

AVALIAÇÃO DE ROTAS PARA CRIAÇÃO DE MESOPOROSIDADE EM ZEÓLITAS Y PARA APLICAÇÃO EM PROCESSOS CATALÍTICOS

James Henrique dos Santos de Melo¹, Aline Aquino¹, Luiz Antonio Mazzini Fontoura², Guilherme de Souza², Michèle Oberson de Souza¹, Nilson Romeu Marcilio¹

¹Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, jameshenriqueg10@hotmail.com, alinescaramuzza@yahoo.com.br, michele.souza@ufrgs.br, nilson@enq.ufrgs.br; ²Fundação da Ciência e Tecnologia – CIENTEC, guilherme-souza@cientec.rs.gov.br, mazzini@cientec.rs.gov.br.

RESUMO

As zeólitas são amplamente utilizadas pela indústria em diferentes processos. Nos processos relacionados à conversão térmica do carvão, as zeólitas encontram aplicação, por exemplo, como suporte de catalisadores para a Síntese de Fischer-Tropsch, ou mesmo como adsorventes de efluentes líquidos ou de gases poluentes. No entanto, o pequeno diâmetro de poros da zeólita limita a difusão dos produtos e dos reagentes ocasionando um transporte de massa lento e um longo tempo de residência, aumentando a possibilidade de reações secundárias, formação de coque e desativação do catalisador. Uma das maneiras de superar essas limitações é a introdução de um sistema secundário de poros, através da reestruturação da rede cristalina com modeladores de estruturas ou ataques químicos básicos e ácidos nas zeólitas de modo a formar materiais hierárquicos ou mesoporosos. Neste artigo, foram investigadas três rotas para promover a mesoporosidade em zeólitas do tipo Y. Primeiramente foi realizada a síntese da zeólita hierárquica empregando líquidos iônicos. No segundo e no terceiro método a zeólita de partida foi submetida a um processo de dessilicação, utilizando hidróxido de sódio como base ou de desaluminação com ácido oxálico, respectivamente. As zeólitas mesoporosas foram caracterizadas determinando a área específica (BET), a distribuição de tamanho de poros (BJH) e por análises de difração de raios X (DRX). Dentre os métodos adotados, os resultados de DRX e BET mostraram que o tratamento de dessilicação destruiu a cristalinidade da zeólita, acarretando no abandono dessa rota de investigação. A síntese com líquido iônico se mostrou eficiente para a formação de mesoporos e, conforme a distribuição de tamanho de poros, seu sistema apresentou-se ordenado de maneira hierarquizada. A desaluminação não danificou a estrutura da zeólita, porém, nas condições desse estudo, foi obtido um aumento pouco expressivo relativo à mesoporosidade. Uma reação modelo de esterificação foi utilizada para avaliar o efeito dos mesoporos sobre a atividade catalítica da reação. A reação de esterificação foi conduzida a 70°C por 1 h, utilizando ácido acético e álcoois com diferentes tamanhos de moléculas. Em comparação à zeólita de partida (CBV720 - Zeolyst), a criação da mesoporosidade na zeólita pelo uso de dos líquidos iônicos resultou em um aumento na conversão de ácido acético para os álcoois etílico (em 17,7%), isopropílico (em 8,4%) e isobutílico (em 2%). Para a zeólita mesoporosa sintetizada por desaluminação, houve um acréscimo de 10,9% e 2,1% na conversão para os álcoois etílico e isopropílico, respectivamente. Os resultados mostraram que a presença de mesoporosidade influenciou positivamente o desempenho das zeólitas Y na reação modelo de esterificação, mostrando-se um excelente mecanismo a ser aplicado para facilitar o transporte de massa nos poros da zeólita, especialmente para a síntese feita com o emprego de líquidos iônicos. **Palavras-chave:** Processos catalíticos. Zeólitas. Mesoporosidade. Líquidos iônicos.

ABSTRACT

Zeolites are widely used by industry in different processes. In processes related to the thermal conversion of coal, the zeolites find application, for example, as catalyst support for the Fischer-Tropsch synthesis, or even as adsorbents of liquid effluents or pollutant gases. However, the small pore diameter of the zeolite limits the diffusion of the products and the reactants causing slow mass transport and a long residence time that increases the possibility of secondary reactions, coke formation and catalyst deactivation. One of the ways to overcome these limitations is the introduction of a secondary pore system, mesoporous, by restructuring the crystal lattice with structural modelers or basic chemical and acidic attacks on zeolites to form hierarchical or mesoporous materials. In this work, three routes were investigated to promote mesoporosity in Y-type zeolites. First, a hierarchical zeolite synthesis was performed using ionic liquids. The second and third method employed a desilication process using sodium hydroxide as a base and a dealumination process using oxalic acid, respectively. The mesoporous zeolites were characterized in term of specific surface area

(BET), pore size distribution (BJH) and analyzed by X-ray diffraction (XRD). Among the methods adopted, the XRD and BET results showed that the desilication treatment destroyed the crystallinity of zeolite, leading to abandonment of this route of investigation. The synthesis using ionic liquid was efficient for the formation of mesopores and, according to the pore size distribution, the material was hierarchically ordered. The dealumination did not damage the zeolite structure, but, in the experimental conditions, a small increase in its number of mesopores was obtained. A model esterification reaction was used to evaluate the effect of mesopores on the catalytic activity of the reaction. The esterification reaction was performed at 70 °C for 1 h using acetic acid and alcohols with different sizes of molecules. Compared to the parent zeolite (CBV720 - Zeolyst), the creation of mesoporosity in the zeolite through the ionic liquids resulted in an increase in the conversion of acetic acid to the ethyl (17.7%), isopropyl (8.4%) and isobutyl (2%). For a mesoporous zeolite synthesized by dealumination, there was an increase of 10.9% and 2.1% in the conversion to ethyl and isopropyl alcohol, respectively. The results showed that the presence of mesoporosity positively influenced the performance of the zeolites Y in the esterification reaction model. Therefore, the introduction of mesoporosity in zeolites demonstrated to be an excellent way to facilitate mass transport in the zeolite pores, especially for the synthesis employed with the use of ionic liquids.

Key-Words: Catalytic processes. Zeolites. Mesoporosity. Ionic liquids.

1 INTRODUÇÃO

A síntese de Fischer-Tropsch é um importante processo para transformação do gás de síntese (monóxido de carbono e hidrogênio) obtido a partir da reforma do gás natural, gaseificação do carvão, biomassa e outras fontes de carbono em combustíveis líquidos, olefinas inferiores, parafinas e outros produtos químicos (ZHANG *et al.* 2014). Os principais catalisadores utilizados no processo são os que possuem, como metais ativos, o ferro, que a altas temperaturas produz hidrocarbonetos de cadeia lineares como nafta e olefinas, e o cobalto, com o qual empregam-se temperaturas mais baixas, sendo usado para a formação de hidrocarbonetos de cadeia ramificada como diesel, parafinas e lubrificantes (BHATELIA *et al.* 2014). As zeólitas são usualmente empregadas como suportes nestes processos.

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, que possuem estrutura aberta, constituídas por tetraedros de sílica e alumina ligados entre si por um átomo de oxigênio³. Zeólitas do tipo Y, pertencente à família das Faujasitas, tem sido extensivamente utilizada na área do refino do petróleo, pela indústria petroquímica e outras indústrias químicas devido às suas propriedades, como elevada estabilidade térmica, cristalinidade, elevada acidez, altíssima microporosidade, facilidade de troca iônica e excelente desempenho catalítico (BRECK, 1974; VISHWANATHAN *et al.* 2004). No entanto, o pequeno diâmetro de poros da zeólita limita a difusão dos produtos e dos reagentes, o que aumenta o tempo de confinamento dos compostos junto aos sítios ativos. Como consequência, pode

haver um decréscimo na atividade catalítica e a formação de produtos secundários indesejáveis e de coque, o qual pode ocasionar a desativação do catalisador (KARGE, 2001). Uma das estratégias para superar essas limitações é a introdução de um sistema secundário com poros de maior tamanho (mesoporos) dentro da estrutura microporosa. Esses materiais hierarquizados ou micro e mesoporosos podem ser obtidos por diferentes métodos, ou seja, através da reestruturação da rede cristalina empregando modeladores de estruturas ou por ataques químicos básicos ou ácidos nas zeólitas. A mesoporosidade assim obtida facilita o transporte de massa no interior da zeólita mantendo a funcionalidade, a sua acidez, do material devido à presença dos microporos. Recentemente, zeólitas hierárquicas têm atraído atenção devido às suas potenciais vantagens em catálise como resultado da diminuição do caminho de difusão e menor tempo de residência dos produtos e reagentes (EGEBLAD *et al.* 2008).

Um método alternativo simples para se promover a mesoporidade é retirando os átomos que constituem as zeólitas através de soluções químicas ácidas, para remoção de átomos de alumínio (desaluminação), ou básica, que extrai os átomos de silício da rede cristalina (dessilicação), criando espaços vazios que se tornam os caminhos mesoporosos da zeólita (SONG *et al.* 2017). A desaluminação é comumente realizada através do uso do ácido oxálico ou do ácido nítrico (AHMED *et al.* 2016).

Dentre as abordagens para sintetizar zeólitas hierárquicas surgiu recentemente a utilização de líquidos iônicos (LIs), que são sais com ponto de

fusão abaixo de 100°C constituídos por cátions orgânicos e ânions inorgânicos. Os LIs aparecem como uma nova classe de molécula interessante para a concepção de zeólitas mesoporosas. Em particular, o surfactante cloreto de 1-hexadecil-3-metilimidazólio ([C₁₆MIm]Cl) tem sido descrito como mais eficaz na síntese hidrotérmica da zeólita Y mesoporosa (SACHSE *et al.* 2015).

Este artigo tem como objetivo principal a avaliação de diferentes rotas de obtenção de zeólitas Y mesoporosas visando seu uso como suporte de partículas de ferro ou cobalto para a síntese de catalisadores da reação Fischer-Tropsch. Especificamente, esse estudo busca avaliar o processo de criação de mesoporos em zeólita do tipo Y comercial pelo uso de líquidos iônicos e por ataque químico básico ou ácido, sintetizar catalisadores através da impregnação a seco de cobalto ou ferro nas zeólitas mesoporosas, caracterizar os materiais sintetizados e avaliar o efeito da mesoporosidade em termos de atividade catalítica.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Para a obtenção da zeólita Y mesoporosa foi utilizada uma zeólita comercial do tipo USY (Zeolyst, CBV720, Si/Al = 30), e aplicado três diferentes metodologias: i) síntese com líquido iônico, ii) ataque químico com hidróxido de sódio (dessilicação) e, iii) ataque químico com ácido oxálico (desaluminação).

2.1 SÍNTESE DE ZEÓLITAS HIERÁRQUICAS

Para a síntese de zeólita hierárquica (MLIZHY), 0,911 mmol do líquido iônico ([C₁₆MIm]Cl), sintetizado de acordo com o procedimento descrito por Sachse *et al.* (2015), foi solubilizado utilizando uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH, concentração de 0,09 M, volume da solução de 20 mL) em temperatura ambiente. A essa solução foi adicionado 0,67 g da zeólita Y comercial e mantida sob agitação magnética por 20 min. Após essa etapa, a suspensão foi transferida para uma autoclave de teflon revestida de aço inoxidável e submetida a um tratamento hidrotérmico, sob pressão autógena, por um período de 20 h a 150°C. A autoclave foi resfriada até a temperatura ambiente, seguido de uma etapa de filtração e posterior lavagem com 200

mL de água destilada. O sólido foi seco a 80°C durante 24 horas e calcinado ao ar a 550°C durante 8 horas com taxa constante de aquecimento de 2°C/min.

2.2 DESSILICAÇÃO

A dessilicação da zeólita comercial seguiu um tratamento padrão citado por Ahmadvour e Taghizadeh (2015). Aproximadamente 1 g da CBV720-HY foi diluída sob agitação magnética durante 120 min em 30 mL de uma solução de NaOH (0,2 M) a 65°C. A mistura foi filtrada e o sólido residual foi lavado até pH neutro. Em seguida, o material foi submetido à secagem em estufa a 120°C por 12 horas e finalmente calcinado em forno mufla, por um período de 8 horas, a 550°C com taxa constante de aquecimento de 2°C/min. A zeólita mesoporosa com tratamento químico básico foi denominada de MBZHY.

2.3 DESALUMINAÇÃO

A metodologia de desaluminação foi realizada seguindo o procedimento reportado por Bonilla *et al.* (2009). Aproximadamente 0,33 g da CBV720-HY foi misturada com 30 mL de ácido oxálico (H₂C₂O₄, pH = 4) durante 3 horas, sob agitação magnética a 80°C. A solução foi filtrada e seca durante 24 horas a 100°C. Após, foi realizada a calcinação sob fluxo de ar a 550°C mantida durante 8 horas com taxa constante de aquecimento de 2°C/min e nomeada de MAZHY.

2.4 IMPREGNAÇÃO

Os metais foram adicionados através da técnica de impregnação a seco descrita por Cheng (2015) numa proporção mássica de 20% de metal para a rota que obteve o melhor desempenho na reação de esterificação. Foi preparada uma mistura solubilizando o nitrato de cobalto hexahidratado ou nitrato de ferro nonahidratado em um volume de água correspondendo ao volume necessário para saturar os poros das zeólitas. A solução foi então adicionada ao suporte de forma homogênea. O sólido impregnado foi mantido na temperatura de 100°C por 1 hora para evaporar a água e, finalmente, calcinado a 550°C por 8 horas, com taxa constante de aquecimento de 2°C/min.

2.5 CARACTERIZAÇÃO

As análises de difração de raio-X foram realizadas em um Difrator Siemens D-500 com a fonte Cu K α (1,75 mA, 40 kV, e $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), e passo de varredura de $0,05^\circ$ numa região de 2θ de 2° a 40° para uma difração de alto ângulo. O mesmo equipamento foi utilizado para a difração em baixo ângulo de DRX com passo de varredura de $0,02^\circ$ numa região de 2θ de 1° a 5° .

As isotermas de adsorção e dessorção de N $_2$ foram determinadas a -196°C em um equipamento de adsorção volumétrica Micromeritics TRISTAR II após tratamento de desgaseificação durante 16 horas a 300°C sob vácuo. A área específica das amostras foi determinada pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). A distribuição de tamanho de mesoporos foi obtida a partir da análise de dessorção aplicando o método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). A área específica e o volume de microporos foram determinados pelo método t-plot.

As análises de redução à temperatura programada (TPR-H $_2$) foram conduzidas em um equipamento multipropósito SAMP3, fabricado por Temolab Equipamentos Ltda. As amostras foram previamente pré-tratadas sob atmosfera inerte de Argônio a 150°C por 30 minutos. Após resfriamento do reator foi realizado o ensaio de TPR-H $_2$ numa atmosfera de 1,5% H $_2$ /Ar com vazão de 30 mL min^{-1} numa rampa de 10°C/min até temperatura de 800°C . Para estimar a quantidade de H $_2$ consumida devido à redução das amostras foi utilizado um detector de condutividade térmica (TCD).

2.6 ESTERIFICAÇÃO

Para avaliar a influência dos micro e mesoporos na atividade catalítica, foram realizados testes de esterificação a partir de uma reação modelo de ácido acético e diferentes álcoois (metanol, etanol, 2-propanol e 2-metil-1-propanol). Num balão volumétrico de 250 mL conectado a um condensador de refluxo adicionou-se aproximadamente 0,5 g de zeólita, 83,74 mmol de ácido acético glacial (Anidrol 99,9%) e 6 equivalentes de álcool. A mistura foi mantida sob agitação magnética a 70°C durante 1 h. Em seguida, o sólido foi filtrado sob pressão reduzida. Primeiro, realizou-se um teste padrão, isto é, sem a presença de zeólita. Após esta etapa, as reações foram conduzidas utilizando os sólidos micro e

mesoporosos. Todas as reações foram realizadas em triplicata. Uma amostra de MCM-41 também foi utilizada para a esterificação com etanol, a fim de investigar a influência da mesoporosidade e acidez, pois este material apresenta mesoporosidade e ausência de acidez. Realizou-se uma etapa de titulação da solução efluente do reator para avaliar a conversão para os acetatos. Uma alíquota de 5 mL do filtrado foi titulada com uma solução aquosa de KOH ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) na presença de fenolftaleína até ao ponto de viragem. A conversão foi calculada utilizando a equação 1:

$$\%Conv. = (n_p - n_s) \times 100 / n_p \quad [\text{Eq. 01}]$$

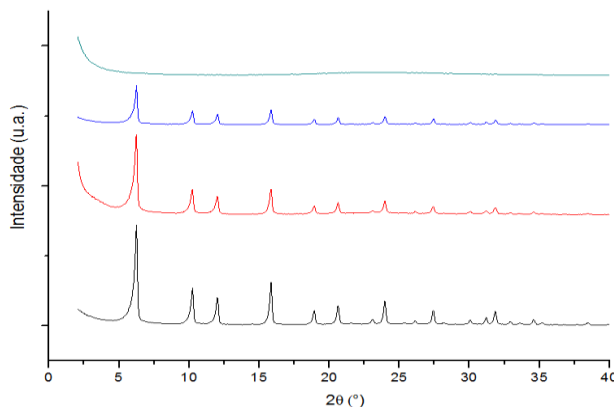
para a qual n_p e n_s são os números de moles de ácido acético restantes do teste padrão e cada uma das reações, respectivamente, e $\%Conv$ é a conversão expressa em percentagem.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 DIFRAÇÃO DE RAIO-X

As amostras foram submetidas a análises de difração de raio-X (DRX) a fim de avaliar a cristalinidade das amostras, bem como a organização de mesoporos. A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios-X em alto ângulo de DRX da zeólita comercial CBV720-HY, e das amostras obtidas através das diversas rotas para a introdução de mesoporosidade de acordo com o procedimento adotado MLIZHY, MAZHY e MBZHY.

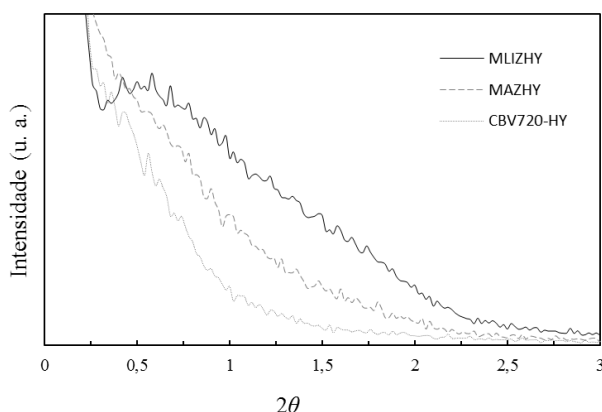
Figura 1 - Análise de DRX de alto ângulo, de baixo para cima, CBV720-HY (preto), MLIZHY (vermelho), MAZHY (azul) e MBZHY (verde).



A comparação dos difratogramas obtidos para CBV720-HY e MBZHY mostra a fragilidade da estrutura cristalina dessa zeólita comercial quando aplicada a dessilicação que resultou na destruição completa da estrutura, levando a um material amorfo. O tratamento químico com ácido oxálico apresentou-se menos agressivo, já que manteve a estrutura cristalina da zeólita, apesar da diminuição da intensidade de seus picos, mostrando-se um promissor método para obtenção de mesoporos. O difratograma de alto ângulo da amostra MLIZHY comprova que a rota que emprega líquido iônico para a formação da zeólita hierárquica permitiu obter a estrutura cristalina da zeólita faujasita com um espectro mais próximo da estrutura da amostra original em comparação a zeólita desaluminada. O comportamento de similaridade na intensidade e largura dos picos foi uma das maiores diferenças entre a zeólita mesoporosa obtida através do tratamento com líquidos iônicos e a zeólita que possui uma mesoporosidade obtida por ataque químico para qual seu espectro de DRX tem uma intensidade menor.

Difratogramas de baixo ângulo de difração foram realizados com o intuito de verificar a presença de mesoporos na MLIZHY e na amostra tratada com desaluminação. Análises equivalentes foram realizadas com a zeólita CBV720-HY para comparação, as quais encontram-se na Figura 2.

Figura 2 - Baixo ângulo de DRX para MLIZHY (preto), MAZHY (pontilhado) e CBV720-HY (cinza).



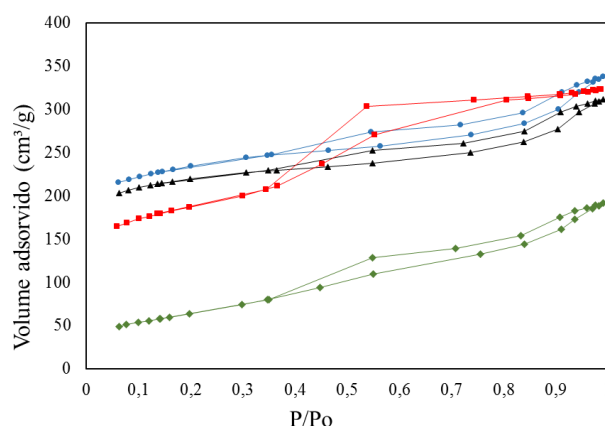
A presença da mesoporosidade pode ser avaliada através da análise de DRX de baixo ângulo. Na análise da amostra MLIZHY, a presença de um padrão de difração largo em torno de $2\theta = 0,5^\circ$ evidencia a presença de um material

mesoporoso organizado (FU *et al.* 2016). O mesmo formato do difratograma não pode ser observado para as amostras original e a MAZHY indicando que o material não tem estrutura regular repetitiva além da estrutura zeolítica (PUJARI *et al.* 2009).

3.2 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 apresentaram diferentes formatos para as amostras e são apresentadas na Figura 3.

Figura 3 – Isotermas de adsorção CBV720-HY (preto), MLIZHY (vermelho), MAZHY (azul) e MBZHY (verde).



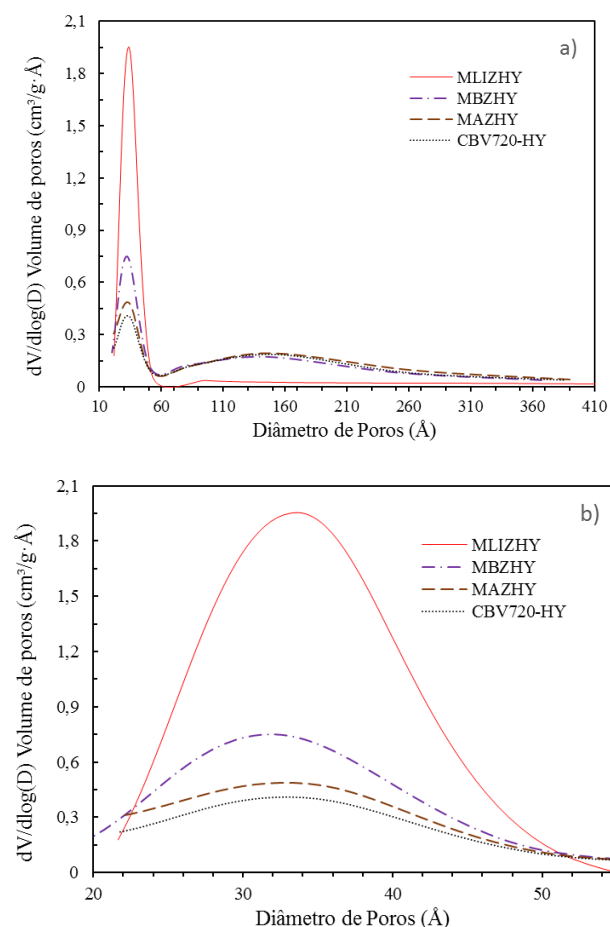
A amostra CBV720-HY apresentou uma isoterma que pode ser classificada como tipo I com uma histerese horizontal fechada em $P/P_0 = 0,4$. Xing *et al.* (2015) justificaram boa parte dessa mesoporosidade como lacunas possivelmente correspondendo aos espaços intergranulares da zeólita. A isoterma da amostra MAZHY exibiu um comportamento semelhante ao exibido pela zeólita original com um maior espaçamento entre a linha de base e a histerese com um ponto de inflexão começando a formar-se a $P/P_0 = 0,54$. Este aumento de largura indica principalmente um aumento na quantidade de microporos e, apesar da inflexão que indica a presença de mesoporos, a semelhança entre as isotermas obtidas para CBV720-HY e MAZHY mostrou que o tratamento com ácido aumentou de forma menos significativa o volume de mesoporos em comparação as demais metodologias. A isoterma obtida a partir da desaluminação foi classificada como uma transição entre do tipo I e do tipo IV. A isoterma da amostra de MLIZHY apresentou um menor volume de gás adsorvido até o intervalo $P/P_0 = 0,4$, indicando uma

perda significativa no volume de microporos desta zeólita. No entanto, observou-se uma maior inclinação no intervalo P/P_0 entre 0,4 e 0,8 com maior volume de gás adsorvido em comparação com o obtido para a zeólita comercial e também um ponto de inflexão bem definido em $P/P_0 = 0,55$. Estes resultados evidenciaram a formação de mesoporos bem executada para esta amostra (MLIZHY).

3.3 DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE POROS

A distribuição de tamanho de poros foi determinada para as zeólitas MAZHY, MBZHY, MLIZHY e CBV720-HY. Os resultados correspondentes estão apresentados na Figura 4.

Figura 4 – Distribuição de tamanho de poros pelo método BJH. a) região entre 0 e 400 Å; b) região entre 20 e 50 Å.



A zeólita comercial CBV720-HY exibiu dois picos de distribuição de tamanho de poros. O primeiro pico apresenta-se mais estreito e melhor distribuído, variando de 20 a 60 Å, seguido por uma saliência mais larga revelando poros de vários tamanhos e menos uniformemente distribuídos em uma região de mesoporos de 60 Å para próximo da região de macroporos em 400 Å (Figura 4-a). A curva da amostra desaluminizada e dessilicada são semelhantes à curva da zeólita original e evidencia um aumento na quantidade de mesoporos. No entanto, este aumento ocorreu de forma menos expressiva quando comparadas ao aumento registrado para o sólido tratado com líquido iônico. A amostra MLIZHY apresentou um pico estreito representativo da distribuição de tamanho de poros, com valores variando de 20 a 50 Å, correspondendo à região de mesoporos. A mesoporosidade foi significativamente aumentada quando ela foi introduzida através do uso do líquido iônico quando comparado aquelas da zeólita original e das zeólitas obtidas por ataques químicos. A Figura 4-a mostra que a via que emprega o líquido iônico foi a rota mais eficiente para se obter uma zeólita mesoporosa HY. Outro resultado importante é relativo à diferença na forma das curvas de distribuição do tamanho dos poros (Figura 4-b). No caso das amostras obtidas através de dessilicação e desaluminação, por se tratar de um ataque químico, a curva de distribuição dos tamanhos de poros tem um formato assimétrico que traduz a formação de mesoporos de maneira menos ordenada. Para a amostra MLIZHY, a curva apresentou uma forma simétrica indicando uma distribuição homogênea e relativamente mais estreita que as demais que corresponde a um tamanho médio de poro de aproximadamente 34 Å (Tabela 1). Estes resultados indicaram a formação de um sistema hierarquizado para esta amostra.

Os dados de área específica (BET), volume de micro e mesoporos e tamanho de poros estão listados na Tabela 1.

A área específica e o volume de mesoporos da amostra CVB720-HY (208 m²/g e 0,2293 m³/g, respectivamente) indicaram a existência de alguns mesoporos na zeólita original.

Tabela 1 - Área específica, volumes e tamanho de poros.

Amostra	S _{BET} (m ² /g)	Área micro ¹ (m ² /g)	Área meso ² (m ² /g)	Vol micro ¹ (cm ³ /g)	Vol meso ² (cm ³ /g)	Tamanho ² (Å)
CBV720-HY	747	507	208	0,2353	0,2293	44,02
MAZHY	796	521	254	0,2420	0,2654	41,80
MBZHY	231	5,43	311	0,0003	0,3033	39,02
MLIZHY	647	334	499	0,1525	0,4273	34,26

¹t-plot, ²BJH

O tratamento da desaluminação aumentou todas as áreas específicas, tanto na região microporosa como na parte mesoporosa. Embora o aumento da mesoporosidade não tenha sido muito significativo, a isoterma de adsorção passou a ser de tipo IV, enquanto era de tipo I para a zeólita de partida evidenciando a formação de uma nova mesoporosidade. O efeito da dessilicação com NaOH na estrutura da zeólita pode ser observada pela redução significativa da área específica e de volume microporoso corroborando o resultado de DRX que mostra que MBZHY é um material amorfo. A área específica (BET) diminuiu da zeólita original para a zeólita hierarquizada como esperado, devido à formação adicional de mesoporos na última. Para a amostra MLIZHY o volume de mesoporos praticamente dobrou em comparação com os valores da zeólita CBV720-HY e paralelamente os diâmetros de poros tem valores mais uniformemente distribuídos, o que indica que um material mais estruturado foi obtido. Os resultados evidenciaram a via que envolve líquidos iônicos como a mais promissora para a obtenção de mesoporosidade entre os procedimentos e condições investigadas neste artigo.

3.4 ESTERIFICAÇÃO

A Tabela 2 mostra as conversões obtidas para os diferentes ensaios de esterificações.

Na reação de esterificação de álcoois com ácido acético (Tabela 2) os resultados mostraram que, para o metanol, as maiores conversões foram obtidas para a reação usando as zeólitas CBV720-HY e MAZHY (36,25%). As medidas da área específica (Tabela 1) mostraram que houve uma redução de 100 m²/g na área total da amostra MLIZHY quando comparada com a zeólita de partida, ou seja, uma redução de aproximadamente 14%, enquanto a alteração na área total (S_{BET}) e na área de micro e mesoporos promovidos pelo tratamento ácido (MAZHY) foi notavelmente menor. Este valor sugere que a molécula reagente é muito pequena e acaba transitando livremente pelos poros das zeólitas, de modo que a maior área disponível resulta em conversões mais elevadas. A amostra hierarquizada com líquido iônico apresentou uma conversão significativamente menor que as demais, ou seja, aproximadamente 25%. A partir dos valores de conversão obtidos, os resultados mostraram que, além da área disponível para a reação, a acidez da zeólita também é importante para a reação de esterificação. Valores para a acidez da zeólita CBV720-HY e para sua amostra hierarquizada foram realizados em outro artigo (SACHSE *et al.* 2015), onde os autores concluíram que o processo de criação de mesoporosidade, apesar de facilitar a difusão de massa, resultou na perda de aproximadamente 30% de sua acidez devido à redução do número de sítios ácidos fortes da zeólita.

Tabela 2 - Desempenho catalítico da zeólita original, desaluminada e hierarquizada na reação de esterificação.

Amostra	%Conv.			
	Metanol	Etanol	Isopropílico	Isobutílico
CBV720-HY	36,25	7,56	0,00	0,00
MAZHY	36,25	18,49	2,11	0,00
MLIZHY	25,00	25,21	8,42	1,92
MCM-41	-	0,00	-	-

Para a reação de esterificação com o álcool etílico, a maior conversão entre as amostras estudadas foi obtida para a amostra mesoporosa sintetizada com o líquido iônico (i.e., MLIZHY). O valor obtido foi próximo à conversão do metanol, mostrando que os tamanhos das moléculas de etanol ainda conseguem se difundir satisfatoriamente através de seus mesoporos. Para a amostra CBV720-HY houve uma grande redução da conversão mostrando que a difusão de massa foi agora prejudicada pela ausência de mesoporosidade da zeólita. Uma diminuição na conversão quando MAZHY foi empregada também foi observada de forma menos intensa quando comparada com a obtida com a zeólita original, um efeito explicado pela presença de mesoporos.

Para verificar a importância da acidez dos materiais nas propriedades catalíticas dos materiais na reação de esterificação dos álcoois, uma reação foi conduzida com o sólido MCM-41, sólido mesoporoso e sem sítios ácidos. A comparação dos resultados de conversão dos diversos álcoois (Tabela 2) evidencia a importância da acidez dos materiais para a reação de esterificação, pois para a reação conduzida com o catalisador MCM-41, não houve conversão de ácido acético. Desta forma, os resultados apontaram para a mesoporosidade como sendo decisiva para melhorar o desempenho dos catalisadores.

Observou-se uma redução na conversão para todas as amostras para os ensaios com álcool isopropílico quando comparado com os resultados obtidos nas reações com metanol e etanol. Não foi obtida nenhuma conversão para a zeólita comercial CBV720-HY e a amostra obtida através da desaluminação MAZHY mostrou apenas 2% de conversão de ácido acético. Este ensaio de esterificação demonstrou que a microporosidade das amostras limita significativamente a transferência de massa e assim impede significativamente a reação. A conversão de 8,4% obtida com a zeólita sintetizada com líquido iônico apontou para uma melhor difusão de reagentes e produtos através de seus mesoporos. Foi assim mostrado que a molécula de álcool isobutílico é grande demais para poder ser utilizada como reagente em catálise heterogênea que empregam a zeólita Y para reação de esterificação. Apenas uma baixa conversão pode ser observada com a amostra

MLIZHY, explicitando novamente o efeito da mesoporosidade sobre a atividade catalítica da reação. Sabe-se que a acidez da zeólita está associada proporcionalmente ao seu teor de alumínio. Conforme discutido no decorrer do artigo, a desaluminação criou mesoporos ao remover os átomos de alumínio, o que, por sua vez, diminuiu sua acidez. A síntese com líquidos iônicos também reduziu a acidez da amostra. A amostra de MCM-41 mostrou que a esterificação requer o caráter ácido da zeólita para que a conversão em acetatos possa ocorrer. No entanto, os resultados mostraram que o efeito da mesoporosidade é predominante na taxa de reação em comparação com a sua acidez, sendo mais evidente, na medida em que há um aumento no tamanho das moléculas dos álcoois. Em geral, a amostra MLIZHY apresentou o melhor desempenho quando comparada às demais amostras, exceto no caso da conversão de um álcool de pequeno tamanho, como é o caso do metanol.

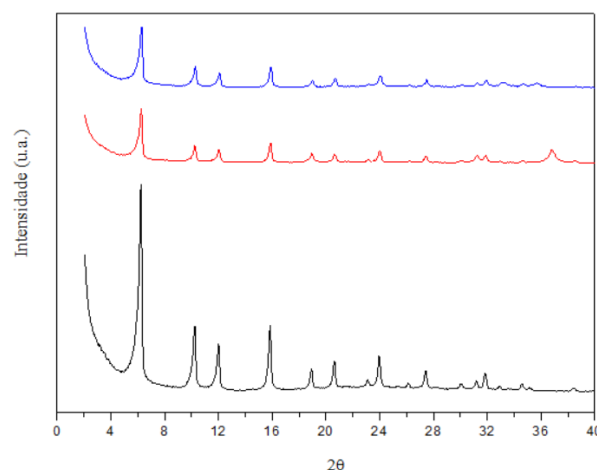
3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

A zeólita hierarquizada foi impregnada com ferro e cobalto por ter apresentado um melhor desempenho na atividade catalítica avaliada na reação de esterificação.

3.5.1 Difração de raio-X

A Figura 5 demonstra os DRXs em alto ângulo para as amostras Co/MLIZHY e Fe/MLIZHY sendo comparadas a zeólita hierarquizada.

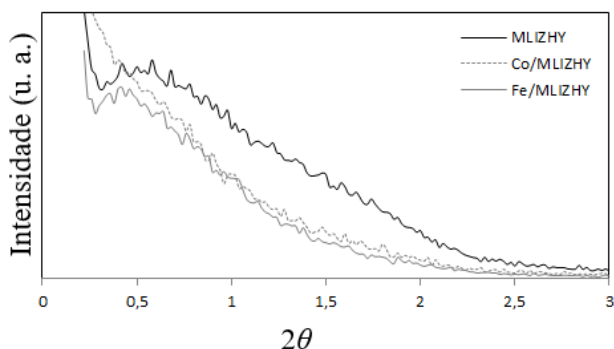
Figura 5 – Alto ângulo de DRX, de baixo para cima, MLIZHY (preto), Co/MLIZHY (vermelho) e Fe/MLIZHY (azul).



Os principais picos da zeólita MLIZHY ($2\theta \approx 6^\circ, 10^\circ, 12^\circ, 16^\circ, 19^\circ, 21^\circ, 24^\circ, 27^\circ, 30^\circ, 31^\circ, 32^\circ, 33^\circ, 34^\circ$ e 35°) estão presentes nas amostras contendo os metais ativos. Yue e Zhou (2007) padronizaram os DRX para os dois óxidos (Fe_2O_3 e Co_3O_4) e mostraram que seus principais picos inferiores a $2\theta \approx 40^\circ$ estão próximos dos valores de $24^\circ, 33^\circ$ e $35,5^\circ$ para o óxido de ferro, e $19^\circ, 31^\circ, 36^\circ$ e 38° para o óxido de cobalto. Os óxidos podem ser observados pelo aumento da amplitude dos picos em $2\theta \approx 24^\circ$ e 33° , para a amostra Fe/MLIZHY, e o acréscimo na intensidade em $2\theta \approx 19^\circ$ e 31° para Co/MLIZHY em relação a MLIZHY. Os picos em $2\theta \approx 35,5^\circ$ para Fe/MLIZHY e o pico em $2\theta \approx 36^\circ$ e 38° para Co/MLIZHY, que não são observados na MLIZHY, confirmaram a presença dos óxidos na amostra.

Os difratogramas de raios-X em baixos ângulos foram realizados com o intuito de verificar a presença de mesoporos e sua organização nas amostras impregnadas em comparação com a MLIZHY.

Figura 6 - Baixo ângulo de DRX para MLIZHY (preto), Co/MLIZHY (pontilhado) e Fe/MLIZHY (cinza).



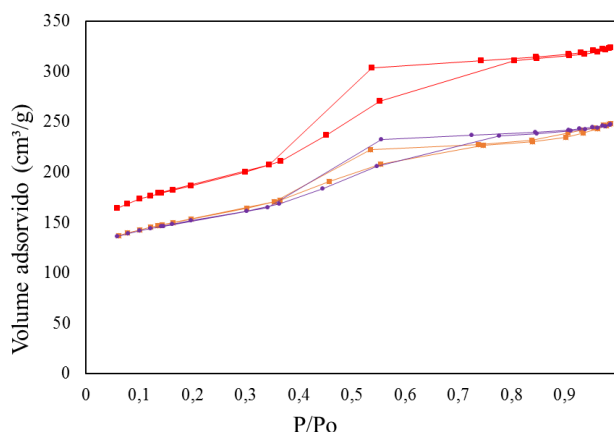
A organização dos mesoporos foi conservada para a amostra impregnada com ferro. O mesmo formato do difratograma não pode ser observado para a amostra Co/MLIZHY, indicando a perda de organização da mesoporosidade.

3.5.2 Isotermas de adsorção

As isotermas das amostras impregnadas com ferro (Fe/MLIZHY) e cobalto (Co/MLIZHY) foram comparadas à isoterma da zeólita hierarquizada de

origem (MLIZHY) na Figura 7. Todas as isotermas foram classificadas como do tipo IV.

Figura 7 – Isotermas de adsorção MLIZHY (vermelho), Co/MLIZHY (roxo) e Fe/MLIZHY (laranja).

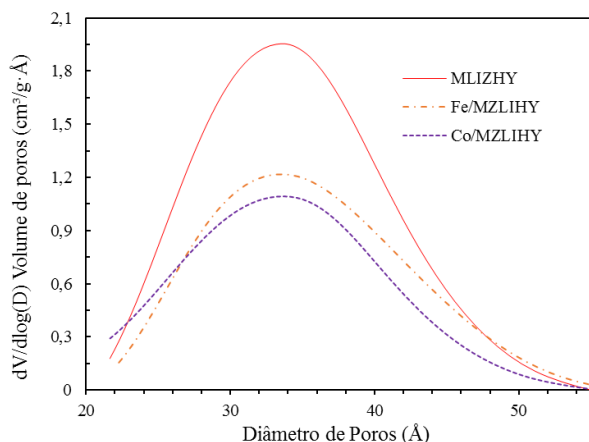


As isotermas das amostras impregnadas tiveram um comportamento similar à isoterma da zeólita hierarquizada, porém com um volume inferior. Esse comportamento pode ser explicado devido à análise de adsorção e dessorção de N_2 levar em conta a massa do material poroso. Por se tratar de um catalisador contendo 20 wt. %, a massa de zeólita nas amostras Fe/MLIZHY e Co/MLIZHY está reduzida em 20% comparada à amostra sem óxidos metálicos impregnados (MLIZHY), possuindo, portanto, um menor volume de gás adsorvido nas amostras impregnadas.

3.5.3 Distribuição de tamanho de poros

A distribuição de tamanho de poros foi determinada para as amostras, MLIZHY, Co/MLIZHY e Fe/MLIZHY, onde foram confrontados com a zeólita original CBV720-HY. Os resultados correspondentes estão apresentados na Figura 8.

Figura 8 – Distribuição de tamanho de poros pelo método BJH na região entre 20 e 50 Å.

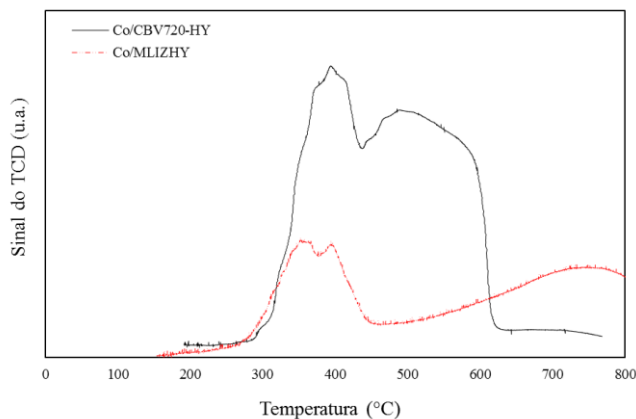


A distribuição de tamanho de poros foi conservada para as amostras impregnadas. O que se observou foi uma redução no volume de poros, justificado novamente pela perda de massa em função da relação metal/catalisador. A perda de organização de poros da amostra contendo cobalto (Co/MLIZHY) pode ser observada na distribuição de tamanho de poros pelo formato assimétrico de sua curva ratificando o resultado obtido por DRX em baixos ângulos para a amostra.

3.5.4 Redução à temperatura programada

As análises de redução à temperatura programada foram realizadas para a zeólita hierárquica impregnada com ferro ou cobalto (Fe/MLIZHY e Co/MLIZHY) e comparadas com a zeólita comercial impregnada pelo mesmo processo (Fe/CBV720-HY e Co/CBV720-HY). As curvas de redução das amostras Co/MLIZHY e Co/CBV720-HY são mostradas na Figura 9.

Figura 9 – TPR-H₂ para as amostras Co/MLIZHY e Co/CBV720-HY.



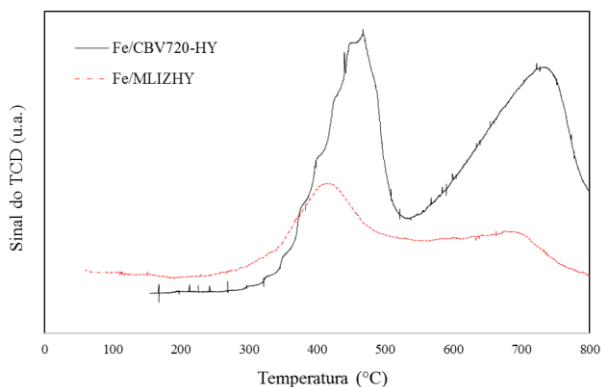
A zeólita hierárquica contendo cobalto apresentou duas etapas referentes à redução Co_3O_4 a Co^0 , com picos na temperatura de 360°C e em 400°C. O primeiro pico de redução é referente à redução de Co_3O_4 em CoO e, o segundo, refere-se à redução à cobalto metálico. Esse comportamento em temperaturas até 450°C é similar à redução do óxido de cobalto puro investigado por Silva (2004). Já a amostra Co/CBV720-HY apresentou dois picos de redução, sendo um com máximo na temperatura de aproximadamente 400°C e, outro, com ponto máximo em 500°C. Nakanishi *et al.* (2017) justificaram que os picos de redução em altas temperaturas estariam associados à redução de aluminatos ou silicatos de cobalto que são formados quando Co_3O_4 ou CoO altamente dispersos reagem com o suporte, que nesse caso é a zeólita, possuindo também uma alta interação com o suporte dificultando a sua redução. Desta maneira, as menores intensidades dos picos em temperaturas moderadas somadas à existência de um pico largo em temperaturas maiores observada para a amostra Co/MLIZHY, com máximo em temperatura de aproximadamente 750°C, sugeriram que a criação da mesoporosidade e mudança na estrutura, embora tenha favorecido a redução dos óxidos de cobalto, pode ocasionar a formação de maior quantidade de óxidos mistos com os aluminatos e silicatos presentes na estrutura da zeólita. Assim, a perda de organização da zeólita mesoporosa contendo cobalto pode ser justificada pela formação desses óxidos mistos.

Para a amostra Co/CBV720-HY, o perfil obtido sugeriu que, em função dos poros menores (microporos), porém com uma estrutura melhor

ordenada, esta amostra formou predominantemente óxidos de cobalto que se encontram melhor dispersos em função dos poros de menor tamanho e, portanto, sendo mais difícil de serem reduzidos à sua fase metálica (Co^0). Liu *et al.* (2016) também destacaram que microporos das zeólitas impregnadas com os metais ativos na superfície do suporte dificultaram a difusão dos átomos de hidrogênio, aumentando significativamente a amplitude da análise.

A Figura 10 mostra as curvas da análise de redução à temperatura programada para as amostras Fe/MLIZHY e Fe/CBV720-HY.

Figura 10 – TPR- H_2 para as amostras Fe/MLIZHY e Fe/CBV720-HY.



A amostra Fe/CBV720-HY apresentou pelo menos dois picos de redução. O primeiro pico apresentou máximo em 450°C e pode ser atribuído à redução de Fe_2O_3 para Fe_3O_4 . O segundo pico (ou sobreposição de picos) é atribuído à redução $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}^0$ com máximo na temperatura de aproximadamente 750°C. Os mesmos picos foram observados para o óxido de ferro puro utilizadas por Silva (2004), porém estão deslocados para maiores temperaturas. Como discutido anteriormente, um deslocamento para maiores temperaturas de redução são consequências de uma maior dispersão dos óxidos metálicos, esperado para a amostra Fe/CBV720-HY em função dos menores poros desta amostra em comparação à mesoporosa. A zeólita hierarquizada Fe/MLIZHY apresentou comportamento similar com dois picos de redução, porém com intensidades mais fracas e deslocados para temperaturas menores. O primeiro pico centrado em temperaturas de aproximadamente 420°C e, o segundo, centrado em aproximadamente 680°C. Por limitações do equipamento, não foi

possível conduzir o ensaio para temperaturas superiores a 800°C para verificar se o pico largo em altas temperaturas observado para o catalisador Co/MLIZHY também ocorreria para Fe/MLIZHY. Entretanto, os resultados de TPR- H_2 mostraram comportamentos similares em termos do efeito da mesoporosidade sobre o perfil de redução para ambos os catalisadores impregnados, ou seja, um deslocamento dos picos de redução para temperaturas menores.

De forma semelhante ao observado na análise do desempenho catalítico das zeólitas na reação de esterificação (Tabela 2), a manutenção de propriedades da zeólita hierárquica MLIZHY após a impregnação dos nitratos de ferro e cobalto deverá influenciar o desempenho catalítico dos catalisadores Co/MLIZHY e Fe/MLIZHY quando aplicados a processos como a Síntese de Fischer-Tropsch.

4 CONCLUSÃO

O presente trabalho explorou diferentes rotas para a criação de mesoporosidade em zeólitas do tipo Y. A dessilicação é um tratamento tradicional muito difundido na literatura, porém para o tipo de zeólita empregada nesse estudo, a zeólita CBV720-HY, esse tratamento não apresentou um bom desempenho devido a sua relação Si/Al. A análise de DRX confirmou a falta de cristalinidade da MBZHY. A metodologia de síntese de zeólita hierárquica com líquido iônico se mostrou eficiente para a formação de mesoporos com distribuição de tamanho de poros de forma homogênea. O tratamento com ácido oxálico não danificou a estrutura cristalina da zeólita constituindo um terceiro método de mesoporosidade a ser ainda avaliado.

A importância da acidez da zeólita foi evidenciada nas reações de esterificação, mas o fator determinante na atividade catalítica foi a difusão de massa que foi facilitada pela presença de mesoporosidade. Os resultados mostraram que a presença de mesoporos influenciou positivamente o desempenho das zeólitas Y na reação do modelo de esterificação, principalmente para o método empregando líquidos iônicos, mostrando-se um excelente mecanismo a ser aplicado para facilitar o transporte de massa nos poros de materiais zeolíticos.

As caracterizações dos catalisadores mostraram que o processo de impregnação/calцинаção não afetou as propriedades texturais da zeólita hierarquizada, possibilitando o uso em processos catalíticos, como por exemplo, a síntese de Fischer-Tropsch.

5 REFERÊNCIAS

- AHMADPOUR, J.; TAGHIZADEH, M. Selective production of propylene from methanol over high-silica mesoporous ZSM-5 zeolites treated with NaOH and NaOH/tetrapropylammonium hydroxide. **Comptes Rendus Chimie**, v. 18, n. 8, p. 834–847, 2015.
- AHMED, M. H. M. et al. Effect of multi-step desilication and dealumination treatments on the performance of hierarchical EU-1 zeolite for converting methanol to olefins. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 241, p. 79–88, 2016.
- BHATELIA, T. et al. Chain length dependent olefin re-adsorption model for Fischer–Tropsch synthesis over Co-Al₂O₃ catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 125, p. 277–289, 2014.
- BONILLA, A.; BAUDOUIN, D.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Desilication of ferrierite zeolite for porosity generation and improved effectiveness in polyethylene pyrolysis. **Journal of Catalysis**, v. 265, n. 2, p. 170–180, 2009.
- BRECK, D. W. **Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use**. Wiley, 1974.
- CHENG, K. **Novel Fischer-Tropsch Catalysts Based on Mesoporous Zeolites and Carbon Materials for the Production of Gasoline-range Hydrocarbons and Lower Olefins**. PhD candidate: Mr Kang Cheng. 2015. 192 p. Tese de Doutorado em Química. Unidade de Catálise e Química do Sólido - Université Lille1 - Sciences et Technologies. Lille-França, 2015.
- EGEBLAD, K. et al. Templating Mesoporous Zeolites †. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 3, p. 946–960, fev. 2008.
- FU, X. et al. One-step synthesis of hierarchical aluminosilicates using alkoxy-functionalized ionic liquid as a novel template. **New J. Chem.**, 2016.
- KARGE, H. G. Coke formation on zeolites. In: **Studies in Surface Science and Catalysis**. v. 137p. 707–746. 2001.
- LIU, J. et al. Cobalt nanoparticles imbedded into zeolite crystals: A tailor-made catalyst for one-step synthesis of gasoline from syngas. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 47, p. 21965–21978, 2016.
- NAKANISHI, M. et al. Effects of preparation method on the properties of cobalt supported β -zeolite catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. **Catalysis Today**, p. 1–9, 2017.
- PUJARI, A. A. et al. The use of acidic task-specific ionic liquids in the formation of high surface area mesoporous silica. **New Journal of Chemistry**, v. 33, n. 10, p. 1997, 2009.
- SACHSE, A. et al. Mesoporous Y zeolite through ionic liquid based surfactant templating. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 217, p. 81–86, 2015.
- SILVA, A. O. S. DA. **Síntese e Caracterização de Catalisadores de Ferro e Cobalto Suportados nas Zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 para a Conversão de Gás de Síntese em Hidrocarbonetos**. 2004. 229 p. Tese de Doutorado em Engenharia Química. Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal-RN, 2004.
- SONG, S. et al. Meso-Zr-Al-beta zeolite as a robust catalyst for cascade reactions in biomass valorization. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 205, p. 393–403, 2017.
- VISHWANATHAN, V. et al. Vapour phase dehydration of crude methanol to dimethyl ether over Na-modified H-ZSM-5 catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 276, n. 1, p. 251–255, 2004.
- XING, C. et al. Hierarchical zeolite Y supported cobalt bifunctional catalyst for facilely tuning the product distribution of Fischer–Tropsch synthesis. **Fuel**, v. 148, p. 48–57, 2015.
- YUE, W.; ZHOU, W. Porous crystals of cubic metal oxides templated by cage-containing mesoporous silica. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, n. 47, p. 4947, 2007.
- ZHANG, Q. et al. Fischer-Tropsch Catalysts for the Production of Hydrocarbon Fuels with High Selectivity. **ChemSusChem**, v. 7, n. 5, p. 1251–1264, maio 2014.