determinar a estrutura atômica e molecular de um cristal, na qual os átomos cristalinos fazem com que um feixe de raios X incidentes difrate em muitas direções específicas. Medindo os ângulos e intensidades destes feixes difratados, um difratômetro pode produzir uma imagem tridimensional da densidade de elétrons dentro do cristal. A partir desta densidade de elétrons, as posições médias dos átomos no cristal podem ser determinadas (BLEICHER e SASAKI, 2000).

As amostras foram caracterizadas pelo método do pó, utilizando um difratômetro Shimadzu, modelo XRD-6000, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,1542$ nm), filtro de Ni, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. A aquisição dos dados foi realizada no intervalo de 2θ entre 3 e 40°, com velocidade de varredura de goniômetro de 2°/min e passo de 0,02°.

O cálculo para determinação do tamanho do cristalito, que está diretamente relacionado com a largura dos picos de difração, foi baseado na equação de Scherrer (Equação 1), para o plano hkl [4 0 0].

$$D_{hkl} = \frac{K \lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

D – diâmetro médio das partículas;

K – constante que depende da forma das partículas;

λ – comprimento de onda da radiação eletromagnética;

θ – ângulo de difração (2θ aproximadamente 25,3°);

β – largura na metade da altura do pico de difração.

A determinação da cristalinidade relativa dos materiais foi realizada utilizando a Equação 2.

$$\%C = \left(\frac{\sum \text{Área}_{\text{amostra}}}{\sum \text{Área}_{\text{padrão}}} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 2})$$

Em que:

$\text{Área}_{\text{amostra}}$ – Área dos picos de difração da amostra em análise (2θ entre $22 - 23^\circ$ e $24,88 - 26,1^\circ$);

$\text{Área}_{\text{padrão}}$ – Área dos picos de difração da amostra de maior intensidade (2θ entre $22 - 23^\circ$ e $24,88 - 26,1^\circ$).

4.2 Adsorção de nitrogênio a -196°C pelo método BET

O equipamento utilizado permite a realização de análises de área de superfície por isotermas de adsorção, de volume de poros e distribuição de microporos e mesoporos. Nesse método, o gás passa sobre uma amostra resfriada à temperatura do nitrogênio líquido (77K), sob pressões de até 2 atm e pressões relativas (p/p_0) inferiores a $0,3$. O N_2 adsorvido fisicamente em cada pressão produz uma alteração na composição de saída, registrada por um detector de condutividade térmica, ligado a um registrador potenciométrico. Ao aquecer a amostra, pela perda de contato do N_2 líquido com a célula de amostragem, o N_2 é desorvido.

A área dos picos é proporcional à massa de N_2 desorvida. A partir do volume de N_2 obtido no ensaio e utilizando a equação de Brunauer, Emmett e Teller (BET) e Lagmuir (Equação 3), determina-se o volume de nitrogênio necessário para recobrir a superfície adsorvente com uma monocamada (RONCONI, 2015).

$$\frac{p}{v(p_0-p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c} \frac{p}{p_0} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

v – volume total de gás adsorvido;

v_m – volume de gás adsorvido quando a superfície do sólido está completamente coberta por uma monocamada;

c – constante de BET;

p – pressão medida no estado de equilíbrio;

p_0 – pressão inicial do sistema.

As análises foram realizadas utilizando adsorção física de nitrogênio à $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ (77K) em um equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2020, pela técnica de BET. O volume de mesoporos foi estimado através da técnica de t-plot.

4.3 Análises termogravimétricas (ATG)

As análises termogravimétricas (ATG) são utilizadas para estudar as alterações físico-químicas produzidas na amostra com o aumento da temperatura, identificando a faixa de temperatura nas quais acontecem as transformações, onde se produzem os processos de decomposição, mudança cristalina e sinterização, entre outros (WEITKAMP, 2000).

As análises termogravimétricas foram realizadas utilizando cadinhos de alumina, contendo aproximadamente 10 mg para cada amostra, e termobalança Shimadzu, modelo DTG-60H. Utilizou-se razão de aquecimento $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, partindo-se da temperatura ambiente até $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, em atmosfera de ar sintético com vazão de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

4.4 Dessorção de amônia à temperatura programada (TPD – NH_3)

A dessorção de amônia à temperatura programada permite calcular a acidez total dos catalisadores, além de determinar a quantidade e a força dos sítios ácidos. A amônia é utilizada como adsorvato, devido a sua pequena dimensão, o que favorece o acesso aos microporos. Além disso, pelo fato da adsorção poder ocorrer nas formas de NH_3 e NH_4^+ , identifica tanto os sítios ácidos de Lewis quanto os de Brønsted. No entanto, essa técnica permite apenas a diferenciação dos sítios somente em relação à força ácida, não diferenciando os sítios de Lewis dos de Brønsted (MORENO e RAJAGOPAL, 2009).

As análises foram realizadas utilizando um sistema analítico multipropósito (SAMP3), com detector de condutividade térmica. Para cada análise, aproximadamente 100 mg de amostra foi submetida a um pré-tratamento, a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ e em atmosfera de hélio com vazão de $30\text{ mL}/\text{min}$. Em seguida, a temperatura foi reduzida a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, e a amostra foi submetida a uma corrente de amônia, por 40 minutos, para adsorção química e saturação dos centros ácidos. O processo de adsorção foi finalizado com a remoção das moléculas de NH_3 fisissorvidas, por 1 hora, a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e em atmosfera de hélio com vazão $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Após o processo de adsorção, os termogramas foram obtidos através do aquecimento programado da amostra, de 100 a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, com uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sob

corrente de hélio a uma vazão de $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Para a quantificação das frações de sítios fracos e fortes, foram realizadas as decomposições das curvas de dessorção, assumindo-se que os seus picos têm o formato de uma gaussiana (MORENO e RAJAGOPAL, 2009).

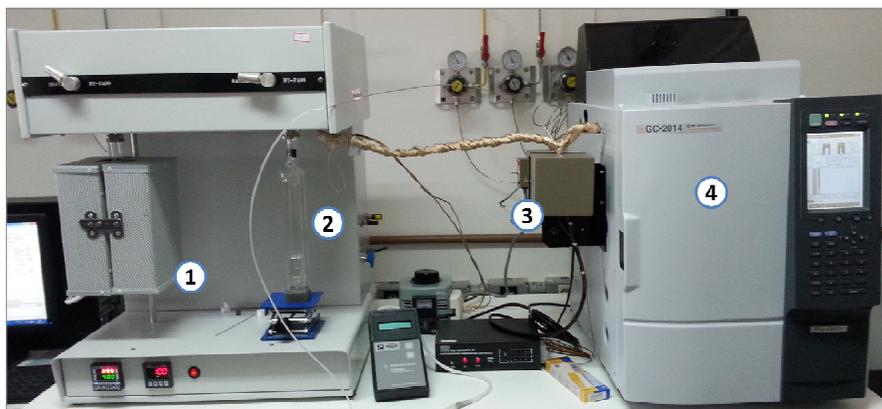
4.5 Sistema de atividade catalítica

4.5.1 Sistema de avaliação catalítica

Os ensaios de atividade dos catalisadores foram realizados em um sistema de atividade catalítica composto por forno elétrico, reator de quartzo tubular de leito fixo, saturador, válvula de injeção e cromatógrafo, conforme apresentado nas figuras 6 e 7. O aquecimento do reator foi feito por meio de um forno elétrico, equipado com termopar, para a medida da temperatura do leito.

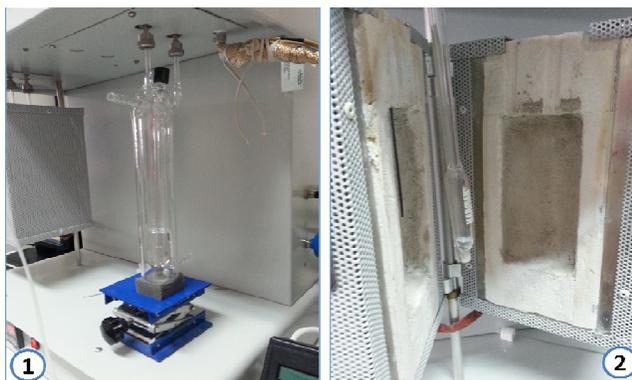
Os ajustes de temperatura foram realizados diretamente no controlador de temperatura do forno. As reações foram conduzidas nas temperaturas de 450, 500 e 550°C, com vazão total de $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de N_2 como gás de arraste. Os produtos da reação foram injetados no cromatógrafo através da válvula de injeção, acionada em intervalos determinados. As condições de operação do cromatógrafo estão apresentadas na Tabela 6.

Figura 6 – Equipamentos utilizados nos ensaios de atividade catalítica – (1) Conjunto Forno/Reator; (2) Saturador; (3) Válvula de injeção; (4) Cromatógrafo.



Fonte: Autor, 2017.

Figura 7 – Equipamentos utilizados nos ensaios de atividade catalítica – (1) Saturador contendo o n-hexano; (2) detalhe do reator disposto no interior do forno.



Fonte: Autor, 2017.

Tabela 6 – Condições de operação do cromatógrafo.

<i>Condições de Operação</i>	<i>Valores/grandezas</i>
Gás de arraste	N ₂
Vazão do gás de arraste no saturador	10 mL.min ⁻¹
Vazão total do gás de arraste	30 mL.min ⁻¹
Temperatura na válvula de injeção	120°C
Temperatura da coluna	60 a 180°C
Temperatura do detector	200°C
Tempo amostragem (para cada injeção)	18 min
Intervalo entre injeções	30 min

Fonte: Autor, 2017.

4.5.2 Ativação do catalisador

Para o processo de ativação de cada amostra, 100 mg de catalisador foi disposto em reator de leito fixo, sustentada por lã de quartzo, e este colocado no interior do forno, devidamente conectado à linha de N₂. O aquecimento foi realizado a uma taxa de 25°C.min⁻¹, até atingir a temperatura de ativação de 400°C, permanecendo neste patamar por 30 minutos, com um desvio máximo de ± 1°C. Durante o período de ativação, fez-se circular uma corrente de N₂ pelo reator a uma vazão de 20 mL.min⁻¹, a fim de se retirar a umidade presente na amostra do catalisador.

4.5.3 Procedimento experimental

Após ativação do catalisador a 400°C, conforme item 4.5.2, elevou-se a temperatura do forno para a temperatura de reação (450, 500 ou 550°C), mantendo-se a corrente de N₂ pelo reator a uma vazão de 20 mL.min⁻¹. Depois de atingida a temperatura de reação e estabilizada a temperatura do forno, abriu-se a válvula do saturador, borbulhando-se N₂ no n-hexano a uma vazão de 10 mL.min⁻¹, criando-se uma corrente de arraste saturada pelo reator, com uma vazão total de 30 mL.min⁻¹, dando início à reação.

Passado um minuto do início da reação e após a devida estabilização do sistema, iniciou-se a injeção dos efluentes no cromatógrafo, acionando-se a válvula de injeção em intervalos determinados, com a linha devidamente aquecida e livre de condensações de efluentes. Foram injetados volumes iguais de efluentes, em intervalos de 30 minutos por cinco vezes, em um cromatógrafo a gás Shimadzu, modelo GC-2014, equipado com uma coluna cromatográfica Restek, com 30 metros de comprimento e 0,53 milímetros de diâmetro. Ao término do processo, o método de resfriamento do conjunto cromatógrafo/coluna foi acionado e o controlador de temperatura do forno foi devidamente reajustado para o resfriamento de todo o sistema. O reator foi retirado do forno quando atingida a temperatura ambiente.

4.5.4 Medidas de Atividade Catalítica

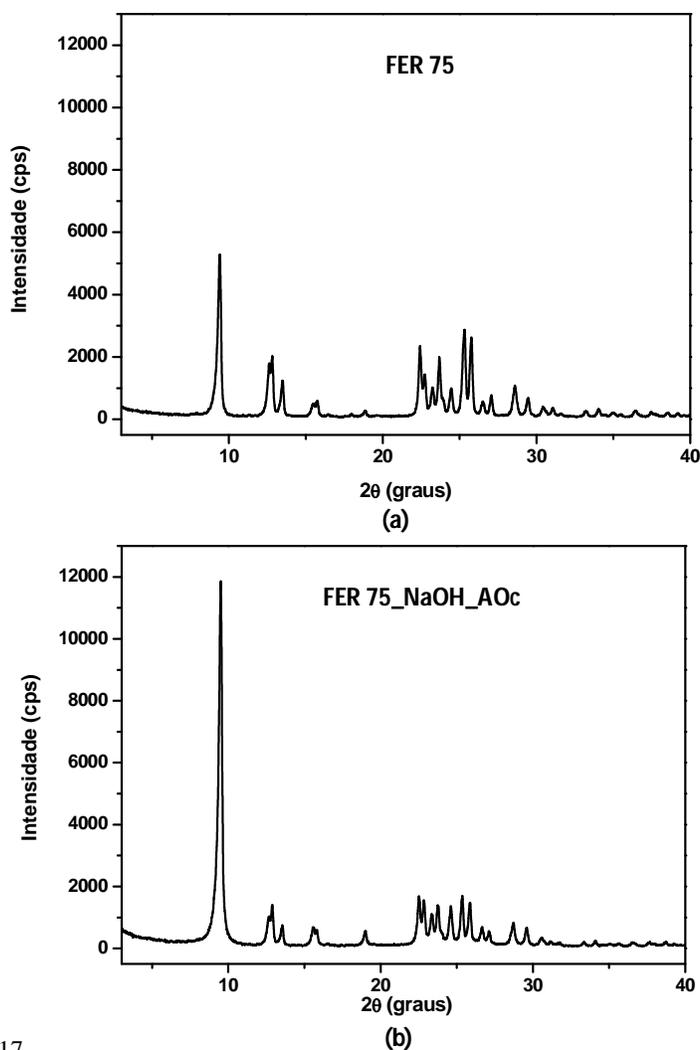
Após a realização dos testes de cromatografia, foram realizadas medidas de atividade catalítica com o objetivo de avaliar os catalisadores (Conversão, Seletividade), tendo como variáveis específicas a temperatura de reação e o tempo de uso do catalisador.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Difração de raios X (DRX)

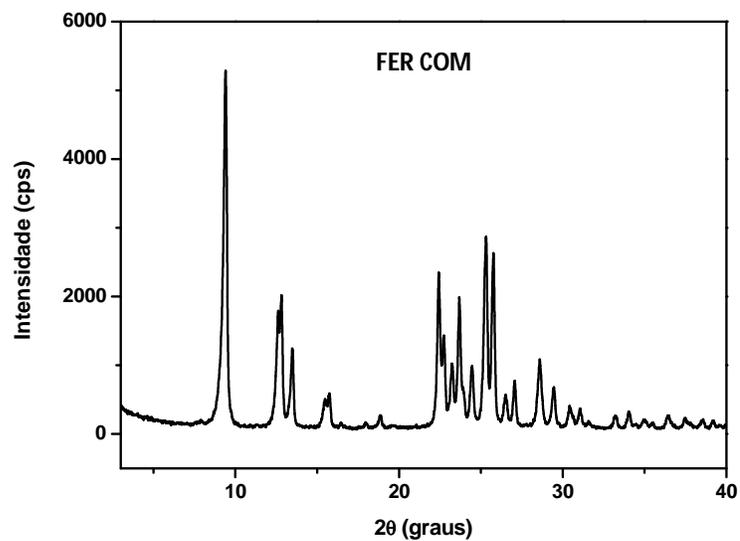
Por ter os picos de difração de maior intensidade, a FER 75 foi a amostra padrão utilizada para o cálculo da cristalinidade relativa. Os diagramas de difração de raios X (DRX) das amostras FER 75 e FER 75_NaOH_AOc estão apresentados na figura 8. Os diagramas de difração de raios X (DRX) da amostra de ferrierita em sua forma comercial, das amostras sintetizadas e das amostras modificadas estão apresentados na figura 9. É possível observar que o processo de dessilicação reteve substancialmente a estrutura cristalina da zeólita ferrierita. Seus picos característicos correspondentes não apresentam deslocamento de ângulo (2θ).

Figura 8 – Difratomogramas das amostras FER 75 (a) e FER 75_NaOH_AOc (b).

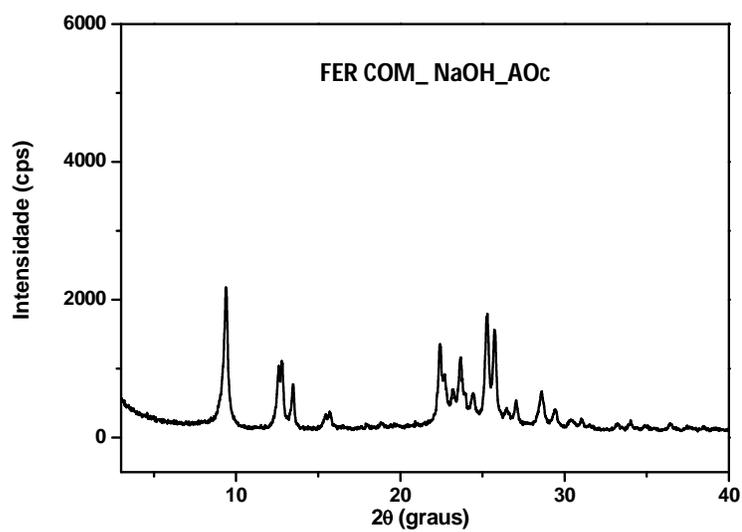


Fonte: Autor, 2017.

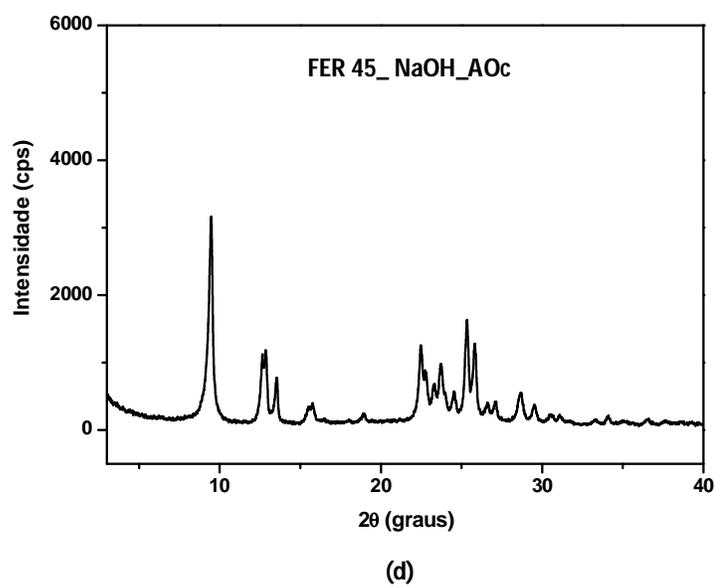
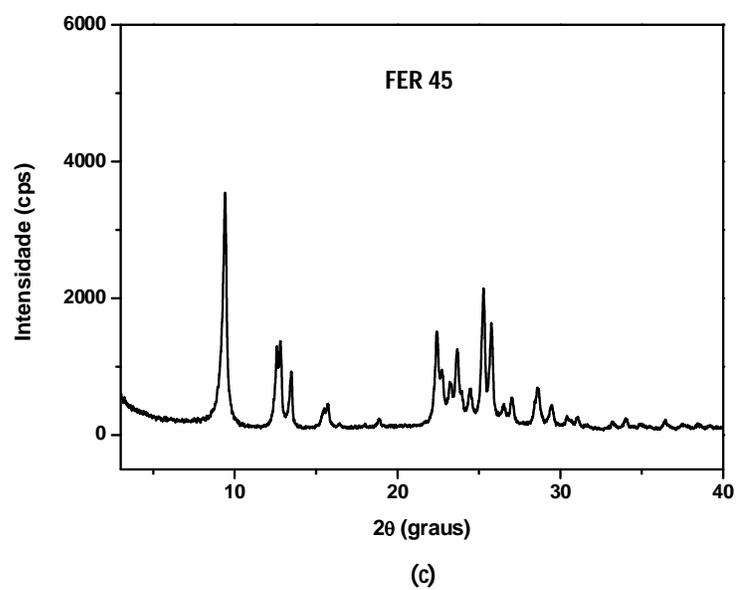
Figura 9 – Difratomogramas comparativos entre as amostras – FER COM (a), FER COM_NaOH_AOc (b), FER 45 (c), FER 45_NaOH_AOc (d), FER 60 (e) e FER 60_NaOH_AOc (f).

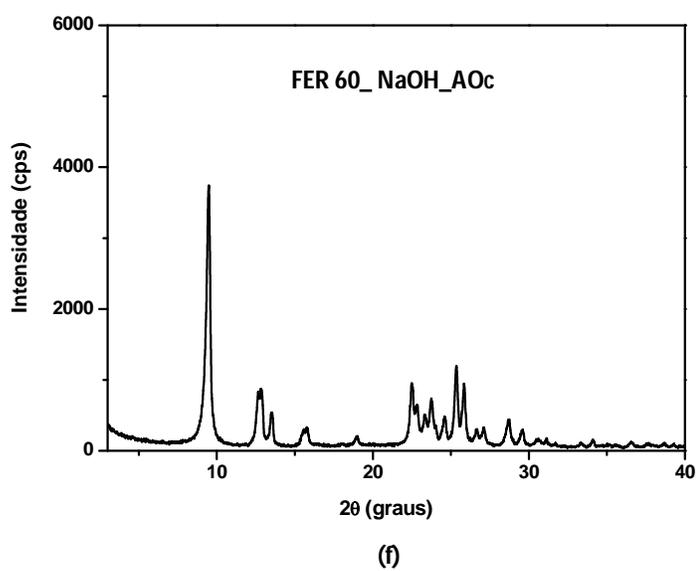
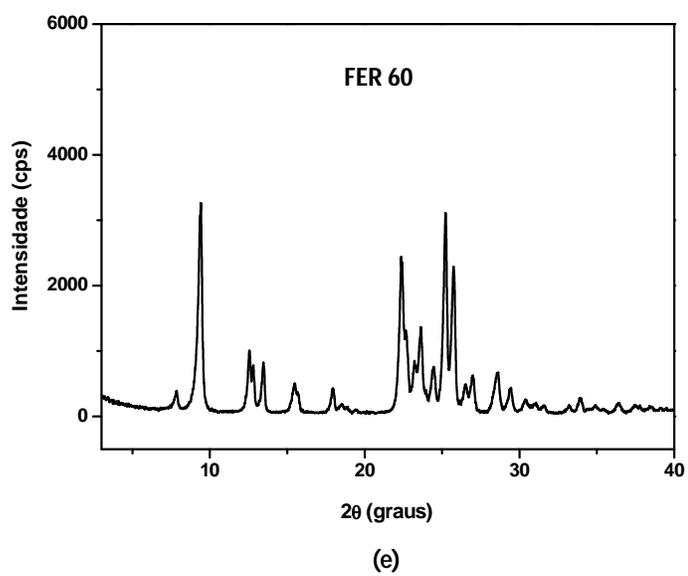


(a)



(b)





Fonte: Autor, 2017.

Os resultados das análises de DRX são apresentados na tabela 7. As amostras sintetizadas se apresentaram homogêneas e com altas percentagens de cristalinidade, quando comparadas com a amostra de ferrierita em sua forma comercial. No entanto, as amostras modificadas demonstraram uma perda considerável de cristalinidade, provocada pela introdução da mesoporosidade e pela possível remoção indesejada de alumínio durante a realização do processo de modificação ácida (GROEN, 2007; SILAGHI et al., 2014). A cristalinidade relativa da amostra FER 60_NaOH_AOc chega a 46%, enquanto sua amostra precursora, FER 60, apresenta 99%.

Tabela 7 – Resultados das análises de DRX.

<i>Amostra</i>	<i>2 teta (θ)</i>	<i>Cristalinidade relativa (%)</i>
FER COM	22 a 26	93
FER COM_NaOH_AOc	22 a 26	75
FER 45	22 a 26	78
FER 45_NaOH_AOc	22 a 26	66
FER 60	22 a 26	99
FER 60_NaOH_AOc	22 a 26	46
FER 75*	22 a 26	100
FER 75_NaOH_AOc	22 a 26	77

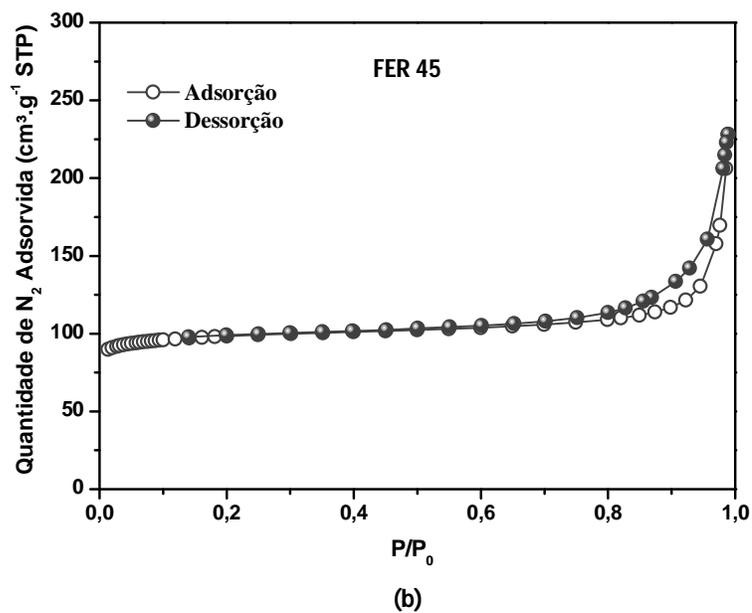
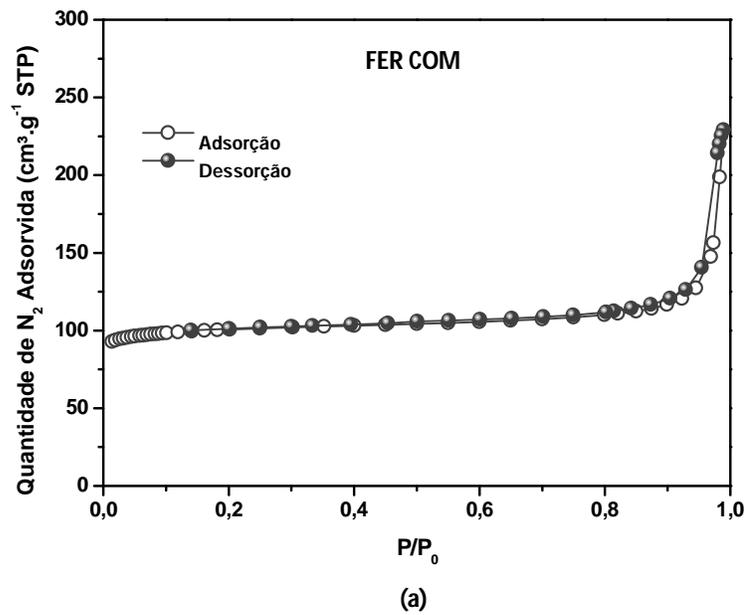
*Amostra padrão.

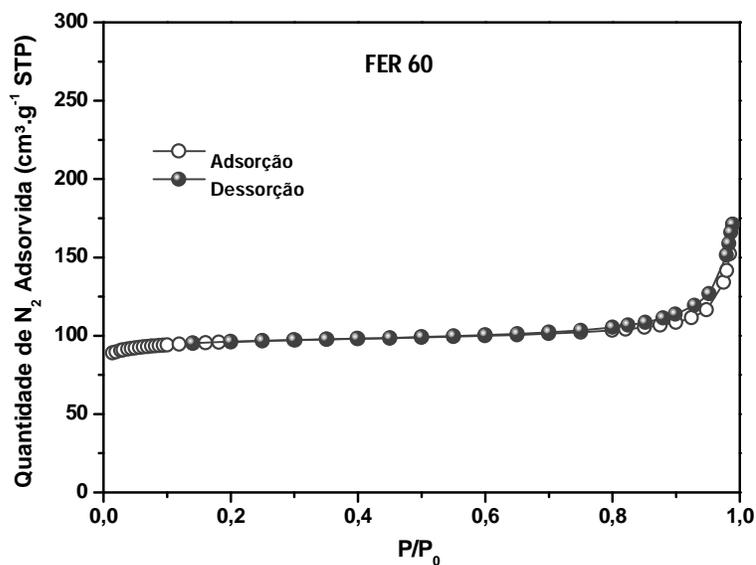
Fonte: Autor, 2017.

5.2 Adsorção de nitrogênio a -196 °C pelo método BET

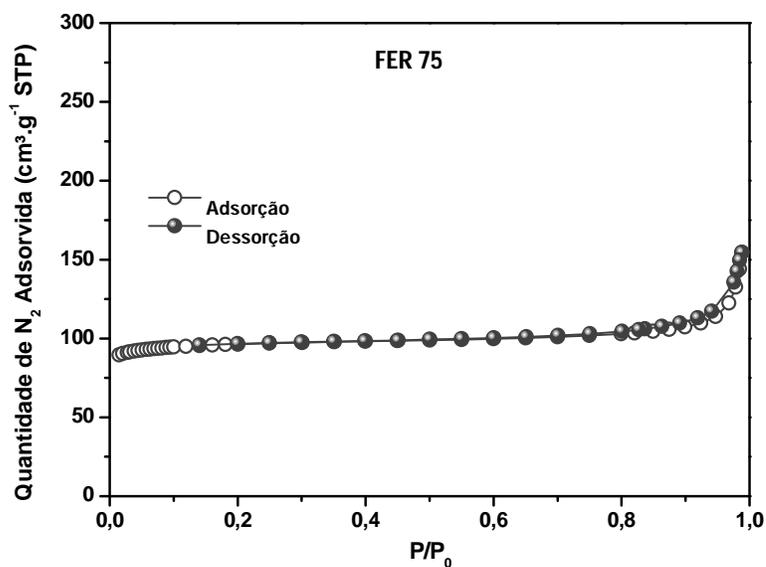
As isotermas de adsorção de nitrogênio a -196 °C das amostras de ferrierita estão apresentadas nas figuras 10 e 11. Estas análises permitiram determinar a área superficial das estruturas modificadas, utilizando-se o método BET, na faixa de p/p_0 de 0,01 a 1.

Figura 10 – Isotermas de adsorção de N_2 a $-196^\circ C$ das amostras ferrierita em sua forma comercial e sintetizadas – FER COM (a), FER 45 (b), FER 60 (c) e FER 75 (d).





(c)



(d)

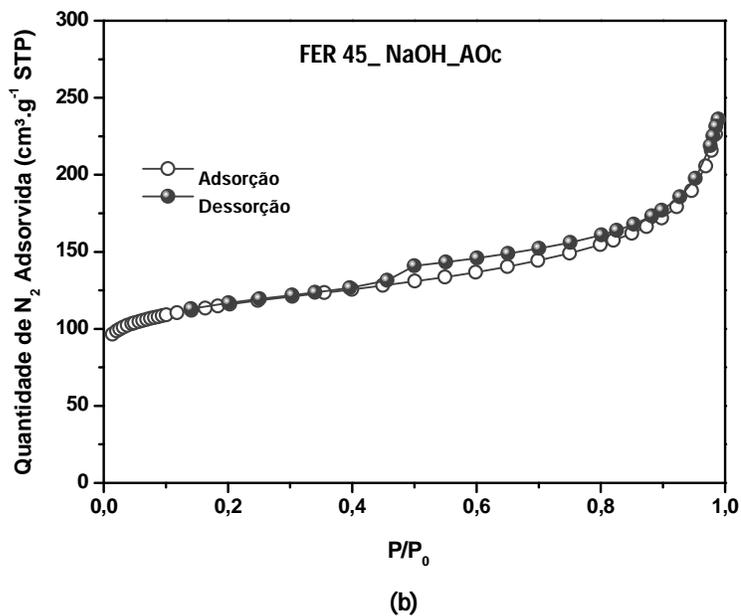
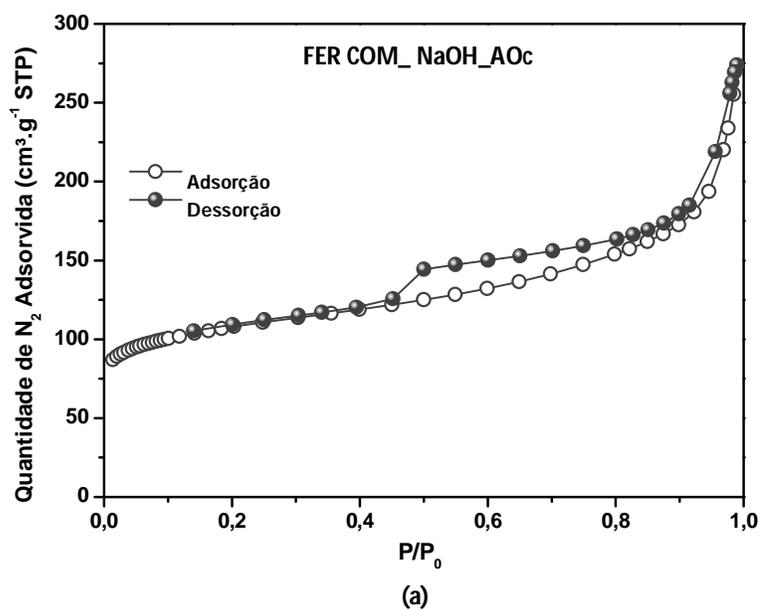
Fonte: Autor, 2017.

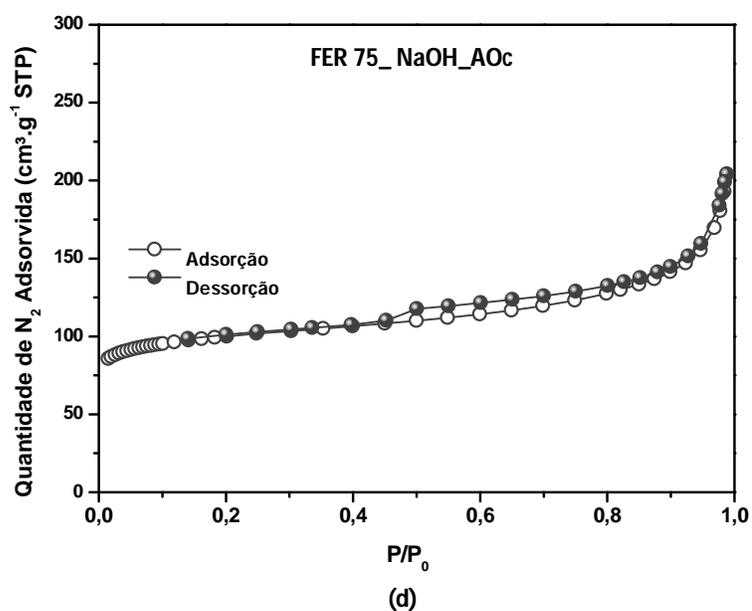
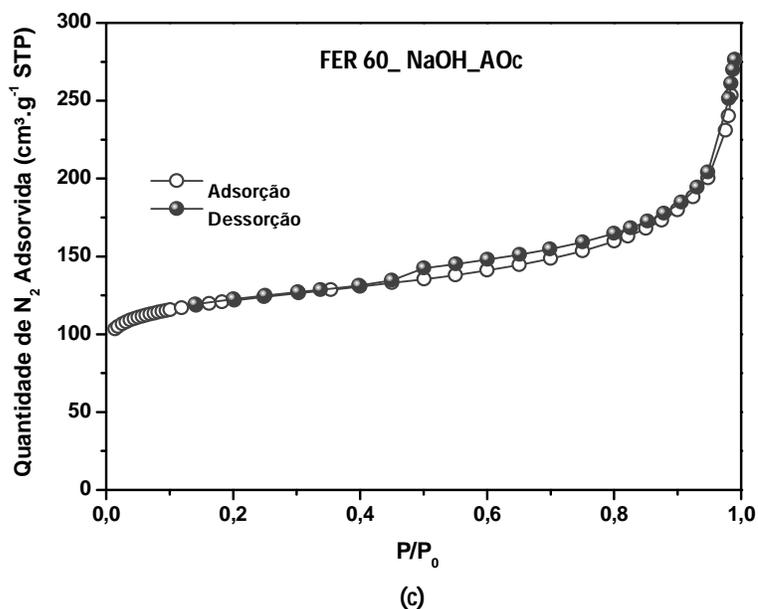
As isotermas apresentadas na figura 10 indicaram um perfil de isoterma do tipo I, segundo classificação da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), característico de materiais microporosos, os quais adsorvem grande quantidade de nitrogênio em pressões relativas próximas de zero.

Para sólidos microporosos, há grande facilidade de adsorção em poros com diâmetros menores que 20 ångstroms (Å). Após o preenchimento dos microporos, que acontece em

ordem crescente de tamanho, praticamente não há outras regiões onde a adsorção seja significativa. A curva, portanto, mostra uma região quase constante, que volta a crescer quando o fenômeno de condensação começa a ocorrer (TEIXEIRA et al., 2001).

Figura 11 – Isotermas de adsorção de N_2 a $-196^\circ C$ das amostras ferrierita modificadas – FER COM_NaOH_AOc (a), FER 45_NaOH_AOc (b), FER 60_NaOH_AOc (c) e FER 75_NaOH_AOc (d).





Fonte: Autor, 2017.

Para as amostras de ferrierita modificadas, as isotermas apresentadas na figura 11 apresentaram um perfil de isoterma do tipo IV, de acordo com a IUPAC, característico de materiais mesoporosos.

Nas isotermas do tipo IV, são observadas duas curvas distintas. A inferior mostra a quantidade de gás adsorvida com o aumento da pressão relativa, enquanto que a superior representa a quantidade de gás dessorvida no processo inverso. Esses dois tipos de isotermas

são característicos de sólidos mesoporosos ou macroporosos, nos quais o processo de evaporação é diferente do processo de condensação. Quando a condensação se dá dentro dos poros, onde as forças de atração são maiores devido à proximidade entre as moléculas, esta pode ocorrer a pressões menores do que em sólidos não porosos. A evaporação, porém, é dificultada pelo formato do poro. Os diferentes caminhos caracterizam uma histerese entre os processos de adsorção e dessorção (TEIXEIRA et al., 2001).

Os resultados de área e volume obtidos neste trabalho estão organizados na Tabela 8. Pôde-se observar que foram obtidos resultados significativos na formação de mesoporos nas amostras modificadas. A efetividade do processo de modificação das amostras de ferrierita, ou seja, o ganho em mesoporosidade após o processo de dessilicação, chega a 195% com a amostra FER 60_NaOH_AOc, a 168% com a amostra FER COM_NaOH_AOc e a 160% com a amostra FER 75_NaOH_AOc.

Tabela 8 – Resultados obtidos das análises de adsorção de nitrogênio a -196 °C.

<i>Amostra</i>	<i>Área BET</i> ($m^2 \cdot g^{-1}$)	<i>Área externa</i> ($m^2 \cdot g^{-1}$)	<i>Área microporosa</i> ($m^2 \cdot g^{-1}$)	<i>Volume de microporos</i> ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	<i>Volume total de poros</i> ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	<i>Volume de mesoporos</i> ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	<i>ΔV mesoporos após modificações</i> (%) *
FER 45	374	50	324	0,13	0,24	0,11	-
FER 45_NaOH_AOc	429	147	282	0,11	0,32	0,20	79
FER 60	366	40	326	0,13	0,21	0,08	-
FER 60_NaOH_AOc	454	131	323	0,13	0,36	0,23	195
FER 75	367	37	330	0,13	0,19	0,06	-
FER 75_NaOH_AOc	374	101	274	0,11	0,26	0,15	160
FER COM	328	46	282	0,11	0,20	0,09	-
FER COM_NaOH_AOc	397	161	236	0,10	0,34	0,24	168

*Efetividade do processo de modificação das amostras de ferrierita.

Fonte: Autor, 2017.

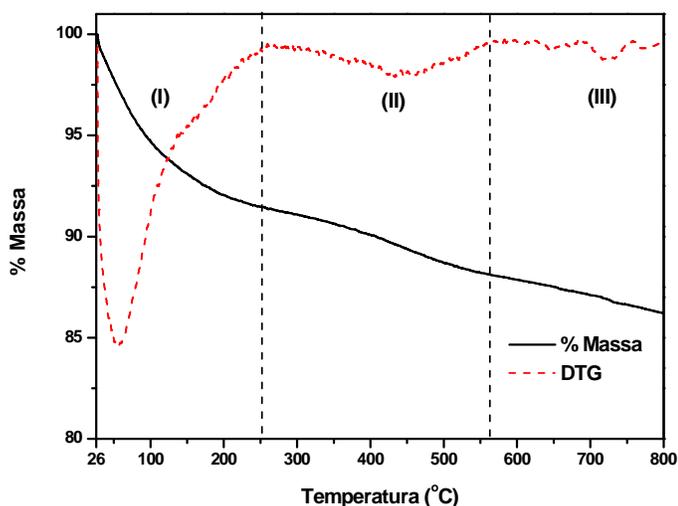
5.3 Análises termogravimétricas (ATG)

5.3.1 Análises termogravimétricas (ATG) – amostras de ferrierita comercial e sintetizadas

As curvas de análises termogravimétricas para as amostras de ferrierita em sua forma comercial e sintetizadas estão apresentadas nas Figuras 12 e 13. Para a amostra de ferrierita em sua forma comercial, descrevemos a etapa I como a saída de água fisissorvida, a etapa II como a saída de amônia resultante da decomposição dos cátions NH_4^+ , e a etapa III como a saída de água resultante da condensação de grupos OH.

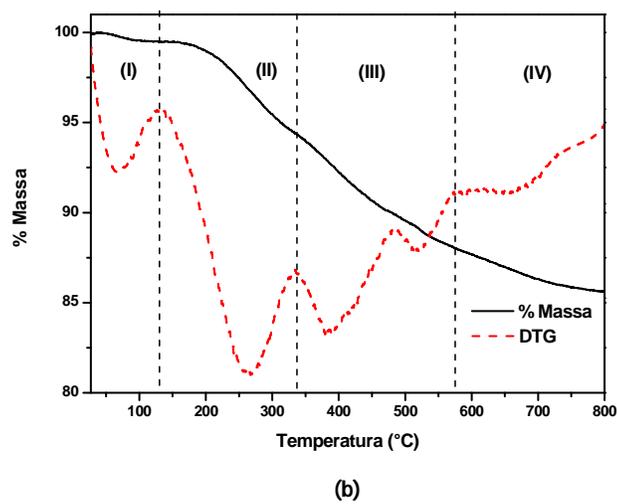
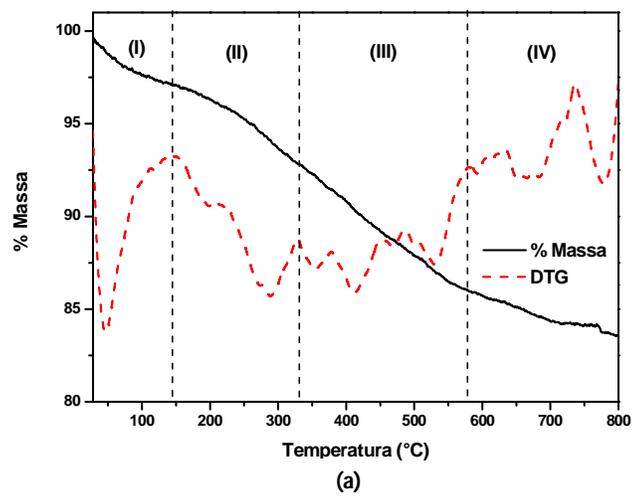
Entretanto, para as amostras de ferrierita que foram sintetizadas, observamos a incidência de quatro eventos de perdas de massa distintos. Descrevemos a etapa I como a saída de água fisissorvida, a etapa II como a saída do direcionador orgânico fracamente ligado à superfície do material, a etapa III como a decomposição térmica do direcionador orgânico fortemente ligado à superfície do material, e a etapa IV como a saída de água resultante da condensação de grupos OH e a saída de espécies inorgânicas.

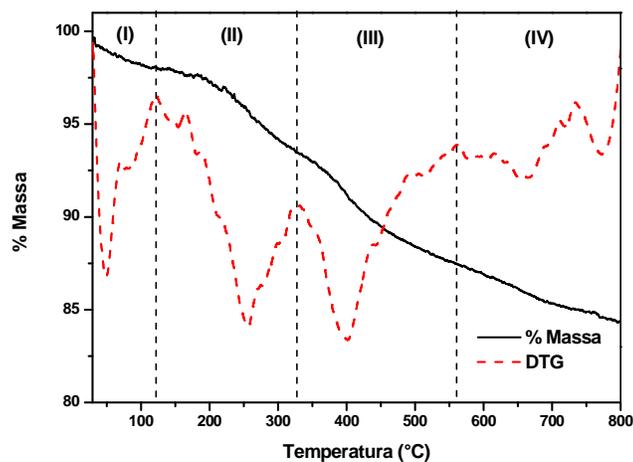
Figura 12 – Curvas termogravimétricas da amostra de ferrierita em sua forma comercial.



Fonte: Autor, 2017.

Figura 13 – Curvas termogravimétricas das amostras de ferrierita sintetizadas – FER 45 (a), FER 60 (b) e FER 75 (c).





(c)

Fonte: Autor, 2017.

Os resultados de perda de massa correspondentes às amostras de ferrierita comercial e às amostras sintetizadas estão apresentados na Tabela 9. Constatou-se uma crescente perda de massa total, na medida em que a relação Si/Al das amostras aumenta, chegando a 17,4% de perda de massa total para a amostra FER 75.

Tabela 9 – Perdas de massa das amostras ferrierita comercial e sintetizadas.

<i>Amostra</i>	<i>Eventos</i>				
	<i>Etapa (I)</i>	<i>Etapa (II)</i>	<i>Etapa (III)</i>	<i>Etapa (IV)</i>	<i>Perda Total</i>
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
FER COM	8,0	3,0	1,9	-	12,9
FER 45	2,5	7,7	3,0	1,9	15,1
FER 60	0,7	4,0	4,9	5,3	14,9
FER 75	1,7	4,3	7,5	3,9	17,4

Fonte: Autor, 2017.

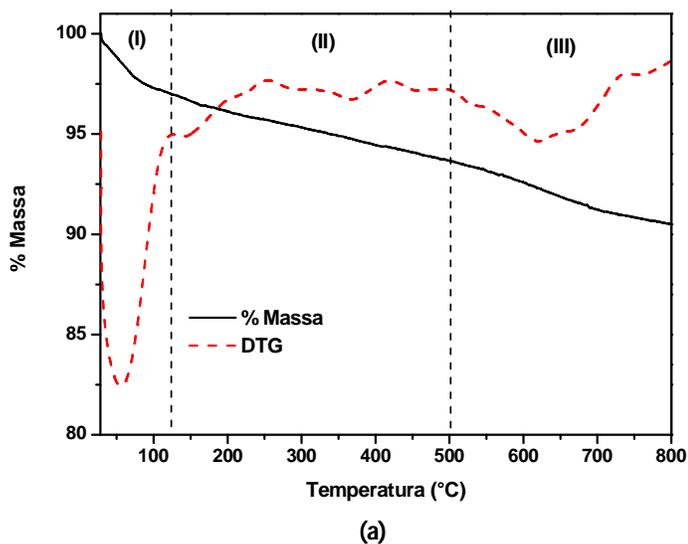
5.3.2 Análises termogravimétricas (ATG) após testes de atividade catalítica

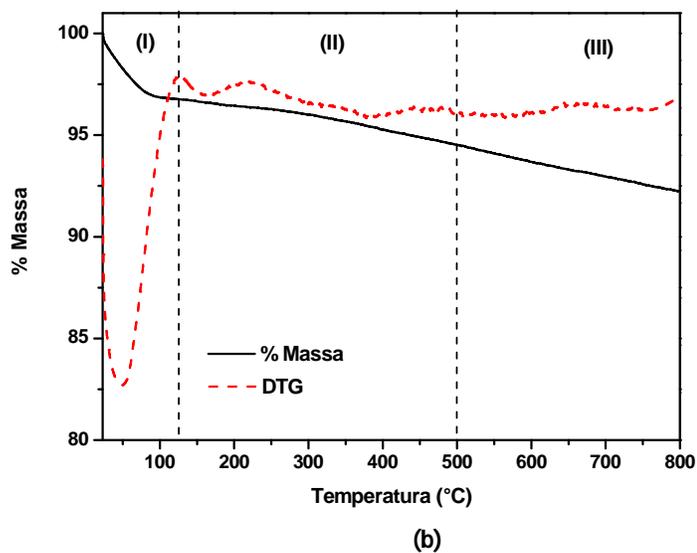
A deposição de coque constitui um dos principais mecanismos de desativação dos catalisadores usados na conversão de hidrocarbonetos. Contudo, em amostras com formação de mesoporosidade, os produtos precursores de coque podem ser difundidos para fora dos

poros. Com isso, a formação de coque é reduzida, resultando em uma desativação mais lenta do catalisador. Pode-se afirmar ainda que uma maior mesoporosidade proporciona ao catalisador maior tempo de vida na conversão, devido à maior área de superfície e ao menor percurso de difusão, favorecido pelo tratamento alcalino. Desse modo, os precursores de coque são mais facilmente difundidos para fora dos poros, diminuindo sua deposição (MOCHIZUKI et al., 2012).

A fim de se constatar uma menor deposição de coque nas amostras com ganho em mesoporosidade, foram realizadas análises termogravimétricas após os testes de atividade catalítica. Utilizou-se, para isto, a amostra FER 60, indicada por ter apresentado o melhor resultado na formação de mesoporos após o processo de dessilicação (conforme apresentado no item 5.2). A temperatura de reação determinada foi de 550°C, correspondente aos maiores valores de conversão na reação de craqueamento do n-hexano.

Figura 14 – Curvas termogravimétricas das amostras de (a) FER 60 e (b) FER 60_NaOH_AOc, após testes de atividade catalítica no craqueamento do n-hexano a 550°C.





Fonte: Autor, 2017.

Conforme apresentando na Figura 14, descrevemos a etapa I como a saída de água fisissorvida, a etapa II como a decomposição térmica do n-hexano ainda ligado à superfície do material, e a etapa III como a remoção do coque (SILVA et al., 2004).

Os resultados de perda de massa correspondentes às amostras de FER 60 e FER 60_NaOH_AOc após realização dos testes de atividade catalítica estão apresentados na tabela 10. Constatou-se que a deposição de coque na amostra FER 60_NaOH_AOc foi significativamente menor em relação à amostra FER 60, decorrente da melhor difusão dos precursores de coque para fora dos poros após a dessilicação.

Tabela 10 – Perdas de massa das amostras FER 60 e FER 60_NaOH_AOc após testes de atividade catalítica – craqueamento do n-hexano a 550°C.

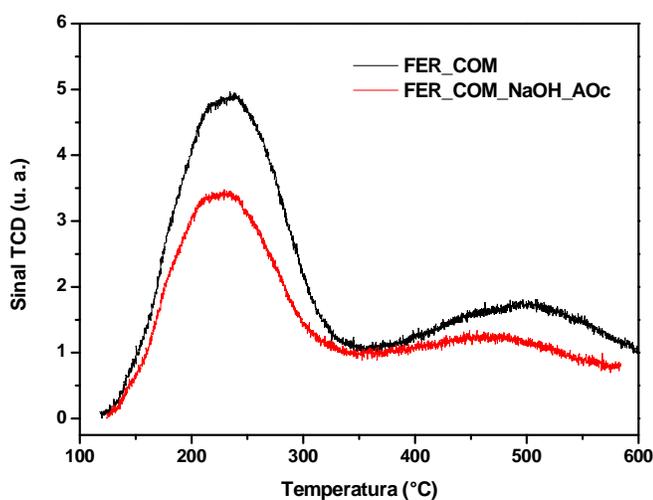
Amostra	Eventos			
	Etapa (I) (%)	Etapa (II) (%)	Etapa (III) Coque (%)	Perda Total (%)
FER 60	2,4	3,6	3,1	9,1
FER 60_NaOH_AOc	2,7	2,3	2,2	7,2

Fonte: Autor, 2017.

5.4 Dessorção de amônia à temperatura programada (TPD – NH₃)

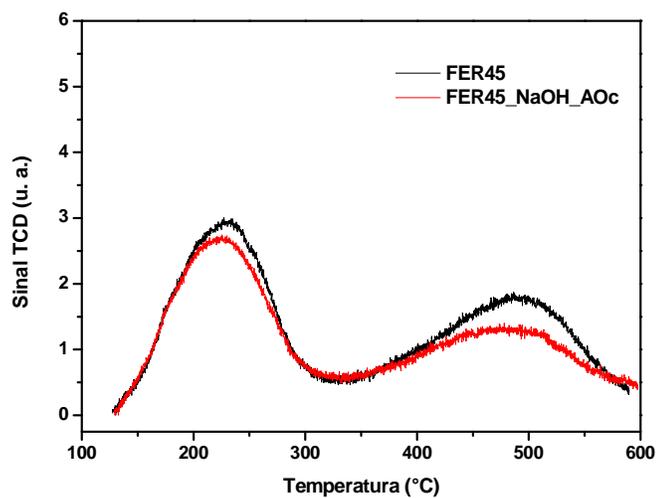
Os números de sítios ácidos foram determinados por dessorção de amônia à temperatura programada. A acidez foi obtida em micromol de NH₃ por grama de catalisador. Os sítios ácidos foram definidos como fracos ou fortes, em função da temperatura máxima de dessorção da amônia, entre os intervalos de 120 a 250°C, 250 a 350°C e 350 a 600°C, respectivamente (VISHWANATHAN, 2004). As figuras 15 a 18 apresentam as curvas de TPD–NH₃ das amostras ferrierita comercial, sintetizadas e modificadas.

Figura 15 – Perfis de TPD-NH₃ das amostras ferrierita comercial e ferrierita comercial modificada.



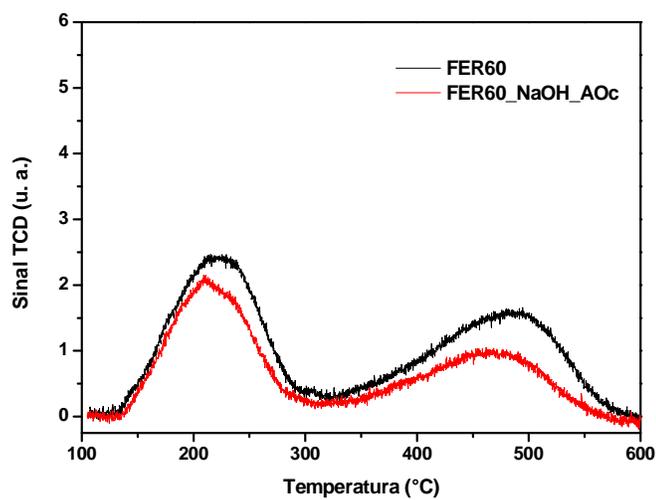
Fonte: Autor, 2017.

Figura 16 – Perfis de TPD-NH₃ das amostras FER 45 e FER 45 modificada.



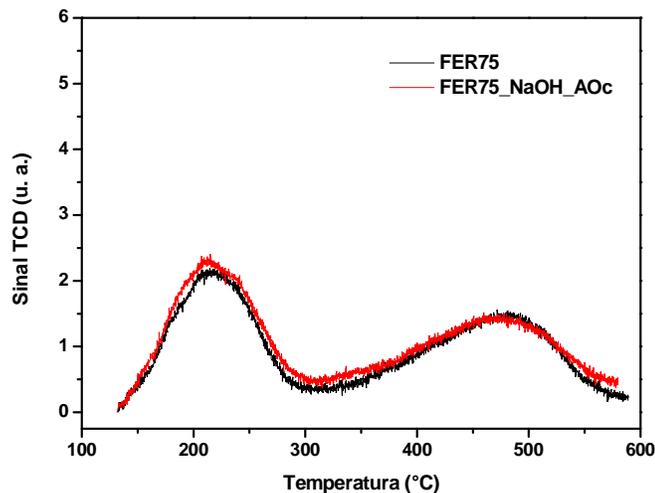
Fonte: Autor, 2017.

Figura 17 – Perfis de TPD-NH₃ das amostras FER 60 e FER 60 modificada.



Fonte: Autor, 2017.

Figura 18 – Perfis de TPD-NH₃ das amostras FER 75 e FER 75 modificada.



Fonte: Autor, 2017.

Os perfis de TPD-NH₃ das amostras ferrierita comercial, sintetizadas e modificadas apresentam dois picos em intervalos de temperaturas determinados. O primeiro, entre as temperaturas de 120 a 250°C, é característico no processo de desorção de amônia para sítios ácidos fracos. O segundo, entre as temperaturas de 350 a 600°C, corresponde à desorção de amônia para sítios ácidos fortes (WANG et al., 2016).

Em comparação direta entre as amostras de ferrierita precursoras e suas respectivas amostras modificadas, observa-se uma perda de acidez correspondente às amostras modificadas, possivelmente provocada pela desaluminação durante o processo de modificação ácida (GROEN, 2007). A Tabela 11 apresenta os resultados da caracterização de acidez obtidos – diminuição progressiva da densidade total de sítios ácidos para as amostras modificadas, sendo tal diminuição diretamente proporcional à diminuição da atividade catalítica das amostras correspondentes. A diminuição do total de sítios ácidos após o processo de modificação é de 40% para a FER COM_NaOH_AOc, e de 31% para a FER 45_NaOH_AOc, quando comparadas com suas amostras precursoras, respectivamente.

Tabela 11 – Resultados da caracterização de acidez obtidos por TPD-NH₃.

<i>Amostra</i>	<i>Sítios ácidos fracos ($\mu\text{moles de NH}_3 \cdot \text{g}^{-1}$)</i>	<i>Sítios ácidos fortes ($\mu\text{moles de NH}_3 \cdot \text{g}^{-1}$)</i>	<i>Total de sítios ácidos ($\mu\text{moles de NH}_3 \cdot \text{g}^{-1}$)</i>	<i>Diminuição do total de sítios ácidos após modificações (%)</i>
FER COM	887	210	1096	-
FER COM_NaOH_AOc	583	71	654	40
FER 45	514	347	861	-
FER 45_NaOH_AOc	412	186	597	31
FER 60	359	320	678	-
FER 60_NaOH_AOc	293	191	484	29
FER 75	282	233	516	-
FER 75_NaOH_AOc	309	200	509	2

Fonte: Autor, 2017.

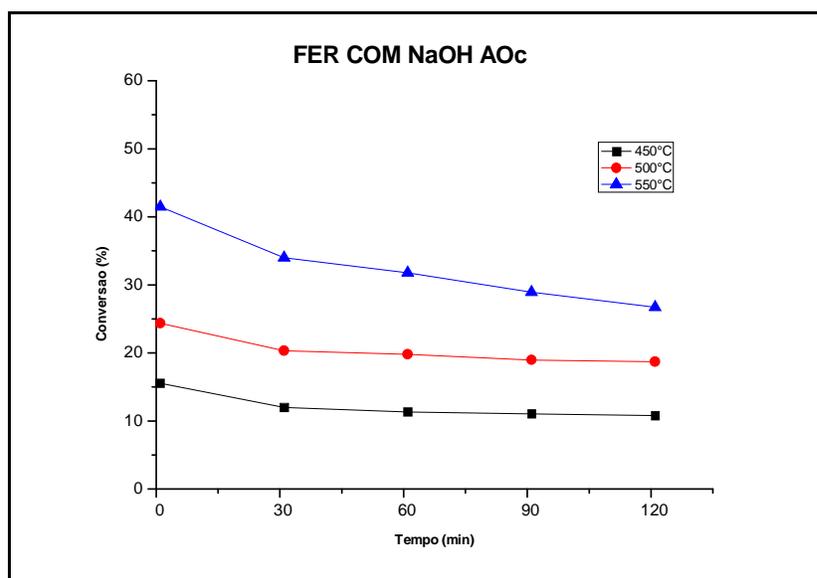
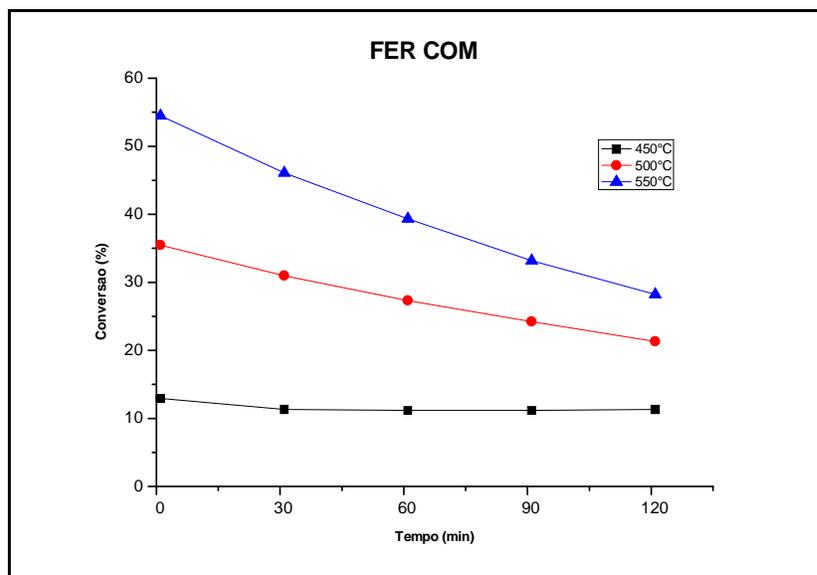
5.5 Testes de atividade catalítica

Os testes de atividade catalítica para a reação de craqueamento de n-hexano foram realizados em condições operacionais padronizadas, conforme descritas no item 4.5. Os resultados foram apresentados em termos de conversão (percentual de reagente convertido em produtos).

5.5.1 Resultados de conversão

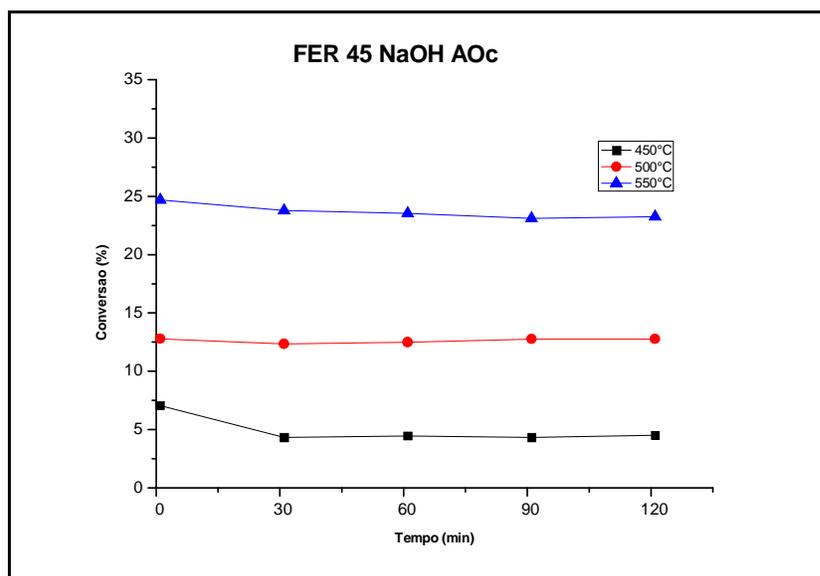
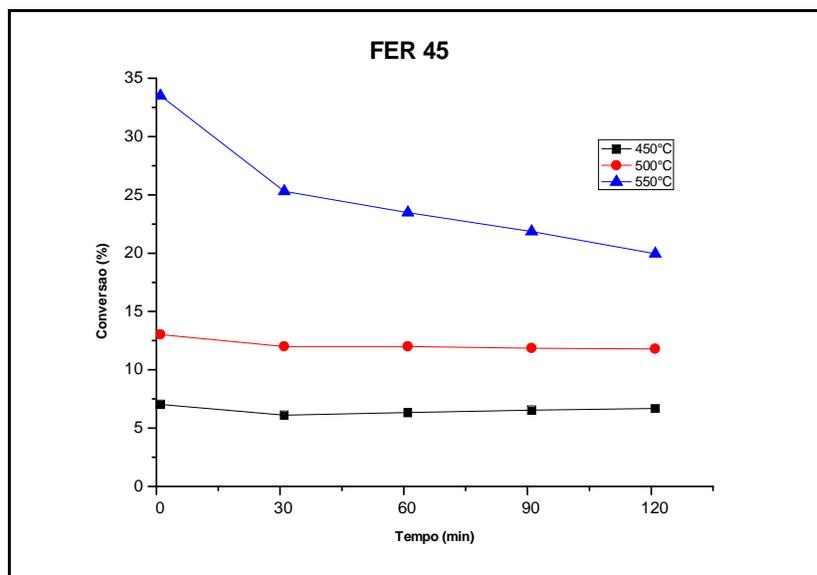
As figuras 19 a 22 apresentam os resultados de conversão do n-hexano em função do tempo de reação, correspondentes às amostras ferrierita comercial, sintetizadas e modificadas. As reações ocorreram a 450, 500 e 550°C. O aumento da temperatura de reação está associado à cinética da reação de craqueamento do n-hexano, influenciando diretamente os resultados de conversão obtidos (JOLLY et al., 1997).

Figura 19 – Conversão do n-hexano na reação de craqueamento, para as amostras ferrierita comercial e comercial modificada, a 450, 500 e 550°C.



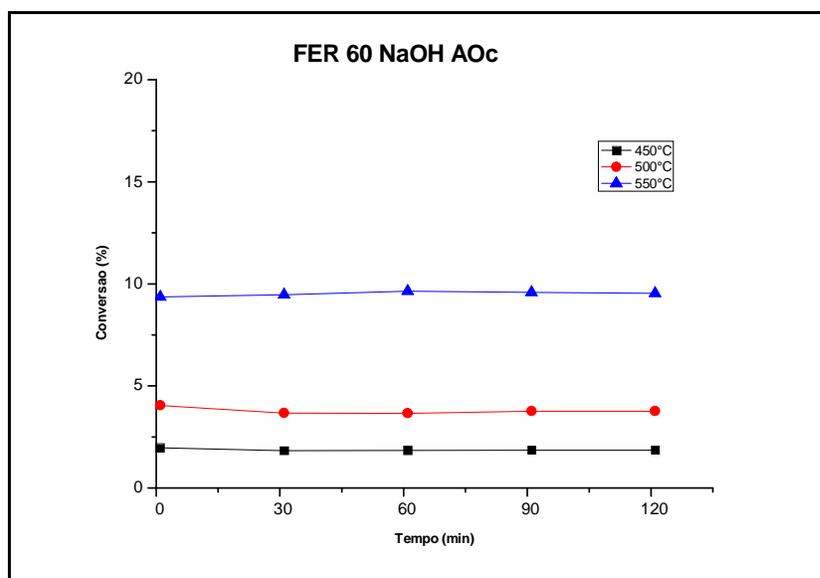
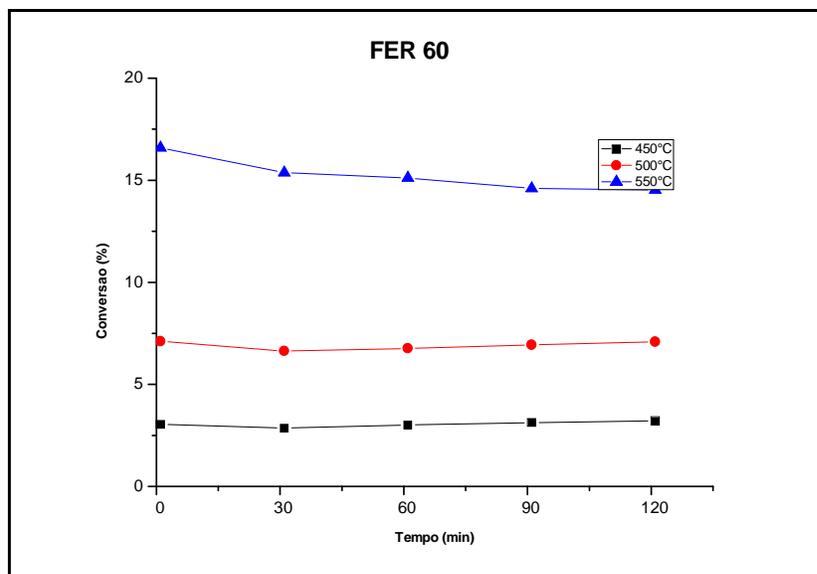
Fonte: Autor, 2017.

Figura 20 – Conversão do n-hexano na reação de craqueamento, para as amostras FER 45 e FER 45 modificada, a 450, 500 e 550°C.



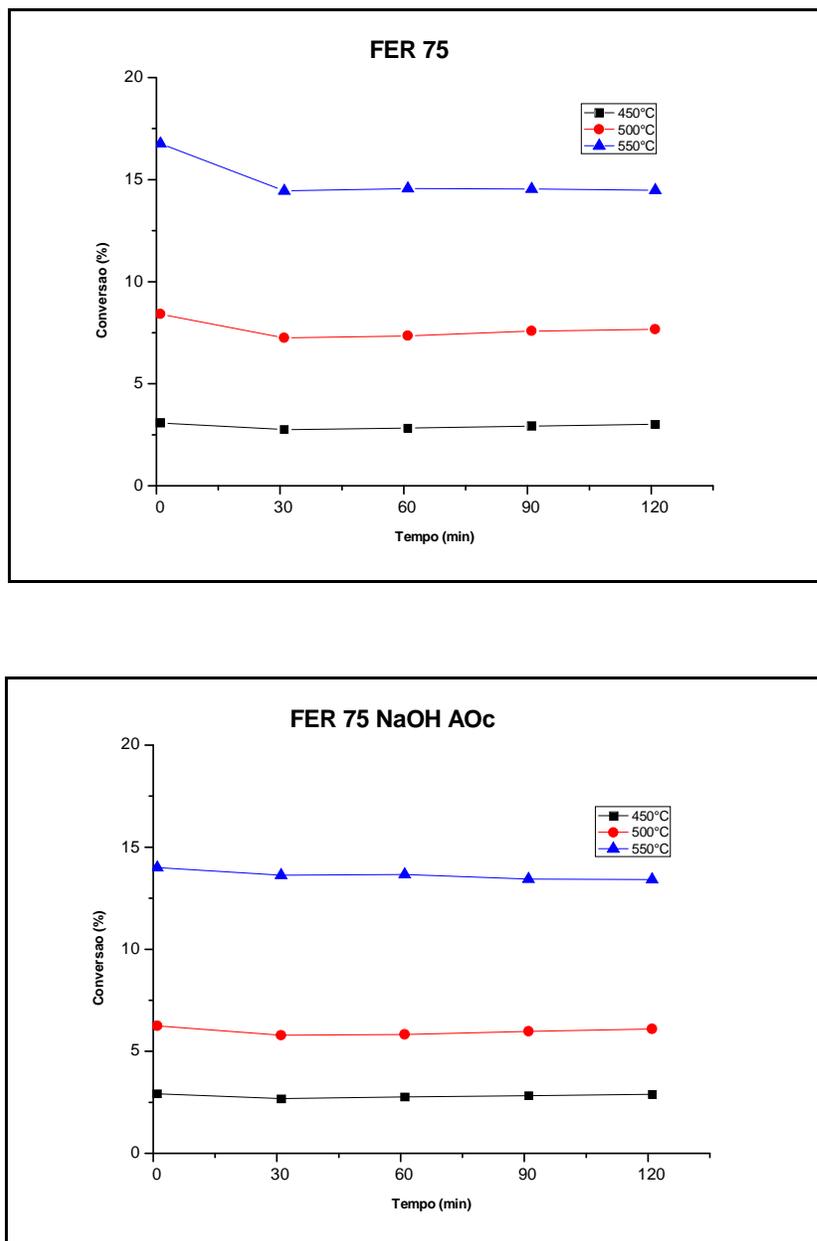
Fonte: Autor, 2017.

Figura 21 – Conversão do n-hexano na reação de craqueamento, para as amostras FER 60 e FER 60 modificada, a 450, 500 e 550°C.



Fonte: Autor, 2017.

Figura 22 – Conversão do n-hexano na reação de craqueamento, para as amostras FER 75 e FER 75 modificada, a 450, 500 e 550°C.



Fonte: Autor, 2017.

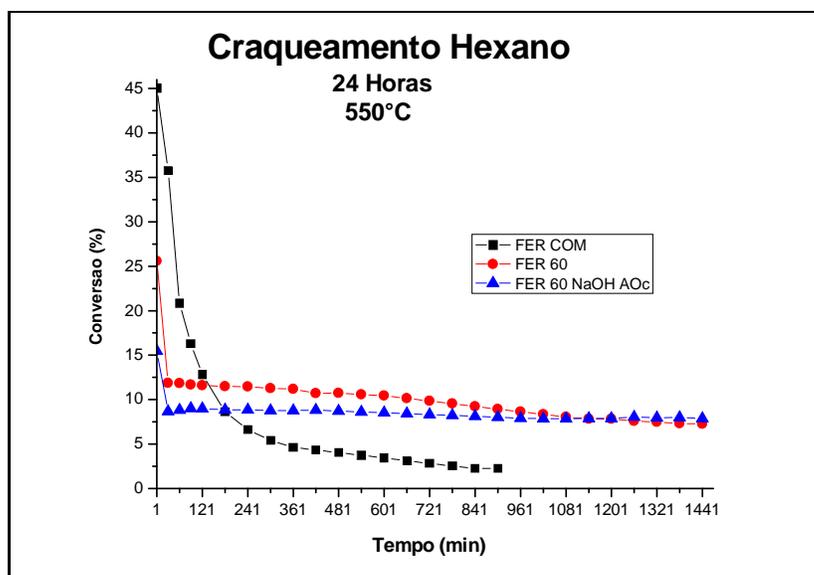
Os melhores resultados de conversão foram registrados na temperatura de reação de 550°C. Registrou-se uma diminuição no percentual de conversão das amostras modificadas em relação às suas respectivas amostras precursoras. No entanto, observa-se uma melhor estabilidade para as amostras modificadas. Tal estabilidade está diretamente relacionada com

a introdução de mesoporos, o que facilita a difusão do reagente e dos produtos. Ou seja, quanto maior o leito de reação, melhor a estabilidade catalítica (WANG et al., 2016).

Outro fator associado à introdução da mesoporosidade é a diminuição na formação e deposição de coque. Tal diminuição está diretamente relacionada com a difusão facilitada dos precursores de coque para fora dos poros e com a diminuição da acidez ocasionada pelos processos de modificação (MOCHIZUKI et al., 2012). Para a formação de coque, faz-se necessária a transferência de Hidrogênio de uma molécula para outra (reação bimolecular), que é favorecida por catalisadores com maior quantidade de sítios ácidos (BRITO et al., 2007). Contudo, as amostras modificadas apresentaram menor acidez, quando comparadas com suas respectivas amostras precursoras, retardando o efeito de desativação e, conseqüentemente, apresentando uma melhor estabilidade catalítica.

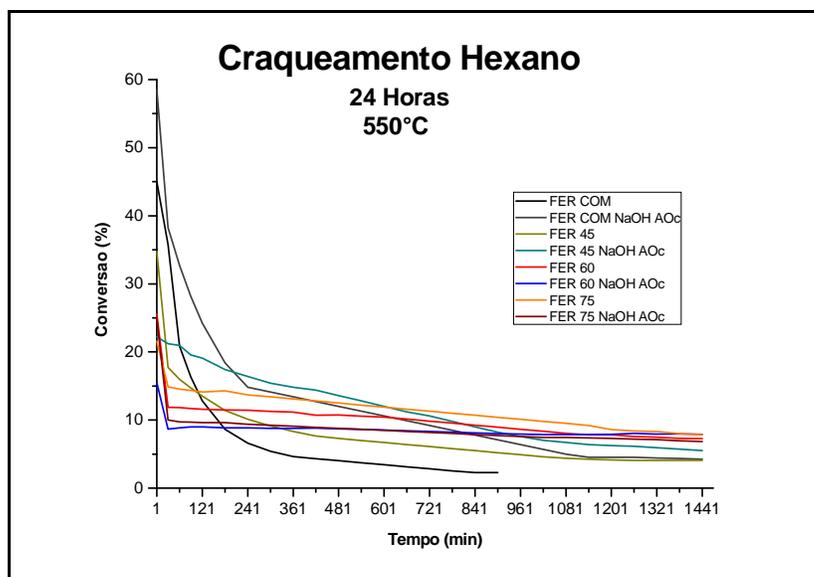
Por ter apresentado o melhor resultado de ganho em mesoporosidade após o processo de dessilicação (conforme apresentado no item 5.2), a amostra FER 60_NaOH_AOc foi submetida a novo teste de atividade catalítica, a 550°C, desta vez por um período de 24 horas, e comparada com as demais amostras sintetizadas e modificadas, também submetidas ao referido teste, nas mesmas condições de reação. As figuras 23 a 25 apresentam os resultados de conversão do n-hexano para o período de 24 horas de reação.

Figura 23 – Conversão do n-hexano na reação de craqueamento, para as amostras FER COM, FER 60 e FER 60 modificada, a 550°C, por 24 horas.



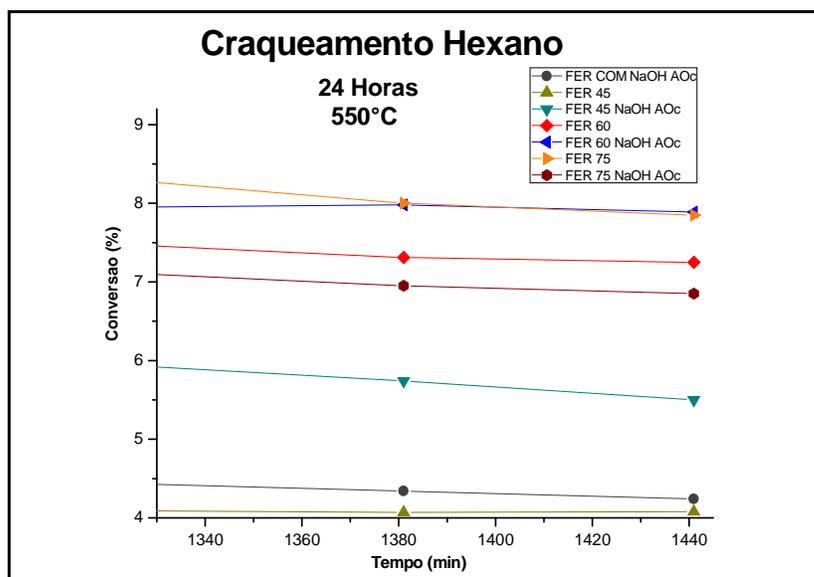
Fonte: Autor, 2017.

Figura 24 – Conversão do n-hexano na reação de craqueamento, para as amostras de ferrierita comercial, sintetizadas e modificadas, a 550°C, por 24 horas.



Fonte: Autor, 2017.

Figura 25 – Conversão do n-hexano na reação de craqueamento, para as amostras de ferrierita sintetizadas e modificadas, a 550°C, por 24 horas, com ênfase nos 110 minutos finais.



Fonte: Autor, 2017.

A amostra FER COM alcançou valores inferiores a 3% de conversão em aproximadamente 900 minutos de reação. Já a amostra FER COM_NaOH_AOc alcançou valores inferiores a 5% de conversão em aproximadamente 1080 minutos de reação. As amostras FER 45, FER 60 e FER 75 apresentaram uma constante diminuição do percentual de conversão com o decorrer do tempo, diferentemente da amostra FER 60_NaOH_AOc, que permaneceu com valores de conversão constantes desde os primeiros 60 minutos de reação. Os valores de conversão da amostra FER 60_NaOH_AOc ultrapassam os valores da amostra FER 60 com aproximadamente 1200 minutos de reação, assim como os valores da amostra FER 75 com aproximadamente 1400 minutos de reação, demonstrando sua melhor estabilidade catalítica quando comparada com as outras amostras.

6 CONCLUSÕES

As etapas de síntese, modificação, caracterização e avaliação da zeólita ferrierita no craqueamento do n-hexano foram realizadas com sucesso neste trabalho. A extração seletiva de silício da rede estrutural da zeólita ferrierita e a geração controlada de mesoporosidade demonstraram, através das caracterizações realizadas, os eventuais benefícios da introdução de uma mesoporosidade secundária no desempenho catalítico. Os resultados obtidos permitem concluir que:

- ✓ Os dados de difração de raios X indicam que o processo de dessilicação não afetou significativamente a estrutura cristalina das amostras de ferrierita modificadas;
- ✓ Os resultados obtidos para as amostras de ferrierita sintetizadas através das análises térmicas indicam que a decomposição do direcionador orgânico e a dessorção da água intracristalina ocorreram em quatro etapas de perda de massa;
- ✓ Os dados de área e volume registrados indicam a obtenção de resultados significativos na formação de mesoporos nas amostras modificadas. O ganho em mesoporosidade após o processo de dessilicação chega a 195% para a amostra FER 60 modificada;
- ✓ As amostras de ferrierita modificadas sofreram uma diminuição de acidez, possivelmente provocada pela remoção indesejada de alumínio durante a realização do processo de modificação ácida;
- ✓ Os testes de atividade catalítica para o craqueamento do n-hexano demonstraram uma diminuição da conversão correspondente às amostras de ferrierita modificadas quando comparadas com suas amostras precursoras;

- ✓ Os resultados de conversão obtidos nos testes de atividade catalítica para o craqueamento do n-hexano demonstraram um aumento na estabilidade das amostras de ferrierita modificadas, quando comparadas com suas amostras precursoras.

7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Objetivando-se a ampliação do entendimento do processo de modificação da zeólita ferrierita, assim como sua aplicação em processos de craqueamento de hidrocarbonetos, faz-se necessária a realização de estudos complementares, como os sugeridos a seguir:

- ✓ Otimização do processo de dessilicação em zeólita ferrierita, objetivando-se a manutenção de suas propriedades e melhoria dos resultados quando aplicada no craqueamento de hidrocarbonetos;
- ✓ Estudo da deposição do coque na zeólita ferrierita, em suas formas comercial e modificadas, resultante do craqueamento de hidrocarbonetos;
- ✓ Estudo do comportamento da zeólita ferrierita no craqueamento de hidrocarbonetos, sobre diversos parâmetros de controle da reação e utilização de diversos reagentes para o craqueamento de hidrocarbonetos.

8 REFERÊNCIAS

- ABBOT, J., 1990, "Cracking Reactions of C₆ Paraffins on HZSM-5", Elsevier Science Publishers, Applied Catalysis, 57, pp. 105–125.
- BASTIANI, R., 2012, "Estudo da aplicação da zeólita Ferrierita no sistema catalítico do processo de HOCC", Tese de D. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, p. 42–60.
- BASTIANI, R.; LAM, Y. L.; HENRIQUES, C. A.; SILVA, V. T., 2012b, "Application of ferrierite zeolite in high-olefin catalytic cracking", Elsevier, Fuel Journal.
- BLEICHER, L.; SASAKI, J. M., 2000, "Introdução à difração de raios X em cristais", Universidade Federal do Ceará.
- BONILLA, A.; BADOUIN, D.; PEREZ-RAMIREZ, J., 2009, "Desilication of ferrierite zeolite for porosity generation and improved effectiveness in polyethylene pyrolysis", Journal of Catalysis, v. 265, pp. 170–180.
- BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H., 2007, "Descrições estruturais cristalinas de zeólitos", Química Nova, v. 30, p. 178–188.
- BRITO, K.; VIANA, B.; GLÁUCIA, M.; ALVES, J., 2007, "Modelagem cinética da isomerização do n-hexano usando catalisadores bifuncionais Pt-Ni/HMOR", Universidade Federal de Campina Grande.
- CHARUSIRI, W.; VITIDSANT, T., 2005, "Kinetic study of used vegetable oil to liquid fuels over sulfated zirconia", Energy & Fuels, v. 19, pp. 1783 – 1789.
- CHEN, C-Y.; OUYANG, X.; ZONES, S. I., 2014, "Zeolite catalyst for hydroisomerization of light paraffins to produce high octane gasoline", International application published under the patent cooperation treaty (PCT), PCT/US2013/053778.
- CHENG, X. -W.; GUO, J.; HE, H. -Y. et al., 2009, "FER zeolite crystallized in THF–Na₂O–SiO₂–Al₂O₃–H₂O reactant system containing catalytic amount of organic ad-ditives", Microporous and mesoporous materials, v. 119, pp. 60 – 67.
- CUNDY, C. S.; COX, P. A., 2005, "The hydrothermal synthesis of zeolites: precursors, intermediates and reaction mechanism". Microporous and Mesoporous Materials, v. 82. p. 1–82.
- DAVIS, M. E.; LOBO, R.F., 1992, "Zeolite and molecular sieve synthesis", Chemistry of Materials, V. 4, 756 – 768.
- DIAZ, U.; FORNÉS, V.; CORMA, A., 2006, "On the mechanism of zeolite growing: Crystallization by seeding with delayered zeolites". Microporous and Mesoporous Materials, v. 90, p. 73-80.
- DICKERSON, T.; SORIA, J., 2013, "Catalytic Fast Pyrolysis: a review", Energies, v. 6, pp. 514 – 538.

FIGUERÊDO, E. S., 2013, “Estudo das propriedades estruturais, ácidas e catalíticas da zeólita ferrierita”, Dissertação Instituto de Química – Laboratório de Catálise/UNB-DF, pp. 9 – 19.

GROEN, J. C., 2007, “Mesoporous Zeolites Obtained by Desilication”, Netherlands.

IZA – INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION, disponível em: <http://www.iza-structure.org/default.htm>. Acesso em: 10 Mai. 2016.

JIN, J.; ZHENG, L.; PEMBE, W. M.; ZHANG, J.; XIE, D.; WANG, X.; HUANG, J.; JIN, Q., 2017, “Production of sn-1,3-distearoyl-2-oleoyl-glycerol-rich fats from mango kernel fat by selective fractionation using 2-methylpentane based isohexane”; Elsevier (Food Chemistry), pp. 46–54.

JOLLY, A. S.; SAUSSEY, A. J.; BETTAHAR, M. M.; LAVALLEY, J. C.; BENAZZI, E., 1997, “Reaction mechanisms and kinetics in the n-hexane cracking over zeolites”. Applied Catalysis: General 156, p. 71–96.

JONGKIND, H.; DATEMA, K. P.; NABUURS, S.; SEIVE, A.; STORK, W. H. J., 1997, “Synthesis and characterization of zeolites using saturated cyclic amines as structure-directing agents”. Microporous materials. V. 10, pp. 149 – 161.

KIBBY, C. L.; PERROTA, A. J.; MASSOTH, F. E., 1974, “Composition and Catalytic Properties of Synthetic Ferrierite”. Journal of Catalysis, pp. 256 – 272.

LERCHER, J. A.; JENTYS, A., 2002, “Application of microporous solids as catalysts” In: SCHUTH, F.; SING, K.; WEITKAMP, J. (eds). Handbook of porous solids. V. 2. Weinheim: Wiley-VCH. p. 1097–1155.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U., 2001, “Modificação de zeólitas para uso em catálise”. Química Nova, v. 24, n. 6, p. 885 – 892.

MAHER, K. D.; BRESSLER, D. C., 2007, “Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals”, Bioresource Technology, v. 98, pp. 2351 – 2368.

MOCHIZUKI, H.; YOKOI, T.; IMAI, H.; NAMBA, S.; KONDO, J. N.; TATSUMI, T., 2012, “Effect of desilication of H-ZSM-5 by alkali treatment on catalytic performance in hexane cracking”, Applied Catalysis A: General, Elsevier, p. 188 – 197.

MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K., 2009, “Desafios da acidez na catálise em estado sólido”, Química Nova, v. 32, n.2, p. 538-542.

NETO, P. P. M., 2011, “Preparação da zeólita Ferrierita pelo método de transporte em fase vapor”, Dissertação PPGEQ/UFAL, pp. 29 – 30.

ONYESTYÁK, G.; PÁL-BORBÉLY, G.; REES, L. V. C., 2001, "Dynamic and catalytic studies of H-ferrierite made by hydrothermal and dry state synthesis", *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 43, pp. 73 – 81.

PAYRA, P.; DUTTA, P. K., 2003, "Zeolites: a primer". In: AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. (eds). "Handbook of zeolite science and technology". New York: Heidelberg. p. 187–228.

PINAR, A. B.; MARQUEZ-ALVAREZ, C.; GRANDE-CASAS, M.; PEREZ-PARIENTE, J., 2009, "Template-controlled acidity and catalytic activity of ferrierite crystals", *Journal of Catalysis*, p. 258 – 265.

RAHIMI, N.; KARIMZADEH, R., 2011, "Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: a review", *Applied Catalysis A: General*, v. 398, pp. 1 – 17.

RENZO, F. D., 1998, "Zeolites as tailor-made catalysts: Control of the crystal size". *Catalysis Today*. v. 41; p. 37-40.

RONCONI, C. M., 2015, "Analisador de área superficial", Site da Universidade Federal Fluminense, Lab. Multiusuário de Caracterização de Materiais.

SANTOS, L. V. A., 2014, "Síntese e caracterização das zeólitas Ferrierita e ZSM-5 para Pirólise de óleos vegetais", *Dissertação PPECM/UFS*, pp. 19 – 37.

SILAGHI, M-C.; CHIZALLET, C.; RAYBAUD, P., 2014, "Challenges on molecular aspects of dealumination and desilication of zeolites", *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 191, pp. 82–96.

SILVA, A. O. S.; SOUZA, M. J. B.; AQUINO, J. M. F. B.; FERNANDES, V.J.; ARAÚJO, A.S., 2004; "Coke removal of the HZSM-12 zeolite with different silica/alumina ratio", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 75, p. 699 – 704.

SMITH, W. J.; DEWING, J.; DWYER, J., 1989, " Zeolite synthesis in the $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-pyridine-H}_2\text{O}$ system" , *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*.

STÖCKER, M., 2005, "Gas phase catalysis by zeolites". *Microporous and mesoporous materials*, v. 82, p. 257–292.

SZOSTAK, R. 1998, "Principles of synthesis and identification". *Molecular Sieves*; London: ITP, p. 358.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M.; GOMES, A. S., 2001, "Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno". *Química Nova*, Vol. 24, p. 808-818.

VISHWANATHAN, V.; JUN, KI-W.; KIM, JAE-W.; ROH, HYUN-S, 2004, "Vapour phase dehydration of crude methanol to dimethyl ether over Na-modified H-ZSM-5 catalysts". *Applied Catalysis A: General*. v. 276, n.1-2, p.251-255.

WANG, Y.; YOKOI, T.; NAMBA, S.; KONDO, J. N.; TATSUMI, T., 2016, "Improvement of catalytic performance of MCM-22 in the cracking of n-hexane by controlling the acidic property". *Journal of Catalysis* 333, p. 17–28.

WEISZ, P. B.; FRILETTE, V. J., 1960, "Intracrystalline and molecular-shape-selective catalysis by zeolite salts", *The Journal of Physical Chemistry*, 64, p. 382.

WEITKAMP, J., 2000, "Zeolites and catalysis", *Solid State Ionics*, v. 131, pp. 175 – 188.

YU, J., 2007, "Synthesis of zeolites", in: CEJKA, J.; VANN BEKKUM, H.; CORMA, A.; SCHUTH, F.; "Introduction to zeolite science and practice", 3. ed. Rev. Amsterdam: Elsevier, pp. 39 – 103.