



Universidade de Brasília
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Modificação de Zeólita *BEA para desidratação de etanol em dietil éter.

Deborah da Silva Valadares

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

Coorientador: Prof. Dr. Gesley Alex Veloso Martins

Dissertação de Mestrado

Brasília

Fevereiro de 2020

Deborah da Silva Valadares

Modificação de Zeólita *BEA para
desidratação de etanol em dietil éter.

Dissertação apresentada ao Instituto
de Química da Universidade de Bra-
sília como requisito parcial para a
obtenção do título de Mestre em
Química.

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

Coorientador: Prof. Dr. Gesley
Alex Veloso Martins

Brasília

2020

FOLHA DE APROVAÇÃO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação do (a) aluno (a) **Deborah da Silva Valadares**, matrícula nº **18/0071858**, intitulada ***“Modificação de zeólita *BEA para desidratação de etanol em dietil éter”***, apresentada no (a) Auditório Azul do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 17 de fevereiro de 2020.

Prof.^a Dra. Sílvia Cláudia Loureiro Dias
Presidente de Banca

Prof. Dr. Marcello Moreira Santos
Membro Titular

Prof. Dr. João Batista Lopes Martins
Membro Titular IQ/UnB

Prof.^a Dra. Claudia Cristina Gatto
Membro Suplente

Em 17 de fevereiro de 2020.

"[...] onde quer que haja mulheres e homens há sempre o que fazer, há sempre o que ensinar, há sempre o que aprender."

- Paulo Freire

Agradecimentos

Aos meus pais, João e Ana Paula, por sempre me apoiarem nos estudos, me ajudarem nos momentos de dificuldade e que sempre se esforçaram para me fazer feliz.

À minha irmã, Denise, por ser minha grande amiga e sempre me ensinar a ser uma pessoa melhor.

Às minhas irmãs *pets*, Meg e Bonie, por me proporcionarem momentos de muita diversão e me ajudarem a lidar com os problemas de uma forma mais tranquila.

Ao meu marido, Moises, por me incentivar nos estudos e a seguir carreira acadêmica, por me fazer feliz todos os dias e me tratar com tanto amor e carinho. Você é o amor da minha vida.

Aos professores Sílvia e Zeca, por sempre serem solícitos com minhas dúvidas, por sempre acreditarem na minha capacidade, por serem pessoas tão amáveis e que me fazem perceber o quanto a Ciência tem pesquisadores fantásticos fazendo parte dela.

Às minhas amigas, Lorena e Daiana, por serem mulheres incríveis, inteligentes e que sempre me amaram como sou todos esses anos.

Aos amigos do LabCat, que me fazem querer todos os dias ir ao laboratório e fazer pesquisa. Compartilhar vários momentos de alegria e desespero ao lado de vocês é muito gratificante.

Aos professores João, Marcello e Cláudia, que gentilmente aceitaram participar da banca para me ajudarem a produzir um bom trabalho.

E à todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a elaboração deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Lista de Figuras

1.1	Esquema da formação de uma zeólita	6
1.2	Sítios ácidos de Brönsted e Lewis da rede zeolítica	8
1.3	Sítios ácidos na superfície da sílica sólida	8
1.4	Ilustração do polimorfo A da zeólita *BEA	10
1.5	Representação da desaluminização e incorporação de metal à rede zeolítica	13
1.6	Estruturas cristalinas do Nb ₂ O ₅	15
1.7	Nb ⁺⁵ tetracoordenado ligado à rede zeolítica.	16
1.8	Mecanismo de reação: desidratação do etanol a etileno	17
1.9	Mecanismos de reação: desidratação do etanol a DEE	19
1.10	Modificação da zeólita *BEA e a influência dos parâmetros reacionais nas reações de desidratação	20
2.1	Esquema de modificação e impregnação aquosa da zeólita *BEA	23
2.2	Esquema do calorímetro utilizado nas titulações calorimétricas.	28
3.1	Espectroscopia de infravermelho dos catalisadores	30
3.2	Padrões de DRX dos catalisadores	32
3.3	Distribuição de áreas nos catalisadores	33
3.4	Espectro de RMN de ²⁷ Al dos catalisadores	36
3.5	Distribuição dos ambientes de alumínio dos catalisadores	36
3.6	Espectro de RMN de ²⁹ Si dos catalisadores	37
3.7	Espécies de Si que podem ser identificadas por MAS-RMN de ²⁹ Si	38
3.8	Curva calorimétrica da interação entre os catalisadores e piridina em cicloexano.	41
3.9	Conversão do etanol no leito catalítico - Pulso 1 e 50	43
3.10	Seletividade para dietil éter, etileno e outros produtos no pulso 1	45
3.11	Seletividade para dietil éter, etileno e outros produtos no pulso 50	45
A.1	Padrão de etanol - 230 °C	58

A.2	Padrão de etanol - 250 °C	58
A.3	Padrão de etanol - 300 °C	58
A.4	HBEA, 230 °C, Pulso 1	59
A.5	BD70, 230 °C, Pulso 1	59
A.6	10%Nb-BD70, 230 °C, Pulso 1	59
A.7	18%Nb-BD70, 230 °C, Pulso 1	60
A.8	25%Nb-BD70, 230 °C, Pulso 1	60
A.9	HBEA, 230 °C, Pulso 50	60
A.10	BD70, 230 °C, Pulso 50	61
A.11	10%Nb-BD70, 230 °C, Pulso 50	61
A.12	18%Nb-BD70, 230 °C, Pulso 50	61
A.13	25%Nb-BD70, 230 °C, Pulso 1	62
A.14	HBEA, 250 °C, Pulso 1	62
A.15	BD70, 250 °C, Pulso 1	62
A.16	10%Nb-BD70, 250 °C, Pulso 1	63
A.17	18%Nb-BD70, 250 °C, Pulso 1	63
A.18	25%Nb-BD70, 250 °C, Pulso 1	63
A.19	HBEA, 250 °C, Pulso 50	64
A.20	BD70, 250 °C, Pulso 50	64
A.21	10%Nb-BD70, 250 °C, Pulso 50	64
A.22	18%Nb-BD70, 250 °C, Pulso 50	65
A.23	25%Nb-BD70, 250 °C, Pulso 50	65
A.24	HBEA, 300 °C, Pulso 1	65
A.25	BD70, 300 °C, Pulso 1	66
A.26	10%Nb-BD70, 300 °C, Pulso 1	66
A.27	18%Nb-BD70, 300 °C, Pulso 1	66
A.28	25%Nb-BD70, 300 °C, Pulso 1	67
A.29	HBEA, 300 °C, Pulso 50	67
A.30	BD70, 300 °C, Pulso 50	67
A.31	10%Nb-BD70, 300 °C, Pulso 50	68
A.32	18%Nb-BD70, 300 °C, Pulso 50	68
A.33	25%Nb-BD70, 300 °C, Pulso 50	68

B.1	Isotermas de adsorção e dessorção - HBEA	69
B.2	Isotermas de adsorção e dessorção - BD70	70
B.3	Isotermas de adsorção e dessorção - 10%Nb-BD70	70
B.4	Isotermas de adsorção e dessorção - 18%Nb-BD70	71
B.5	Isotermas de adsorção e dessorção - 25%Nb-BD70	71
C.1	RMN-MAS deconvoluido - ^{29}Si - HBEA	72
C.2	RMN-MAS deconvoluido - ^{29}Si - BD70	72
C.3	RMN-MAS deconvoluido - ^{29}Si - 10%Nb-BD70	73
C.4	RMN-MAS deconvoluido - ^{29}Si - 18%Nb-BD70	73
C.5	RMN-MAS deconvoluido - ^{29}Si - 25%Nb-BD70	74
D.1	FT-IR - HBEA	75
D.2	FT-IR - BD70	75
D.3	FT-IR - 10%Nb-BD70	76
D.4	FT-IR - 18%Nb-BD70	76
D.5	FT-IR - 25%Nb-BD70	77
E.1	FT-IR deconvoluido - HBEA + py adsorvida	78
E.2	FT-IR deconvoluido - BD70 + py adsorvida	79
E.3	FT-IR deconvoluido - 10%Nb-BD70 + py adsorvida	79
E.4	FT-IR deconvoluido - 18%Nb-BD70 + py adsorvida	80
E.5	FT-IR deconvoluido - 25%Nb-BD70 + py adsorvida	80
F.1	TG/DTG - HBEA	81
F.2	TG/DTG - HBEA + py adsorvida	81
F.3	TG/DTG - BD70	82
F.4	TG/DTG - BD70 + py adsorvida	82
F.5	TG/DTG - 10%Nb-BD70	82
F.6	TG/DTG - 10%Nb-BD70 + py adsorvida	83
F.7	TG/DTG - 18%Nb-BD70	83
F.8	TG/DTG - 18%Nb-BD70 + py adsorvida	83
F.9	TG/DTG - 25%Nb-BD70	84
F.10	TG/DTG - 25%Nb-BD70 + py adsorvida	84

Lista de Tabelas

1.1	Classificação do tamanho de poro da zeólita	7
1.2	Obtenção das espécies polimórficas do Nb ₂ O ₅	14
3.1	Principais frequências identificadas no FT-IR dos catalisadores	31
3.2	Propriedades texturais dos catalisadores zeolíticos	33
3.3	Teor de cristalinidade dos catalisadores	34
3.4	Sinais observados na análise da MAS-RMN de ²⁹ Si dos catalisadores	38
3.5	Sinais obtidos no FT-IR dos catalisadores com adsorção gasosa de piridina	39
3.6	Número total de sítios ácidos nos catalisadores obtidos pela análise termo- gravimétrica (TG)	40
3.7	Parâmetros termodinâmicos obtidos por meio da calorimetria com adsorção de piridina nos catalisadores.	42
3.8	Percentual de carbono formado após reações de desidratação	47

Lista de Abreviaturas

<i>ASAP</i>	Do inglês, <i>Accelerated surface and porosimetry system</i> (sistema de porosimetria e superfície acelerada)
<i>BET</i>	Brunauer, Emmet e Teller
<i>BJH</i>	Barret, Joymer e Halenda
* <i>BEA</i>	Zeólita BETA
<i>CG</i>	Cromatografia gasosa
<i>CHN</i>	Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio
<i>DEE</i>	Dietil éter
D_{hkl}	Tamanho médio dos cristálitos
<i>DRX</i>	Difração de raios X
<i>EFAL</i>	Do inglês, <i>extra framework aluminium</i> (espécie de alumínio fora da rede)
<i>FER</i>	Zeólita Ferrerita
<i>FID</i>	Do inglês, <i>flame-ionization detection</i> (detecção da chama ionizante)
<i>FT – IR</i>	Do inglês, <i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i> (espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier)
<i>GLP</i>	Gás liquefeito de petróleo
<i>IUPAC</i>	União Internacional de Química Pura e Aplicada
<i>IZA</i>	Do inglês, <i>International Zeolite Association</i> (Associação Internacional de Zeólitas)

<i>KHz</i>	Kilohertz
<i>MHz</i>	Megahertz
<i>MOR</i>	Zeólita Mordenita
<i>P_γ</i>	Piridina
<i>RMN – MAS</i>	Ressonância magnética nuclear no estado sólido com rotação no ângulo mágico
<i>SAB</i>	Sítio ácido de Brønsted
<i>SAL</i>	Sítio ácido de Lewis
<i>SSU</i>	Do inglês, <i>Structural Subunits</i> (subunidades de construção)
<i>TG/DTG</i>	Termogravimetria/Derivada da termogravimetria
<i>TMS</i>	Tetrametilsilano
<i>WHSV</i>	Do inglês, <i>weight hourly space velocity</i> (velocidade espacial de massa por hora)
λ	Comprimento de onda
μs	Microsegundo

Sumário

Resumo	1
Abstract	3
Introdução e Objetivos	4
Objetivos específicos	5
1 Revisão da Literatura	6
1.1 Zeólitas	6
1.1.1 Zeólita *BEA	9
1.2 Modificações em Zeólitas	11
1.2.1 Desaluminização por troca	11
1.2.2 Incorporação de metais de transição em materiais zeolíticos	12
1.3 Nióbio	13
1.3.1 Pentóxido de Nióbio (Nb_2O_5)	14
1.4 Desidratação de álcoois	16
1.4.1 Desidratação catalítica do etanol a etileno	16
1.4.2 Desidratação catalítica do etanol a DEE	18
2 Materiais e Metodologia	22
2.1 Principais reagentes utilizados	22
2.2 Preparo dos catalisadores	22
2.2.1 Modificações na zeólita *BEA	22
2.3 Caracterização dos catalisadores	24
2.3.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)	25
2.3.2 Difração de Raios X (DRX)	25
2.3.3 Análises texturais e avaliação da cristalinidade	26
2.3.4 Ressonância magnética nuclear (RMN) no estado sólido com rotação no ângulo mágico (MAS) de ^{27}Al e de ^{29}Si	26
2.4 Investigação da acidez dos catalisadores	27
2.4.1 Adsorção gasosa de piridina (py)	27
2.4.2 Titulação Calorimétrica	28
2.5 Testes catalíticos	29
2.5.1 Conversão catalítica do etanol medida por cromatografia gasosa (CG)	29
2.5.2 Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN)	29
3 Resultados e Discussão	30
3.1 Caracterização dos catalisadores	30
3.1.1 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)	30
3.1.2 Difração de raios X (DRX)	32
3.1.3 Análises texturais e teor de cristalinidade	33
3.1.4 Ressonância magnética nuclear (RMN) no estado sólido com rotação no ângulo mágico (MAS) de ^{27}Al e ^{29}Si	35
3.2 Caracterização ácida dos catalisadores após adsorção gasosa de piridina (py)	39
3.2.1 Titulação Calorimétrica	41

3.3	Reações de desidratação catalítica e análise elementar	42
3.3.1	Conversão catalítica do etanol medida por cromatografia gasosa (CG) . .	43
3.3.2	Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN)	47
	Referências Bibliográficas	50
	Apêndice A Reações de Desidratação	58
	Apêndice B Isotermas dos catalisadores	69
	Apêndice C Espectros deconvoluídos - ²⁹Si RMN-MAS	72
	Apêndice D Espectros de FT-IR	75
	Apêndice E Espectros deconvoluídos - FT-IR - Catalisadores com py gasosa adsorvida	78
	Apêndice F Análises Termogravimétricas (TG/DTG)	81
	Apêndice G Código Fonte - Deconvolução	85

Resumo

O desenvolvimento de catalisadores heterogêneos que possuam alta aplicabilidade e possibilitem a produção de materiais com alto valor agregado é de grande interesse na pesquisa. A zeólita *BEA é amplamente utilizada para esta finalidade devido sua alta área superficial, alta resistência térmica e número de sítios ácidos ativos, sendo escolhida como suporte de metais de transição que possuem baixa área superficial e sítios catalíticos ativos. O nióbio participa cataliticamente em diversas aplicações, como na conversão da glicose em 5-(hidroximetil)furfural e na desidratação de álcoois. O presente trabalho consistiu na desaluminização com hexafluorssilicato de amônio seguida da impregnação aquosa de diferentes percentuais (10, 18 e 25% m/m) do pentóxido de nióbio na zeólita *BEA, com vistas a desidratação catalítica do etanol a dietil éter de forma altamente seletiva. As reações foram avaliadas, do pulso 1 ao 50, em um microrreator de pulso acoplado a um cromatógrafo gasoso com detector de ionização por chama, sob baixas condições de velocidade espacial de massa por hora (57 h^{-1}) e diferentes temperaturas (230, 250 e 300 °C). As caracterizações dos catalisadores mostraram que tanto a desaluminização quanto a impregnação com nióbio foram essenciais para que a reação acontecesse de maneira seletiva e não alterou significativamente a cristalinidade do suporte zeolítico. Os catalisadores preparados foram seletivos para produtos: com o catalisador HBEA, a seletividade para etileno foi superior a 95% em 300 °C; com o catalisador 18%Nb-BD70, a seletividade para dietil éter foi superior a 95% em 230 °C, ambas após 50 pulsos de etanol.

Palavras-chave: zeólita *BEA, desaluminização, pentóxido de nióbio, desidratação de etanol, dietil éter.

Abstract

The development of heterogeneous catalysts that have high application and enable the production of materials with high added value is of great interest in the research. The *BEA zeolite is widely used for this purpose due to its high surface area, high thermal resistance and active acid sites number, being chosen as support of transition metals that have a low surface area and active catalytic sites. Niobium participates catalytically in several applications, such as converting glucose into 5-(hydroxymethyl)furfural and alcohol dehydration. The present work consisted of dealumination with ammonium hexafluorosilicate (HFSA) followed by the aqueous impregnation of niobium pentoxide in different percentages (10, 18 and 25% w/w) in *BEA zeolite, seeking to catalytically dehydrate ethanol to diethyl ether in a high conversion and selectivity. The reactions were evaluated, from pulse 1 to 50, in a pulse micro-reactor coupled to a gas chromatograph with flame ionization detector, under low weight hourly space velocity conditions (57 h^{-1}) and different temperatures (230, 250 and 300 °C). The characterization of the catalysts showed that both dealuminated and niobium aqueous impregnation were essential for the reaction to happen selectively and didn't significantly alter the crystallinity zeolitic support. The prepared catalysts were selective for 2 products: with the HBEA catalyst, the ethylene selectivity was greater than 95% at 300 °C; with the catalyst 18%Nb-BD70, selectivity for diethyl ether was greater than 95% at 230 °C, both after 50 ethanol pulses.

Keywords: *BEA zeolite, dealumination, niobium pentoxide, ethanol dehydration, diethyl ether.

Introdução

As zeólitas são materiais que possuem uma estrutura tridimensional formada principalmente pelo compartilhamento entre tetraedros de Si e Al, o que resulta na formação de carga negativa compensada por uma espécie catiônica, como o íon H^+ . Elas são formadas por canais e cavidades que podem direcionar sua aplicabilidade na catálise heterogênea.¹

Estudos realizados com zeólitas indicaram que modificações realizadas em sua estrutura podem atribuir características de interesse às mesmas.² Na catálise heterogênea, por exemplo, é frequente a desaluminização destes materiais, o que pode aumentar a hidrofobicidade e a força dos sítios ácidos já existentes.³ O suporte de algum material que apresente sítios ativos na zeólita é outra forma de modificação frequentemente adotada, feita durante ou após a síntese da zeólita.⁴ A literatura reporta que a impregnação por pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), o qual dispõe de sítios ácidos, em materiais zeolíticos possibilita a formação de produtos com alto interesse comercial.^{3,4,5,6}

A zeólita *BEA é um tipo de material que apresenta poros grandes, sítios ácidos, alta capacidade de adsorção e resistência a condições de elevada temperatura.⁷ Essas características são muito desejadas em catalisadores industriais e, por causa disso, ela tem sido escolhida para o desenvolvimento em variadas aplicações industriais, como a desidratação de álcoois.^{8,9,10,11,12,13} Da desidratação catalítica do etanol, obtém-se como produto principal o etileno e, competitivamente a ele, o dietil éter (DEE).^{14,15,16,17} Além disso, em determinadas condições reacionais é possível produzir majoritariamente o DEE.⁸ Entretanto, as condições catalíticas que favorecem a produção seletiva do DEE não estavam bem elucidadas. Neste contexto, este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de catalisadores com Nb_2O_5 suportado na zeólita *BEA desaluminizada 70% (molar)⁸ com vistas a produção seletiva do DEE.

O presente trabalho encontra-se dividido em quatro partes. Na primeira, é apresentada a revisão bibliográfica que fornece informações gerais sobre as zeólitas, incluindo *BEA; também estão indicados dois tipos de modificações estruturais que podem ser exercidas em materiais zeolíticos (o procedimento de desaluminização e a introdução de metais

de transição na forma de óxido); em seguida são apontadas algumas características do metal nióbio e da sua principal forma óxida, o Nb_2O_5 . Por fim, é exposta a desidratação catalítica do etanol para produção de etileno e DEE.

Na segunda parte estão descritos os principais materiais utilizados no preparo dos catalisadores, a metodologia empregada para caracterização dos mesmos e para a conversão catalítica do etanol. Na terceira parte são apresentados os principais resultados em conjunto com uma discussão sobre os mesmos e, na última parte, foram destacadas as principais conclusões assim como as perspectivas advindas. Ao final, estão indicadas as referências bibliográficas consultadas e, nos apêndices, algumas informações complementares.

Objetivos específicos

- Desaluminizar a zeólita *BEA em 70%mol e impregná-la com Nb_2O_5 em diferentes percentuais mássicos;
- Caracterizar os catalisadores preparados por difração de raios X, espectroscopia de infravermelho, ressonância magnética nuclear em estado sólido com rotação no ângulo mágico, adsorção gasosa de piridina, titulação calorimétrica, análise textural e análise termogravimétrica;
- Testar a desidratação do etanol em baixo WHSV (57 h^{-1}) em diferentes temperaturas (230, 250 e 300 °C) com os catalisadores preparados;
- Quantificar o etanol convertido em produto após passar pelo leito catalítico;
- Identificar e analisar a seletividade para a formação do DEE;
- Verificar a possível formação de coque nos catalisadores após as reações e a possível influência do mesmo na conversão catalítica.

1 Revisão da Literatura

1.1 Zeólitas

Grande parte das atividades vulcânicas acontecem em seu local de formação, normalmente próximos aos oceanos ou mesmo em ilhas. Por causa disso, parte considerável da lava quente e das cinzas entram em contato com a água e com o sal do mar e que, conseqüentemente, reagem entre si. Esta reação leva à formação de sólidos cristalinos e, durante o século XIX, muitos pesquisadores reportaram a existência de diversos tipos destes materiais e descreveram algumas de suas propriedades. Estes sólidos são conhecidos hoje como **zeólitas**.^{1, 18, 19}

As zeólitas descrevem uma série de minerais, naturais e sintéticos, formados por uma rede tridimensional. Esta rede é construída por meio do compartilhamento entre tetraedros do tipo TO_4 ($T = Si, Al, B, Ga, Ge, Fe, P, Co, \dots$) e possuem densidade estrutural entre 12.1 e 20.6 átomos coordenados tetraedricamente a cada 1000 \AA^3 .¹⁸ Estes tetraedros são interligados por meio dos átomos de oxigênio que possuem em comum, formando as subunidades de construção (SSU, do inglês *Structural SubUnits*). São elas as possíveis precursoras de crescimento dos cristais e que, ao final de sua formação, possibilitam a formação de muitos canais e cavidades, o que atribui alta porosidade ao material e, conseqüentemente, eleva sua área superficial, formando a zeólita (Figura 1.1).^{1, 2}

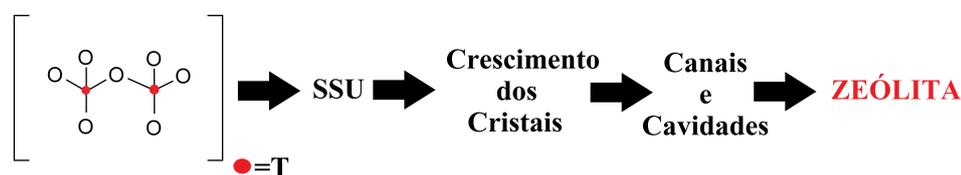


Figura 1.1: Esquema da formação de uma zeólita.

Os tetraedros formados nos poros da zeólita (comumente SiO_4 e AlO_4) atribuem carga negativa ao material. Ela é compensada por cátions de metais alcalinos (como Na ou K) e/ou de metais alcalinos-terrosos (como Mg ou Ca), mas que são facilmente substituídos por outros cátions. Estas espécies ficam localizadas no espaço intracristalino, assim como

as moléculas de H_2O , e são capazes de se movimentar, o que favorece processos como a troca-iônica e a desidratação reversível. Esta troca-iônica pode ser feita inicialmente utilizando-se um sal de amônio, de modo a produzir a zeólita em sua forma amoniacal e que pode ser termicamente tratada, liberando amônia gasosa e atribuindo o caráter ácido à zeólita.²⁰

Os materiais zeolíticos também podem ser classificados de acordo com o tamanho dos poros que possuem, conforme indicado na Tabela 1.1:

Tabela 1.1: Classificação das zeólitas conforme o tamanho dos poros.²

Zeólita	Diâmetro de poro (Å)
Poros extragrandes	$9 < \theta$
Poros grandes	$6 < \theta < 9$
Poros medianos	$5 < \theta < 6$
Poros pequenos	$3 < \theta < 5$

A quantidade dos átomos de silício e alumínio na estrutura zeolítica influenciará significativamente em suas características, uma vez que estes materiais podem abarcar dois tipos de sítios ácidos ativos cataliticamente: os **sítios ácidos de Brønsted (SAB)** e os **sítios ácidos de Lewis (SAL)**.^{21,22,23} Os SAB correspondem ao próton de compensação da ligação Si-O-Al presente na rede zeolítica, como indicado na Figura 1.2(a). Alguns grupos silanóis, ilustrados na Figura 1.3, também podem atuar como sítios de Brønsted, porém com uma força ácida consideravelmente inferior.²⁴ Já os SAL podem corresponder ao Al tricoordenado na rede (gerado após a perda de água) ou fora da rede (como Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, AlO^+ , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ e $\text{Al}(\text{OH})_3$).

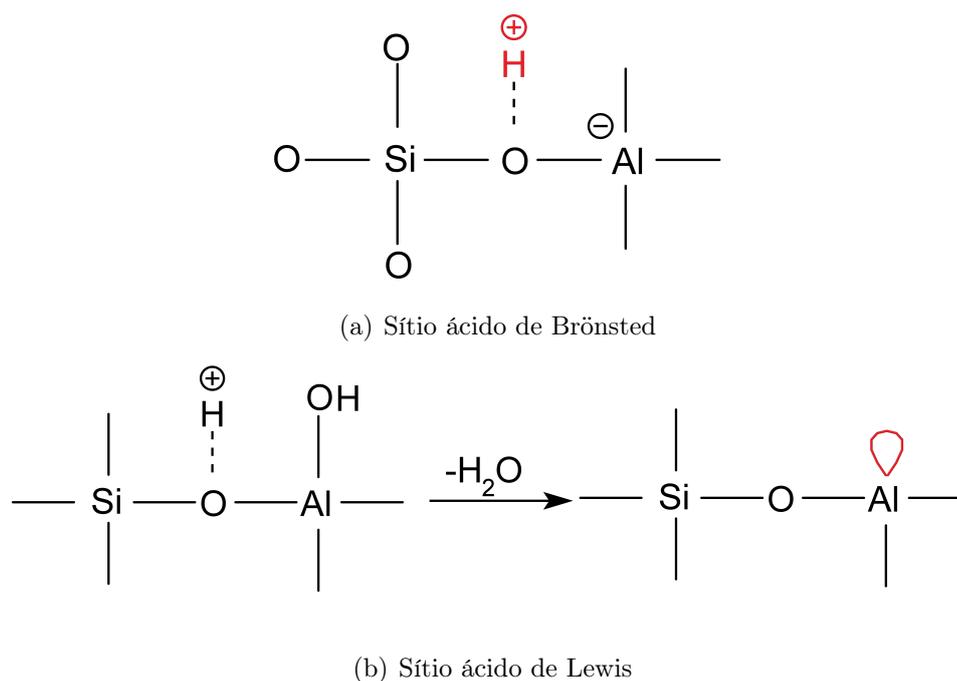


Figura 1.2: Sítios ácidos de Brønsted e Lewis da rede zeolítica.

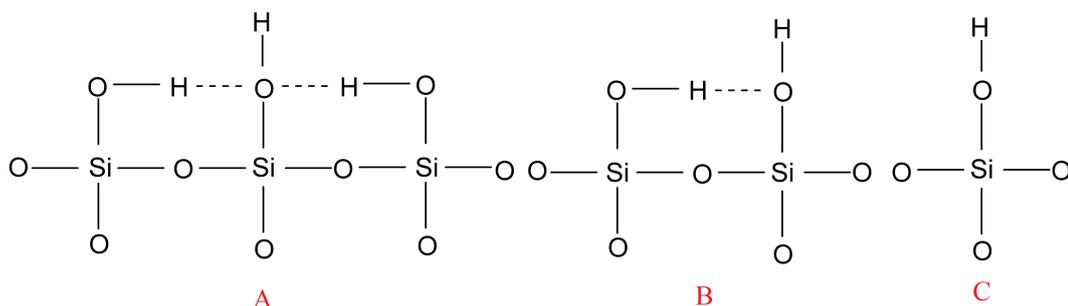


Figura 1.3: Sítios ácidos na superfície da sílica sólida.²⁴ Ordem da força ácida: $A > B > C$.

Apesar de atribuírem características importantes às zeólitas, os SAB são limitados à quantidade de Al na estrutura, que pode ser reduzida por troca-catiônica, desidroxilação, desaluminização ou mesmo quando há ativação em altas temperaturas. Mesmo que seja possível manipular a quantidade desses sítios, a **regra de Lowenstein**²¹ afirma que os átomos de Al não podem ser adjacentes. Dessa maneira, o número máximo de sítios protônicos é obtido por meio da **razão Si/Al**.

As zeólitas que apresentam alta relação Si/Al são de extremo interesse em aplicações na catálise ácida, uma vez que materiais com esta característica exibem alta seletividade, resistência a tratamentos térmicos e químicos e são hidrofóbicos.^{1, 25, 26, 27, 28}

As primeiras pesquisas envolvendo zeólitas foram direcionadas a estudar a distribuição das espécies extra-estruturais, localizadas nos canais e nas cavidades das zeólitas. Os estudos tomaram esta direção porque constatou-se que tais espécies afetam significativamente as propriedades físico-químicas do material e impactam diretamente na capacidade de troca-iônica, na seletividade catalítica e na capacidade de adsorção.¹

Cada tipo de zeólita pode ser facilmente obtido, em diferentes composições, diretamente pela síntese ou por meio de tratamentos posteriores. Ademais, várias substâncias podem ser introduzidas ou sintetizadas dentro dos poros zeolíticos, o que justifica grande parte de suas aplicações na catálise, especialmente na catálise ácida. A zeólita beta (*BEA) é uma das mais usadas em reações catalíticas.^{27,29,30,31}

1.1.1 Zeólita *BEA

Seguindo as regras estabelecidas pela Comissão da Associação Internacional de Zeólitas (IZA, do inglês, *International Zeolite Association*), a zeólita beta é designada pelo código de três letras maiúsculas e um asterisco como prefixo, *BEA. Este prefixo indica que há uma desordem estrutural, onde nenhum material ordenado com a estrutura do tipo *BEA ainda foi produzido.^{1,29}

A formação da *BEA é designada pelo crescimento altamente defeituoso de dois polimorfos, A e B, normalmente na proporção 60:40. Também foi proposto que um terceiro polimorfo deveria existir, o polimorfo C, mesmo que ainda não tenha sido formado experimentalmente. Este polimorfo pode ser obtido a partir do polimorfo A, por meio de uma aplicação de cisalhamento recorrente sob as camadas de construção ao longo dos eixos a e b. Dessa forma, o polimorfo A é transformado no polimorfo C mais simétrico. O interessante é que a estrutura hipotética do polimorfo C possui uma topologia tridimensional de poros em que todos os três canais do anel de 12 membros são lineares, enquanto que no caso dos outros dois polimorfos, um dos canais é sinusoidal. Além disso, o polimorfo C contém cavidades duplas formadas por anéis de 4 membros por cela unitária como unidade de construção secundária, enquanto que os polimorfos A e B não possuem essa unidade de construção. Como essas cavidades devem estar sob alta tensão nessa forma estrutural, o que atribui instabilidade ao material, não é estranho que ainda não se tenha sintetizado este polimorfo da zeólita *BEA.³²

A desordem dessa zeólita pode ser descrita em termos da rotação de $\pm 90^\circ$ de uma camada em relação à anterior. O empilhamento dessas camadas é randômico, mas que não causa nenhum bloqueio no sistema tridimensional nos anéis do material.³² A Figura 1.4 ilustra os poros localizados no polimorfo A da zeólita *BEA e os cilindros representam os canais zeolíticos, o que facilita a visualização das interseções entre eles. Suas estruturas consistem em canais de:

- anéis retos com 12 membros e abertura livre, existente ao longo do eixo [100], com dimensões de 6.6 X 6.7 Å e
- anéis em zigue-zague com 12 membros, existentes ao longo do eixo [001], com dimensões de 5.6 X 5.6 Å.^{9,33}

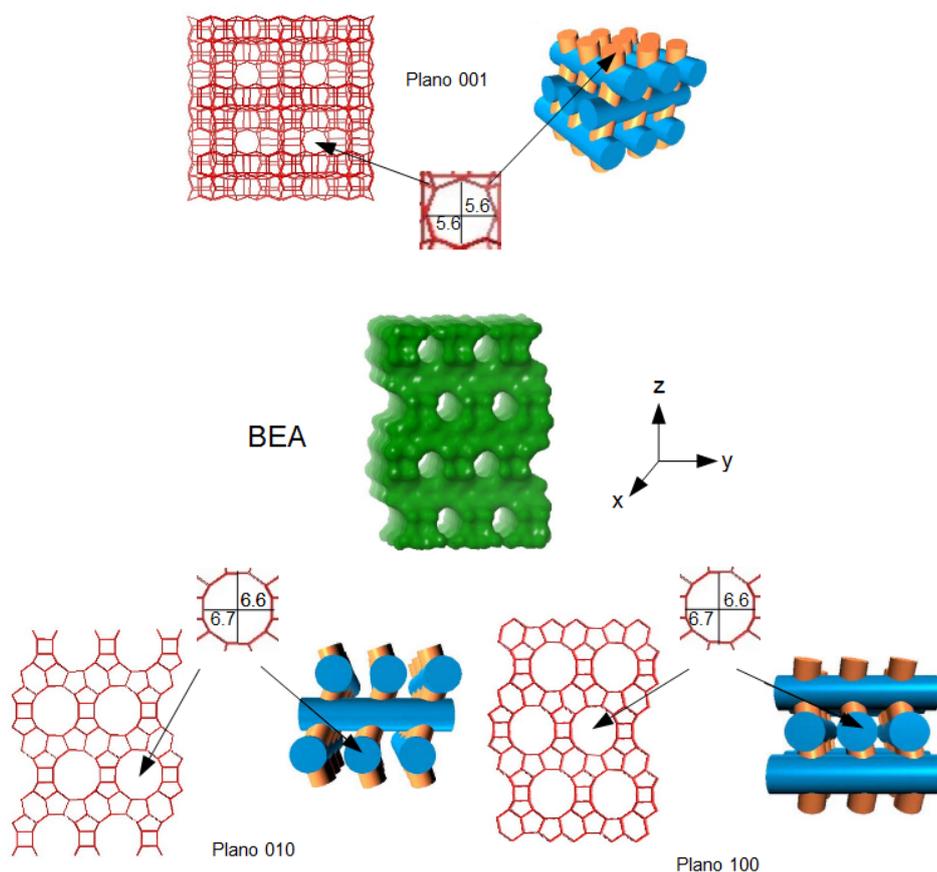


Figura 1.4: Ilustração do polimorfo A da zeólita *BEA ao longo dos eixos [010], [100] e [001]. Adaptação.⁹

Liu et al. (1991) realizaram um estudo sobre a estabilidade térmica da zeólita *BEA, onde as amostras foram submetidas a diferentes temperaturas de calcinação e condições de desidratação. Foi obtida uma pequena destruição na estrutura cristalina resultante

da desaluminização nas amostras calcinadas a 400 °C e em temperaturas superiores a 760 °C há destruição irreversível da estrutura.⁷ Diante desta alta estabilidade térmica, a zeólita *BEA mostra-se um material muito interessante para aplicações industriais, que em grande maioria acontecem em temperaturas muito elevadas.

1.2 Modificações em Zeólitas

As zeólitas, como a *BEA, podem ser submetidas a modificações com vistas o ganho de características, como alta estabilidade térmica, seletividade catalítica e tempo de vida útil elevado, que as qualificam para aplicações industriais. Neste sentido, os tratamentos prévios incluem a desaluminização e a introdução de metais de transição.^{2,3}

1.2.1 Desaluminização por troca

A **desaluminização por troca** é uma das formas de desaluminização descritas na literatura. Nesta metodologia, os átomos de alumínio da estrutura são removidos, total ou parcialmente, de forma que o grau de cristalinidade do sólido não seja afetado significativamente. Se realizada de forma controlada, a desaluminização pode produzir mesoporos na estrutura zeolítica, o que melhora a difusão dos reagentes pela molécula. Por outro lado, essa criação de mesoporos pode também promover a formação de espécies de alumínio fora da estrutura (EFAL, do inglês, *extra framework aluminium*), como Al^{+3} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ e $\text{Al}(\text{OH})_3$, que podem bloquear os poros do material e aumentar a formação de coque em reações catalíticas.^{2,34}

De forma a minimizar a formação das espécies indesejadas, é possível preencher as vacâncias geradas pelo processo de desaluminização com átomos de Si, utilizando um agente externo como o hexafluorsilicato de amônio (HFSA), $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. Quando isso acontece, a relação Si/Al aumenta e, conseqüentemente, a resistência da estrutura zeolítica a tratamentos térmicos e hidrotérmicos extremos também se eleva, além de torná-la mais hidrofóbica e interessante na catálise ácida.^{2,34}

Assim que desenvolvida, a desaluminização de zeólitas com HFSA foi principalmente realizada em meio aquoso. Neste método, a zeólita é tratada com uma solução aquosa do agente desaluminizante, sob temperatura relativamente baixa. Em solução aquosa, os

fluorsilicatos são hidrolisados e formam íons fluoreto (responsáveis pela desaluminização) e monômeros de hidróxido de silício (que enriquecem o material com silício). Apesar de eficaz, é difícil controlar os parâmetros experimentais e o grau de desaluminização em meio aquoso. A partir de 1994, estudos empregando a desaluminização em estado sólido foram reportados e puderam contornar esta limitação, mostrando-se altamente eficientes.^{2,35}

1.2.2 Incorporação de metais de transição em materiais zeolíticos

Estudos que abordavam a substituição do silício ou do alumínio presentes na estrutura zeolítica por outros elementos químicos, como metais de transição, marcaram significativamente pesquisas que envolviam a síntese de zeólitas. Estas investigações indicaram que íons de metais de transição bem dispersos na superfície da zeólita podem ser sítios ativos em processos catalíticos ou até fotocatalíticos. Dessa maneira, a estrutura zeolítica pode abarcar a presença de heteroátomos em sua composição, que são capazes de alterar a performance dos materiais de mesma estrutura, visando uma aplicação específica. Mesmo quando acrescentados em pequena quantidade, podem modificar significativamente as propriedades, o desempenho e/ou a seletividade catalítica do material. Apesar disso, a incorporação de metais de transição em estruturas zeolíticas era muito complexa de ser feita controladamente e, por causa disso, este procedimento só alavancou ao final da década de 1970.³⁶

Existem vários fatores que influenciam a incorporação de um íon metálico à estrutura zeolítica. As técnicas mais usuais são (i) por meio da cristalização conjunta entre as espécies de silício e alumínio sob condições hidrotérmicas e (ii) por meio da modificação após a síntese da zeólita por diferentes tratamentos. O método a ser escolhido vai depender principalmente do tipo da estrutura zeolítica, da estabilidade térmica da zeólita e da disponibilidade do metal escolhido.^{3,36,37}

A incorporação de metais de transição em zeólitas, além de possibilitar a caracterização do material resultante de várias formas, apresenta propriedades catalíticas em reações químicas de grande interesse comercial, o que fomenta ainda mais a realização dessa prática. Apesar disso, o papel e as propriedades das espécies incorporadas à zeólita dependerão do método escolhido para fazê-la, uma vez que isso determinará a localização do que foi adicionado e influenciará a interação entre o suporte e o metal. É importante

salientar que a modificação com um metal de transição pode ocasionar na introdução dele na estrutura da zeólita ou como uma espécie fora da rede (na forma de cátions ou óxidos depositados no suporte).^{3,36} A Figura 1.5 ilustra o processo de desaluminização seguido da incorporação de um metal à rede zeolítica.

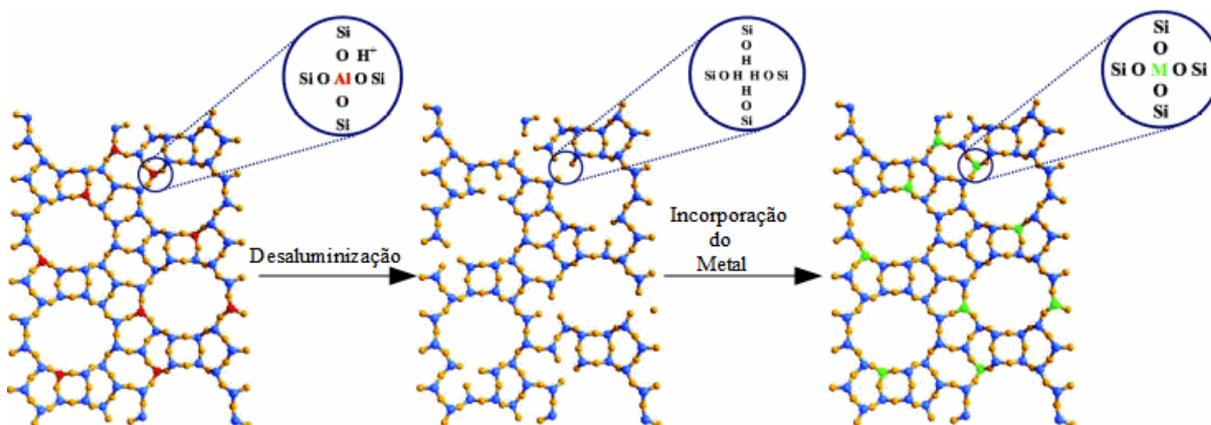


Figura 1.5: Representação da desaluminização e incorporação de metal à rede zeolítica. Adaptação.³⁸

A impregnação com nióbio em estruturas zeolíticas tem sido amplamente investigada, uma vez que estes materiais exibem diferentes tipos de sítios ativos. Por causa disso, eles podem ser utilizados nas **reações tandem**, que acontecem em diferentes etapas e que requerem dois sítios ativos diferentes.^{3,4,5,6,36}

1.3 Nióbio

Em 1844, Heinrich Rose reportou a descoberta de dois novos elementos, dentre eles o nióbio. Apesar disso, foi Christian Blomstrand quem conseguiu isolá-lo, mesmo que de forma impura. Mas somente em 1951 a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) oficializou seu nome. No Brasil, este elemento químico foi descoberto em 1953, pelo geólogo Djalma Guimarães, em Araxá. Djalma também foi pioneiro na detecção de minerais radioativos, tendo sido chamado de "Príncipe dos Geólogos" por Marie Curie.³⁹ Os óxidos de nióbio apresentam grande potencial em diversas aplicações tecnológicas^{3,4,6,40,41} e, no Brasil, esta é uma das formas utilizadas para comercialização deste elemento químico.

1.3.1 Pentóxido de Nióbio (Nb_2O_5)

Do ponto de vista termodinâmico, o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) é o óxido mais estável. Com carga +5, o Nb_2O_5 é um sólido branco, estável ao ar e insolúvel em água. Este óxido possui alta complexidade estrutural em consequência do polimorfismo característico, cujo grau está diretamente relacionado com a forma sintética.⁴²

As estruturas do Nb_2O_5 são baseadas em octaedros de NbO_6 , cujo grau de distorção depende do tipo de ligação entre eles, conectados pelos vértices ou pelas arestas. O pentóxido de nióbio, ou nióbia, é o óxido suportado mais estudado devido às suas aplicações na catálise, capazes de elevar significativamente as atividades catalíticas^{41,43,44,45} e prolongar a vida de um catalisador quando acrescidos em pequenas quantidades. A Tabela 1.2 apresenta algumas das formas de obtenção das fases polimórficas do Nb_2O_5 e a Figura 1.6 apresenta as estruturas polimórficas do mesmo.^{39,42,46}

Tabela 1.2: Obtenção das espécies polimórficas do Nb_2O_5 Adaptação.⁴²

Espécie polimórfica	Algumas das formas de obtenção
H- Nb_2O_5	Tratamento térmico de NbO_2 , NbO , Nb metálico e Nb_2O_5 , atmosfera ambiente, $T > 1000$ °C
B- Nb_2O_5	Transporte químico ^a de Nb_2O_5 ou NbOCl_3 , 750 °C < T < 850 °C
N- Nb_2O_5	Transporte químico de Nb_2O_5 , $T \sim 840$ °C (somente na presença de F^-)
M- Nb_2O_5	Aquecimento do cloreto ou sulfato de nióbio ácido, 900 °C < T < 950 °C
P- Nb_2O_5	Transporte químico (nos sistemas cloreto, brometo ou iodeto), $T \sim 750$ °C
R- Nb_2O_5	Transporte químico de Nb_2O_5 , 600 °C < T < 800 °C
Z- Nb_2O_5	Aquecimento da fase H- Nb_2O_5 , 800 °C < T < 1100 °C
T- Nb_2O_5	Aquecimento do cloreto ou do sulfato de nióbio ácido, 600 °C < T < 800 °C
TT- Nb_2O_5	Aquecimento do cloreto ou do sulfato de nióbio ácido, $T \sim 500$ °C

Foram detectados sítios ácidos de Lewis em todas as formas do óxido de nióbio suportadas, enquanto que sítios ácidos de Brønsted foram detectados apenas quando a nióbia era suportada em alumina ou sílica. O ácido nióbico ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) é conhecido como um catalisador ácido de estado sólido, muito tolerante à água e que exibe propriedades ácidas de Brønsted, cuja força corresponde a 70% da força do ácido sulfúrico.

^aTransporte químico: formação reversível do halogeneto do óxido na forma gasosa, NbOX_3 (com X = Cl, Br, I).

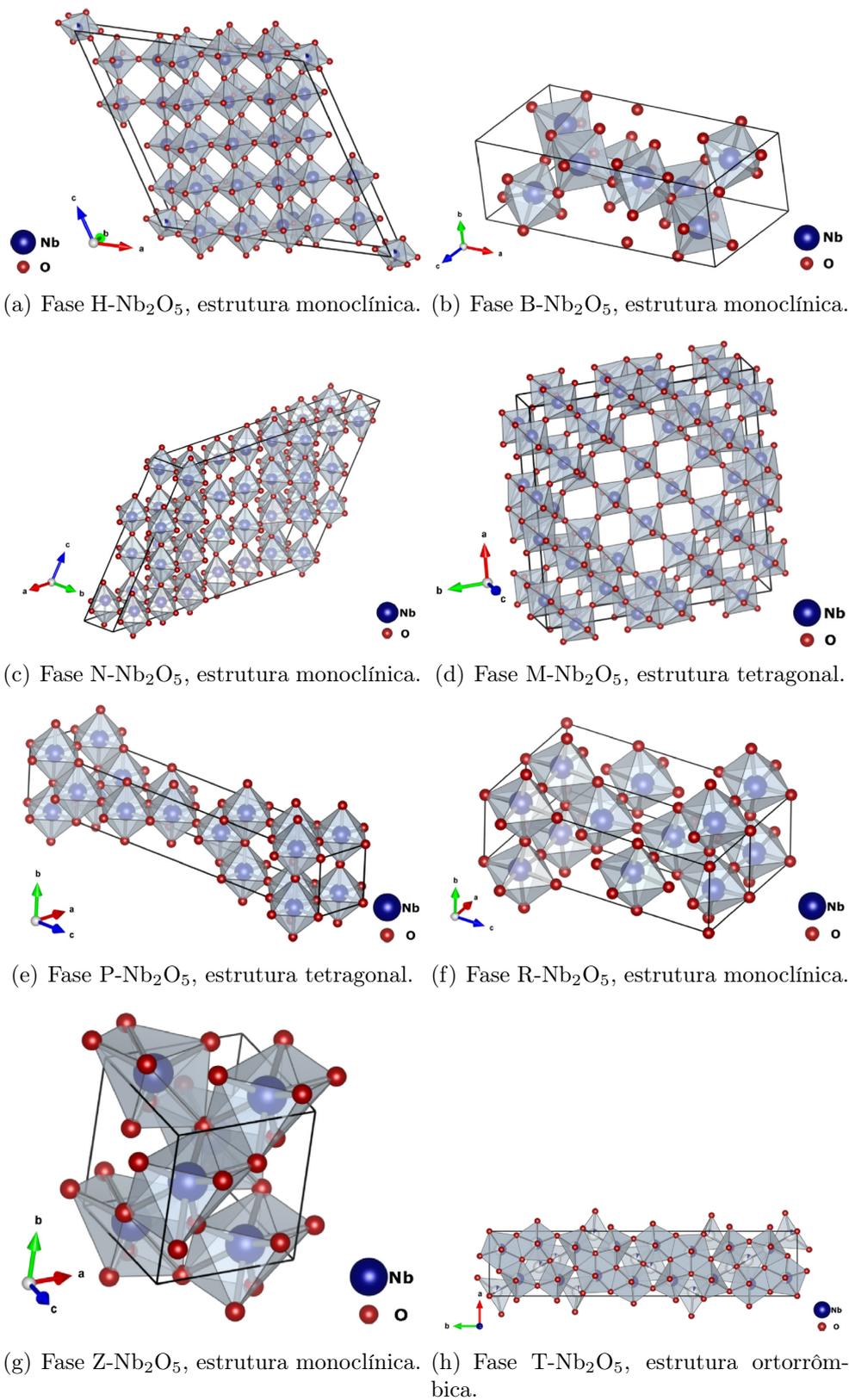


Figura 1.6: Estruturas cristalinas do Nb₂O₅. Reprodução.⁴²

Além desta, outras substâncias que possuem nióbio na composição têm sido aplicadas como catalisadores em várias reações de interesse comercial, como a desidratação de álcoois.^{4,47} Na rede zeolítica, o Nb adquire carga +5 e, quando calcinado sob vácuo, pode interagir com a molécula de água. Em ambos os casos, ele possui características de um ácido de Lewis, conforme indicado na Figura 1.7.^{48,36}

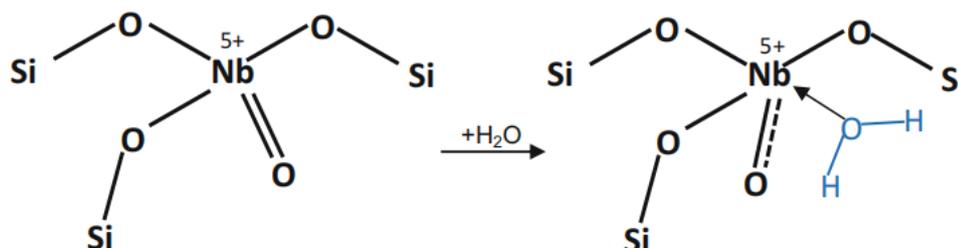


Figura 1.7: Nb^{5+} tetracoordenado ligado à rede zeolítica. Reprodução.⁴⁸

1.4 Desidratação de álcoois

A desidratação de álcoois é um tipo de reação química que tem como produto majoritário e secundário o etileno e o éter, respectivamente. Quando desidratados intramolecularmente, os álcoois produzem etileno e, quando desidratados intermolecularmente, produzem éter. Em ambos os casos, os processos utilizam-se dos sítios ácidos que ficam localizados na superfície do catalisador. Além disso, a reação de desidratação pode gerar subprodutos em pequena quantidade, como acetaldeído, hidrocarbonetos e substâncias mais leves (como CO_2 , CO ou H_2).³⁴

O uso de bioetanol permite a produção mais econômica de etileno e éter via desidratação catalítica de álcoois. Apesar desta possibilidade, a água é mais fortemente adsorvida na superfície do catalisador que o álcool, reduzindo o número de sítios ativos disponíveis para quimissorção e conversão do etanol. Para contornar esta limitação, a desaluminização do catalisador promove maior hidrofobicidade ao material, o que permite o aumento na conversão desejada.^{14,34}

1.4.1 Desidratação catalítica do etanol a etileno

O etileno é uma das substâncias químicas mais produzidas no mundo e também é uma das matérias-primas mais importantes da indústria petroquímica. Por meio dela,

é possível produzir acetaldeído, ácido acético, óxido de etileno, etileno glicol, etilbenzeno, cloroetanol, cloreto de vinila, estireno, dicloreto de etileno, acetato de vinila, entre outros.^{49,50,51}

Aproximadamente 99% do etileno utilizado no mundo é produzido por meio do craqueamento de hidrocarbonetos. Neste procedimento, os hidrocarbonetos de petróleo ou o gás natural são as principais matérias-primas. Mas a realização deste procedimento necessita de temperaturas superiores a 600 °C e, por causa disso, a produção de etileno via desidratação catalítica do etanol mostra-se muito atrativa por demandar temperaturas muito inferiores e oferecer maior rendimento do produto.^{49,52}

A maioria dos mecanismos de desidratação do etanol podem ser resumidos a três tipos de rotas, onde a principal dificuldade é descrever se o etileno é gerado diretamente pelo etanol, se é indiretamente gerado pelo éter ou se ambas as reações coexistem.^{34,49}

Considerando que a desidratação catalítica do etanol a etileno acontece diretamente pelo álcool, o catalisador ácido protona o grupo hidroxila do álcool, que sai da molécula na forma de água. Em seguida, a base conjugada do catalisador remove o hidrogênio da metila, onde o par de elétrons resultante forma a ligação π que dá origem ao etileno, conforme o esquema da Figura 1.8.¹⁵

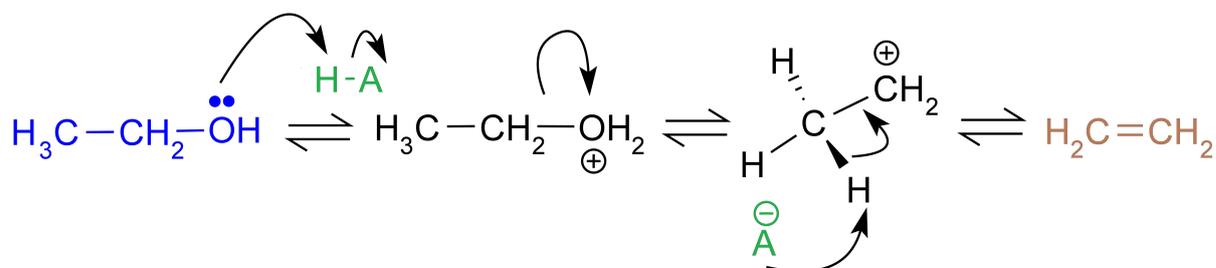


Figura 1.8: Mecanismo de reação: desidratação do etanol a etileno.¹⁵

Por se tratar de uma reação endotérmica ($+44,9 \text{ kJ mol}^{-1}$), a desidratação do etanol a etileno utiliza uma faixa de temperatura relativamente alta, variando entre 180 a 500 °C. Para diminuí-la, muitos pesquisadores têm investigado como diferentes catalisadores podem aumentar a produção de etileno com temperaturas mais brandas.^{6,14,15,16}

Takahara et al. (2005) utilizaram as zeólitas H-MOR, H-ZSM5, H-Y, *H-BEA e sílica-alumina como catalisadores e obtiveram etileno, via desidratação catalítica do etanol, com 99% de rendimento, sob 240 °C e pressão atmosférica. A atividade catalítica estava

diretamente correlacionada com o número dos sítios fortes e ácidos de Brønsted.⁵³

Kyriienko et al. (2016) suportaram a zeólita *BEA, que possuía apenas Si na rede, com duas espécies de Nb: (i) a espécie com Nb(V) mononuclear e isolada na rede e (ii) uma mistura das espécies Nb(V) mononuclear na rede e polinuclear fora da rede. Estes catalisadores foram testados para a conversão do etanol em 325 e 350 °C. Com estes testes, verificaram que a temperatura mais elevada favoreceu a formação do etileno enquanto que a mais baixa foi mais seletiva para dietil éter.⁶

Soh et al. (2017) identificaram que a zeólita Y, na forma protônica, com alta razão Si/Al, obteve 90% de seletividade para o etileno com temperatura de 350 °C.¹⁶

Müller et al (2005) realizaram um estudo sobre a influência do processo de desaluminização em diferentes percentuais das zeólitas MOR, FER e ZSM-5, em estado sólido, com vistas a desidratação catalítica do metanol, etanol e 1-propanol. Por meio dele, verificaram que esta modificação promoveu maior eficiência catalítica em virtude da menor formação de coque e do ganho de acidez do material, o que permite maior reciclabilidade e elevada seletividade dos catalisadores.³⁴

1.4.2 Desidratação catalítica do etanol a DEE

O dietil éter (DEE) é uma substância muito utilizada em laboratórios e indústrias, onde é manipulado como solvente, na composição de materiais explosivos e em processos farmacêuticos. Sua produção é exotérmica ($-25,1 \text{ kJ mol}^{-1}$) e, conseqüentemente, favorecida em temperaturas mais baixas. Quando comparado ao diesel e ao bioetanol (número de cetano, octanagem, teor de oxigênio, miscibilidade em óleo), o DEE mostra-se um excelente material de mistura ao combustível, isso porque promove uma notável melhora da ignição (em virtude do seu baixo ponto de fulgor e da sua alta volatilidade). Dessa maneira, o DEE mostra-se um combustível (ou aditivo ao combustível) alternativo em potencial em países de clima frio, de forma a substituir o uso de combustíveis fósseis como fonte de energia.^{6, 14, 15, 16, 54, 55, 56, 57, 58}

Na literatura não há unanimidade quanto ao mecanismo de formação do DEE. Apesar disso, a maioria deles são descritos conforme ilustrado na Figura 1.9. Note que ambos os mecanismos necessitam de duas moléculas do reagente para acontecer.⁴⁹

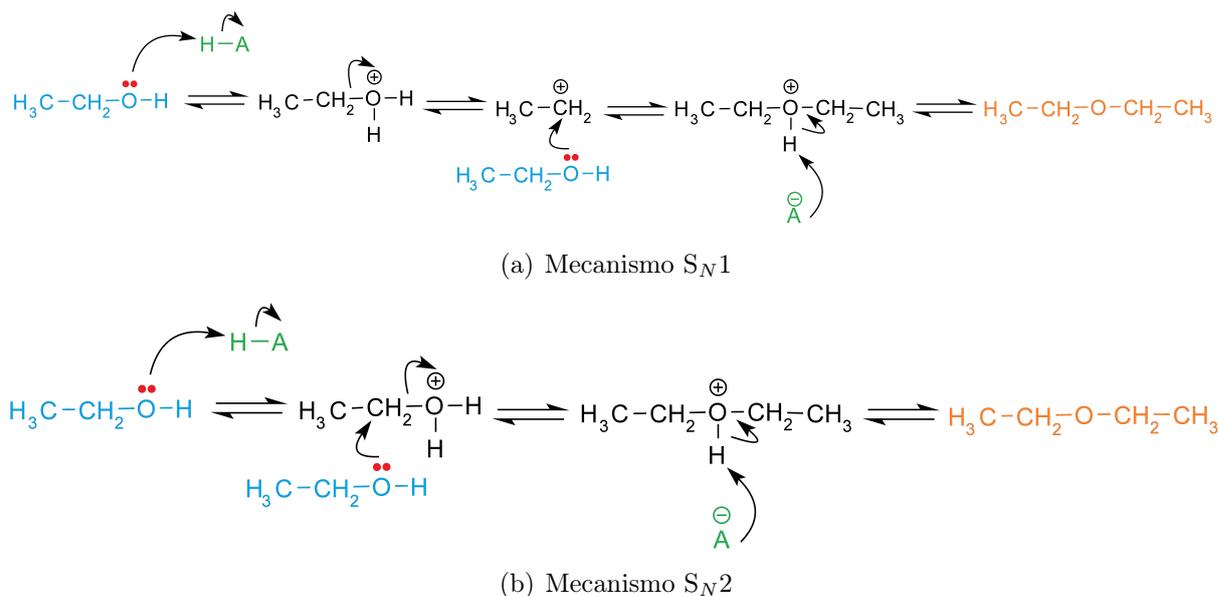


Figura 1.9: Mecanismos de reação: desidratação do etanol a DEE.

- **Reação de substituição nucleofílica unimolecular (S_N1)**, Figura 1.9(a): o par de elétrons do etanol reage com o hidrogênio ácido do catalisador, o que possibilita a liberação de água e a formação de um carbocátion. Em seguida, o par de elétrons do oxigênio de outra molécula de etanol reage com o carbocátion, formando outro hidrogênio que é facilmente removido da molécula pela base conjugada do catalisador. Dessa maneira, há recuperação do catalisador e o DEE é formado.
- **Reação de substituição nucleofílica bimolecular (S_N2)**, Figura 1.9(b): o par de elétrons do etanol reage com o hidrogênio ácido do catalisador. O par de elétrons de outra molécula de etanol reage com o carbono ao mesmo tempo em que há liberação de uma molécula de água. Dessa maneira, não há formação do carbocátion. Em seguida, o hidrogênio mais ácido ligado ao oxigênio é removido pela base conjugada do catalisador. Dessa maneira, há recuperação do catalisador e o DEE é formado.

O processo Barbet é o método industrial mais utilizado (via desidratação do etanol) para produção de DEE, que adota o ácido sulfúrico como catalisador. Este procedimento catalítico é homogêneo e, como consequência, a recuperação do catalisador é dificultada. Além disso, como o ácido sulfúrico é muito corrosivo, os equipamentos utilizados são muito custosos. Diante desta realidade, o catalisador homogêneo tem sido substituído por catalisadores heterogêneos em reações de mais baixas temperaturas.^{14,54}

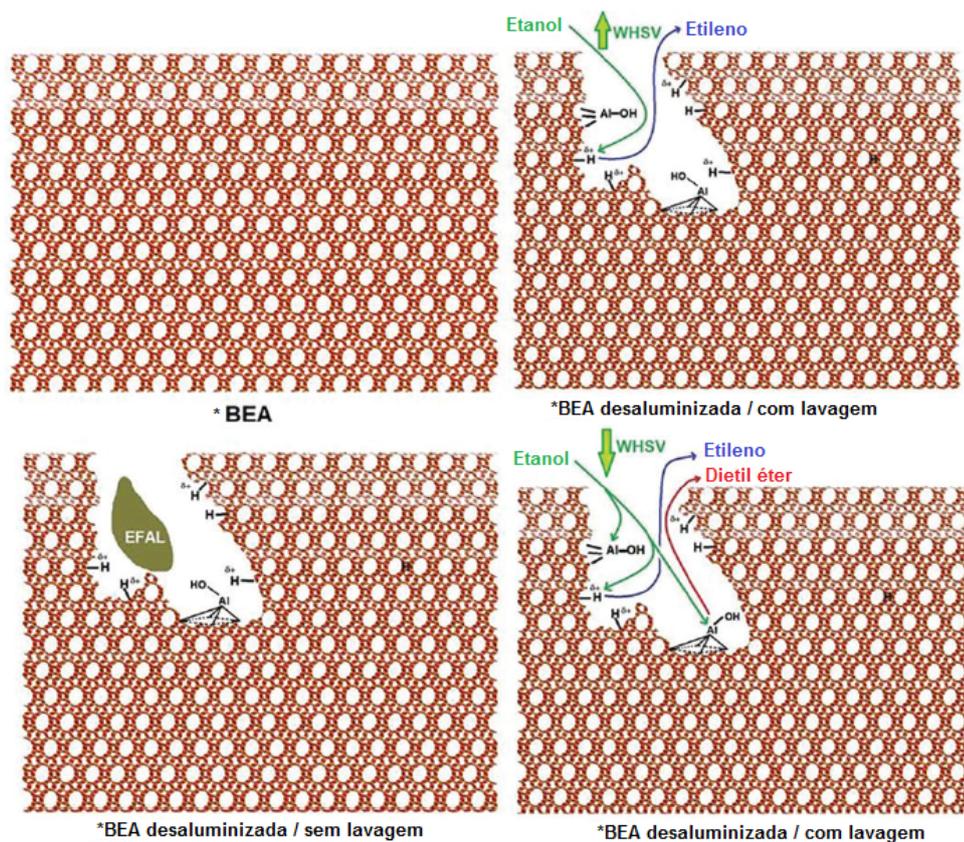


Figura 1.10: Modificação da zeólita *BEA e a influência dos parâmetros reacionais nas reações de desidratação. Reprodução.⁸

A Figura 1.10 ilustra a influência dos parâmetros reacionais e as modificações zeólita *BEA com vistas a desidratação do etanol. Clemente et al. (2019) avaliaram como modificações aplicadas na zeólita *BEA e os parâmetros reacionais podem influenciar na seletividade dos produtos da desidratação do etanol. Este estudo mostrou que a desaluminização da zeólita (em condições específicas) seguida de lavagem possibilita maior difusão do reagente (proporcionado pelo aumento na hidrofobicidade e no tamanho dos poros) sob o leito catalítico. Por outro lado, as condições de desidratação e seletividade foram avaliadas por meio da velocidade espacial de massa por hora (WHSV). Em altas condições (3247 h^{-1}), as moléculas do etanol interagiram preferencialmente com os sítios ácidos de Brønsted (uma vez que possuem maior energia livre na superfície do catalisador) e produziu majoritariamente o etileno. Em baixas condições de WHSV (57 h^{-1}), os sítios ácidos de Lewis puderam ser acessados e o produto majoritariamente formado foi o DEE. Esta hipótese foi confirmada com o catalisador suportado com nióbia, rica em sítios ácidos de Lewis devido ao Nb presente na superfície. Além disso, o coque formado pode

ter bloqueado o acesso do etanol aos sítios de Brønsted localizados no interior dos poros zeolíticos, o que também promove a formação de DEE. Dessa maneira, verificou-se que a formação do etileno e do DEE pode ser produto da correlação entre os fatores de difusão e das propriedades ácidas dos sítios de Brønsted.

2 Materiais e Metodologia

2.1 Principais reagentes utilizados

Zeólita *BEA (CP814E) da *Zeolyst International*, lote n° 2423-65; cátion de compensação: NH_4^+ ; razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: 25;

Hexafluorsilicato de amônio, $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, Aldrich Chemical Company Inc., lote n° 07323AO, pureza 98%;

Cloreto de amônio, NH_4Cl , Sigma-Aldrich, lote n° SZBD1910V, pureza $\geq 99,5\%$.

Oxalato amoniaco de nióbio, $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, da Companhia Brasileira de Minério e Metalurgia.

Piridina, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, Sigma Aldrich, lote n° SHBD4760V, pureza 99,8%.

2.2 Preparo dos catalisadores

2.2.1 Modificações na zeólita *BEA

O preparo dos catalisadores utilizados nas reações de desidratação consistiu em duas etapas: (i) modificação da zeólita *BEA, via desaluminização e (ii) impregnação aquosa do pentóxido de nióbio na zeólita modificada. A Figura 2.1 sequencia esquematicamente os procedimentos adotados neste trabalho.

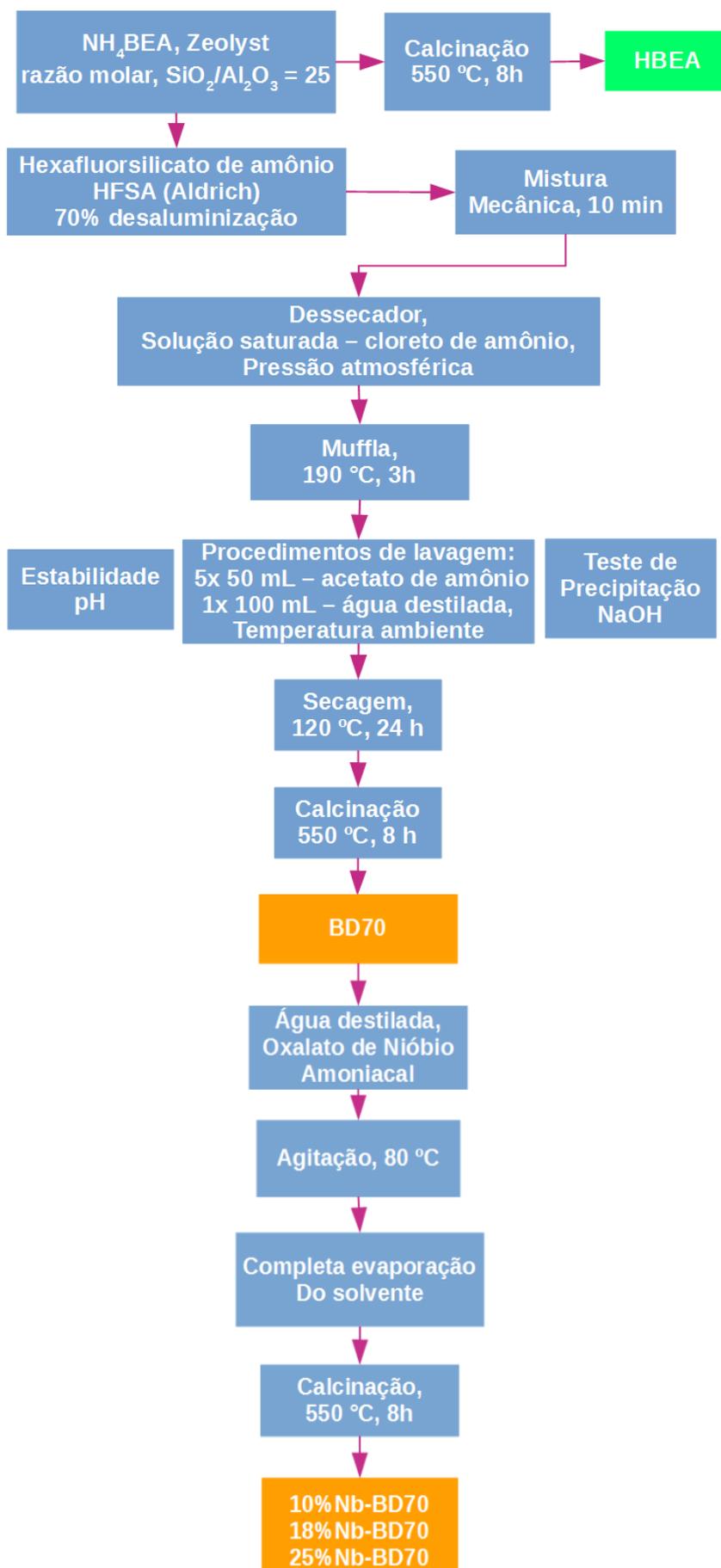


Figura 2.1: Esquema de modificação e impregnação aquosa da zeólita *BEA.

A zeólita *BEA amoniacal foi submetida à desaluminização, em estado sólido, com o agente desaluminizante HFSA, em quantidade suficiente para que houvesse a remoção de 70%mol do alumínio da estrutura. Ambos foram misturados e macerados por 10 minutos, com o auxílio de gral e pistilo de porcelana. Finalizada esta etapa, a mistura foi posta em um dessecador fechado, contendo em seu interior uma solução saturada de cloreto de amônio e sob pressão atmosférica, por 24h. Posteriormente, a mistura foi removida do dessecador e levada à mufla em um cadinho de platina por 3h, a 190 °C e com aquecimento de 10 °C/min. Em seguida, este material foi disposto em um filtro de placa sinterizada para lavagem, onde foram despejados 50 mL de uma solução de acetato de amônio (0,1 mol L⁻¹) com temperatura ambiente, repetidas vezes. Após a quinta repetição, despeja-se, apenas uma vez, 100 mL de água destilada. Durante a lavagem, as soluções de acetato de amônio e água destilada são avaliadas, após a passagem pelo material, por meio da **aferição do pH**, que avalia se houveram alterações estruturais significativas, e por meio da **formação ou ausência de precipitado** quando postas em contato com uma solução de NaOH 1 mol L⁻¹, fornecendo indícios da remoção do Al da estrutura zeolítica. Depois deste procedimento, o material foi transferido para um cadinho de porcelana e levado à estufa por 24h, a 120 °C, para secagem completa. Finalmente, a amostra foi transferida para um cadinho de platina e calcinado por 8h, a 550 °C, com aquecimento de 10 °C/min.

Para suportar o pentóxido de nióbio no material previamente preparado, conforme a descrição acima, foi adotada a **impregnação aquosa**. Para este procedimento, solubilizou-se o oxalato amoniacal de nióbio (precursor do Nb₂O₅) em água destilada. Em um balão de fundo redondo de 50 mL, o precursor solubilizado foi adicionado à zeólita e, sob agitação magnética a 80 °C, aguardou-se a completa evaporação do solvente. Finalizada esta etapa, o material resultante foi macerado e calcinado a 550 °C, com aquecimento de 10 °C/min, por 8 h. Seguindo esta metodologia, foram impregnados 10, 18^a e 25% (em massa) de Nb₂O₅ sob a zeólita *BEA desaluminizada 70% (mol).

2.3 Caracterização dos catalisadores

A presença de impurezas amorfas e/ou cristalinas em materiais zeolíticos aplicados industrialmente podem alterar a atividade e a seletividade do mesmo. É por isso que as

^aO valor de 18% foi escolhido para otimizar o preparo dos catalisadores com 15 e 20% de nióbia.

modificações de zeólitas devem ser acompanhadas de uma caracterização físico-química bem detalhada do material. As técnicas de análise convencionais mais utilizadas são espectroscopia no infravermelho, difração de raios X (DRX), fisissorção de gases e ressonância magnética nuclear (RMN).²

2.3.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

O espectrômetro *Thermo Scientific* (Nicolet, modelo 6700) foi utilizado para obtenção dos espectros, na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), da estrutura das amostras. Foram realizadas 256 varreduras com 4 cm^{-1} de resolução. Para obtenção das pastilhas prensadas, cada uma foi preparada com a diluição de 1% em massa do catalisador em brometo de potássio (KBr).

2.3.2 Difração de Raios X (DRX)

Os dados de difração de raios X foram obtidos com o difratômetro de pó *Bruker* (modelo D8 Focus, θ - 2θ), cuja radiação é proveniente de um tubo de cobre ($K\alpha$ 1.5406 Å), operando a 40kV e 30 mA. A varredura dos planos cristalográficos foi realizada com velocidade de $2\text{ graus}\cdot\text{min}^{-1}$ (2θ de 2 a 50° , com incremento de $0,02^\circ$). As amostras em estado sólido foram empacotadas em suportes de dimensões (profundidade e diâmetro) iguais e com auxílio de uma lâmina de vidro.

A análise de DRX possibilita também, por meio da equação de Scherrer (equação 2.1), a determinação do tamanho médio (D_{hkl}) dos cristalitos de nióbia que se aglomeram no suporte.

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.1)$$

onde K é uma constante que depende da forma da partícula (se esférica, $K = 0.94$); λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética (λ característico do cobre = 0.15418 nm); θ é o ângulo de difração e β (2θ) é a largura do pico a meia altura.

2.3.3 Análises texturais e avaliação da cristalinidade

Informações texturais de vários materiais podem ser obtidas por meio das isotermas de adsorção. Neste processo, o nitrogênio é fisissorvido ao material de estudo.^{2,59} Esta interação possibilita a obtenção da área superficial específica e externa, da área superficial micro e mesoporosa, do volume de microporos e do diâmetro dos mesoporos. Neste trabalho, o nitrogênio foi fisissorvido a -196 °C aos catalisadores por meio do equipamento da *Micromeritics* (modelo ASAP - do inglês, *Accelerated Surface and Porosimetry System* - 2020C). Antes das análises, as amostras foram pré-tratadas (*degas*) com aquecimento e sob vácuo, por 4h a 300 °C e pressão de 10 μ m Hg.

O método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) (na faixa de pressão parcial (P/P_0) de 0 a 0.1), t-plot e de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) foram usados para descrever as isotermas experimentais.

Os dados reportados pela análise textural também possibilitam o cálculo de cristalinidade dos catalisadores, obtidos por meio da equação 2.2. Para isso, considera-se que a zeólita *BEA, em sua forma protônica, é a amostra padrão e possui 100% de cristalinidade. Também foram descontados os percentuais de impregnação do suporte.

$$C(\%) = \frac{[V_{N_2}A_{ads}]}{[V_{N_2}P_{ads}]} \times 100 \quad (2.2)$$

onde $V_{N_2}A_{ads}$ é o volume de N_2 adsorvido pela amostra estudada e $V_{N_2}P_{ads}$ é o percentual de N_2 adsorvido pelo padrão.

2.3.4 Ressonância magnética nuclear (RMN) no estado sólido com rotação no ângulo mágico (MAS) de ^{27}Al e de ^{29}Si

Os espectros de ressonância magnética nuclear no estado sólido com rotação no ângulo mágico (MAS) foram obtidos com o espectrômetro Bruker Avance III HD Ascend de 14,1 T (que corresponde a 600 MHz para o núcleo de ^1H). Foi utilizada uma sonda CP/MAS de 4 mm para sólidos e os catalisadores foram empacotados em um rotor de zircônia com as seguintes condições para cada núcleo:

- RAM-RMN de ^{27}Al (156,4 MHz) com 10 KHz de velocidade, pulso de 0,40 μ s e intervalo entre eles de 1 s, totalizado 256 aquisições para cada espectro. O tricloreto

de hexa(aqua)alumínio(III) no estado sólido, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, foi utilizado como referência externa;

- RAM-RMN de ^{29}Si (119,3 MHz) com 10 KHz de velocidade, pulso de 4,25 μs e intervalo entre eles de 20 s, totalizado entre 1024 e 2048 aquisições para cada espectro. O tetrametilsilano (TMS), $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, foi utilizado como referência externa.

2.4 Investigação da acidez dos catalisadores

2.4.1 Adsorção gasosa de piridina (py)

A **adsorção gasosa de piridina** foi uma das metodologias adotadas neste trabalho para investigar a acidez dos catalisadores preparados. Para isso, cerca de 15 mg de cada amostra foi depositada em um cadinho de alumínio e inserida em um tubo de vidro acoplado a um forno tubular (*Thermolyne*, modelo F21100). Os catalisadores foram aquecidos, sob um fluxo de gás N_2 ($100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, por 1 h a $300 \text{ }^\circ\text{C}$, com vistas a remoção de qualquer molécula de água adsorvida. Em seguida, o sistema foi resfriado a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ e iniciou-se a passagem de piridina gasosa sobre os materiais, durante 1 h, para que ela se ligasse quimicamente aos sítios ácidos dos catalisadores. Então, mantendo-se a temperatura, bloqueou-se a passagem da piridina e permitiu-se novamente o fluxo de gás N_2 , por 1 h, para remoção de qualquer piridina fisissorvida. Após o resfriamento do sistema, as amostras foram analisadas por meio de análises termogravimétricas e por espectroscopia no infravermelho.

As curvas de termogravimetria (TG) e a derivada da termogravimetria (DTG) foram obtidas com o equipamento SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA, da TA Instruments e o *software TA Analysis* (versão 4.7A). Aproximadamente 15 mg da referência (α -alumina) e do catalisador foram pesados em distintos cadinhos de platina abertos. Posteriormente, estes materiais foram aquecidos até $700 \text{ }^\circ\text{C}$, numa taxa de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e fluxo de N_2 de $100 \text{ mL}/\text{min}^{-1}$.

Os espectros no infravermelho foram obtidos por meio do mesmo equipamento citado no Item 2.3.1. A única diferença neste caso foi que, para obtenção das pastilhas prensadas, cada uma foi preparada com a diluição de 10% em massa do catalisador em brometo de potássio (KBr).

2.4.2 Titulação Calorimétrica

A titulação calorimétrica foi realizada por meio de um Calorímetro Isoperibólico, Modelo 4300, da *Calorimetry Sciences Corporation*. Para injeção do agente titulante, utilizou-se de uma seringa Hamilton com 5 mL de uma solução 0,1 mol/L de piridina em ciclohexano. No *drybox* com atmosfera inferior a 10% de umidade, foram pesados aproximadamente 0,4 g de cada material e postos, separadamente, em um Dewar. Em seguida, foram solubilizados com 25 mL de ciclohexano anidro. O Dewar foi, então, conectado ao sistema por meio de uma braçadeira Thomas e isolados do banho de água com o auxílio de um anel de borracha e parafina plástica. Todas as titulações foram feitas em um banho de água destilada, estabilizado em 25 °C. As titulações foram feitas com volumes entre 0,05 e 0,35 mL do agente titulante, em intervalos de 3 minutos, com registro da variação de temperatura do sistema. Os experimentos foram iniciados e finalizados com uma calibração, que consiste no fornecimento de uma quantidade de calor conhecida ao sistema com o catalisador, o que possibilita a obtenção da energia equivalente dentro do Dewar (em $cal/^\circ C$) e a energia (em calorias) em cada ponto da titulação. A Figura 2.2 ilustra a montagem do sistema utilizado na titulação calorimétrica.

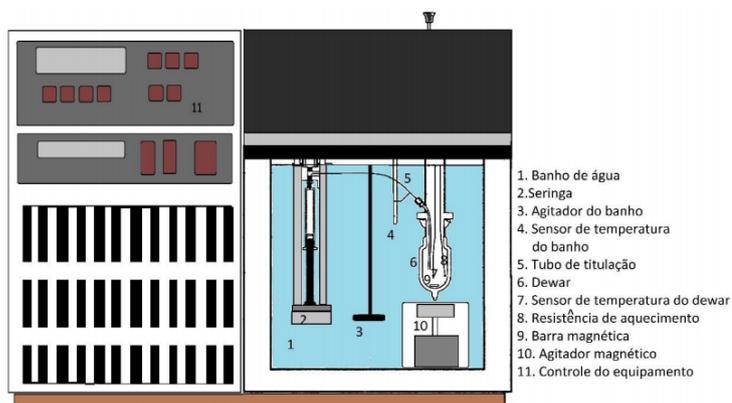


Figura 2.2: Esquema do calorímetro utilizado nas titulações calorimétricas. Reprodução.⁶⁰

2.5 Testes catalíticos

2.5.1 Conversão catalítica do etanol medida por cromatografia gasosa (CG)

As reações de desidratação catalítica do etanol foram testadas, do pulso 1 a 50, em um microrreator de pulso acoplado a um cromatógrafo gasoso com detector de ionização por chama (Shimadzu GC-FID, modelo 2010; coluna *Shimadzu* CBP1 PONA-M50-042 com dimensões de 50 m x 0,15 m x 0,33 μm). Em cada análise, 0,5 μL de etanol era injetado no reator (*liner*) com 10 mg do catalisador. Os experimentos aconteceram nas seguintes condições: pressão de 95,6 kPa, fluxo total de 6 mL min^{-1} , fluxo na coluna de 0,1 mL min^{-1} , velocidade linear de 6,4 cm.s^{-1} , fluxo de purga de 1 mL min^{-1} e razão *split* de 49, Hélio como gás de arraste, temperatura de chama (FID, do inglês *Flame-ionization detection*) de 250 °C. Os catalisadores foram pré-tratados *in situ* a 250 °C por 30 min e, então, as análises foram realizadas em 3 temperaturas diferentes (no forno): 230, 250 e 300 °C, com a temperatura da coluna em 35 °C por 26 minutos.

2.5.2 Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN)

A análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) permite a quantificação de coque formado após a reação de desidratação. Esta análise foi feita utilizando o equipamento da PerkinElmer, série II, modelo 2400. Para isso, cerca de 2,5 mg do material foram depositados em cadinhos de estanho e pesados na microbalança PerkinElmer AD-6 Autobalance, com 0,1 μg de sensibilidade. A acetanilida foi utilizada como padrão para calibração do equipamento.

3 Resultados e Discussão

3.1 Caracterização dos catalisadores

3.1.1 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

As análises de FT-IR dos catalisadores encontram-se ilustradas na Figura 3.1. Nota-se que, mesmo após as modificações aplicadas, as frequências características da zeólita *BEA estão presentes, demonstrando que a impregnação aquosa promoveu uma boa dispersão do Nb_2O_5 sobre a superfície do material.

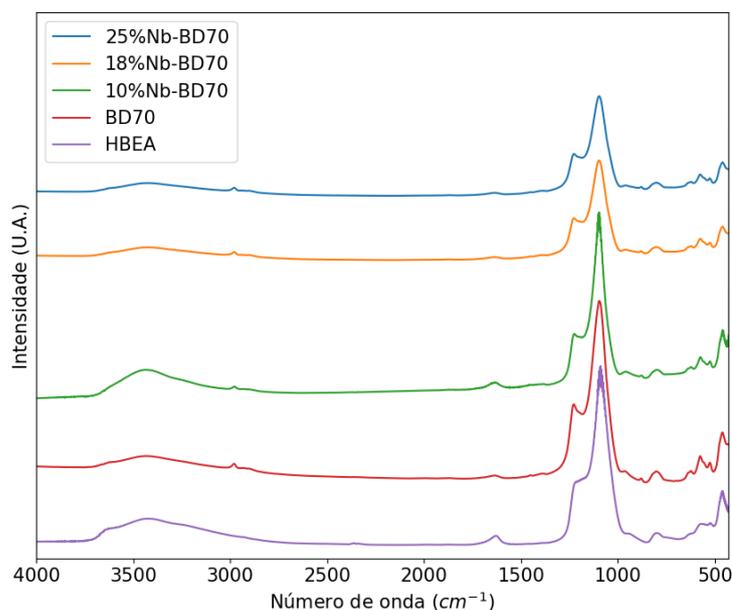


Figura 3.1: Espectroscopia de infravermelho dos catalisadores.

A Tabela 3.1 indica as principais bandas identificadas pelo FT-IR de cada catalisador. A vibração assimétrica do tetraedro SiO_4 , identificada em aproximadamente 1220cm^{-1} (coluna A), foi deslocada levemente para maiores números de onda após as modificações realizadas nos catalisadores. Segundo a literatura, esta mudança pode estar relacionada com a presença de diferentes cátions na estrutura, como o Nb(V) . No caso

do catalisador BD70, algumas espécies catiônicas de Al podem ainda estarem presentes mesmo após a lavagem, o que corrobora com os resultados das análises texturais (vide a seguir). A vibração assimétrica entre os tetraedros da zeólita e os átomos de oxigênio (T-O) (coluna B) também se deslocou para números de onda mais elevados (passando de 1088 a 1096 cm^{-1} , no mínimo), fornecendo mais um indício de que houve modificação no material com os procedimentos realizados. A vibração que corresponde à ligação Si-O (em torno de 940 cm^{-1} , coluna C) se deslocou para maiores números de onda, indicando que houve a formação de grupos silanóis e de espaços vazios que deram origem aos mesmos. Caso o Nb tivesse se incorporado na rede zeolítica, o número de onda encontrado seria menor, não maior. Dessa maneira, infere-se que não houve a incorporação do Nb na rede e que impregnação deste elemento se deu apenas na forma de óxido, o Nb_2O_5 , fora da rede em todos os catalisadores. A frequência característica da vibração simétrica das ligações Si-O-Si da rede zeolítica (em torno de 799 cm^{-1} , coluna D) manteve-se na faixa esperada, fornecendo outro indício de que a desaluminização não comprometeu severamente a estrutura da zeólita. As frequências em torno de 627, 571 e 525 cm^{-1} (colunas E, F e G) correspondem às vibrações que acontecem nos anéis de zeólitas especificamente formadas por 6 membros e que possuem densidade inferior a 17 átomos tetraédricos a cada 1000 Å^3 de material, característica que inclui a zeólita *BEA. No que diz respeito a essas vibrações, houve ligeira diminuição apenas no número de onda em torno de 627 cm^{-1} , que corresponde à formação de mesoporos na estrutura, consequência direta da desaluminização.^{36,61}

Tabela 3.1: Principais frequências identificadas no FT-IR dos catalisadores.^{36,61}

Catalisador	A ^a (cm^{-1})	B ^b (cm^{-1})	C ^c (cm^{-1})	D ^d (cm^{-1})	E ^e (cm^{-1})	F ^e (cm^{-1})	G ^e (cm^{-1})
HBEA	1221	1089	940	799	628	572	526
BD70	1227	1097	966	802	623	575	525
10%Nb-BD70	1224	1096	961	799	622	576	526
18%Nb-BD70	1224	1096	958	799	623	576	526
25%Nb-BD70	1227	1097	961	802	623	575	527

^aA: vibração assimétrica do tetraedro SiO_4 ;

^bB: vibração assimétrica T-O;

^cC: vibração Si-O dos silanóis;

^dD: vibração simétrica Si-O-Si;

^eE, F, G: vibração dos anéis de 6 membros (poros).

3.1.2 Difração de raios X (DRX)

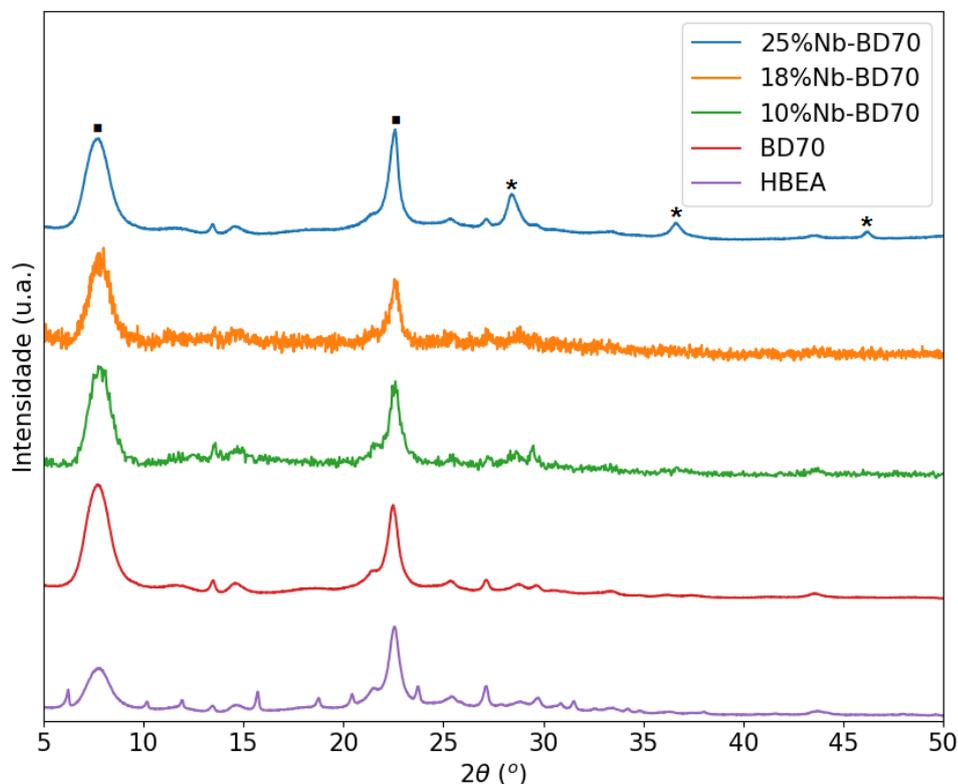


Figura 3.2: Padrões de DRX dos catalisadores, onde * indica os planos cristalográficos que correspondem à fase $T-Nb_2O_5$ e ■ indica os planos cristalográficos ao polimorfo A da zeólita *BEA.

A Figura 3.2 apresenta os padrões de DRX resultantes da análise dos catalisadores aplicados neste trabalho. Os picos sinalizados em $7,9^\circ$ e $22,5^\circ$ correspondem, respectivamente, aos planos (101) e (311) característicos ao polimorfo A da zeólita *BEA. A presença destes picos em todos os catalisadores é um indício de que não houveram alterações significativas no que diz respeito à estrutura do suporte, mesmo após realizados os procedimentos de desaluminização e impregnação aquosa do metal. Além disso, como não foi possível identificar a presença de sinais característicos do óxido de nióbio, é possível inferir também que houve boa dispersão do mesmo sobre o suporte ou que houve a formação de espécies amorfas pequenas o suficientes para que não pudessem ser detectadas por meio da difração de raios X de pó.^{62,63}

Apenas no catalisador 25%Nb-BD70, nota-se a presença de três sinais com baixa intensidade em $28,42^\circ$, $36,64^\circ$ e $46,16^\circ$ que correspondem aos planos (180), (181) e (002),

respectivamente, da fase (T) cristalográfica do Nb_2O_5 (ortorrômbica). Por meio da equação de Scherrer (2.1), verificou-se que as partículas de nióbia possuem aproximadamente 0,33 nm, valor muito abaixo do que é encontrado na literatura. Dessa maneira, depreende-se que houve a incorporação do óxido metálico fora da rede zeolítica, que pode funcionar como sítio ácido de Lewis.^{36,64,65}

3.1.3 Análises texturais e teor de cristalinidade

Tabela 3.2: Propriedades texturais dos catalisadores zeolíticos^a.

Catalisador	S_{BET}^a (m ² /g)	S_{EXT}^b (m ² /g)	S_{Micro}^c (m ² /g)	S_{Meso}^d (m ² /g)	V_{μ}^e (cm ³ /g)	D_{meso}^f (nm)
HBEA	705	187	518	221	0.23	11.9
BD70	533	153	379	201	0.17	14.5
10%Nb-BD70	481	144	337	181	0.15	14.4
18%Nb-BD70	443	156	287	178	0.13	12.3
25%Nb-BD70	383	118	265	143	0.12	12.5

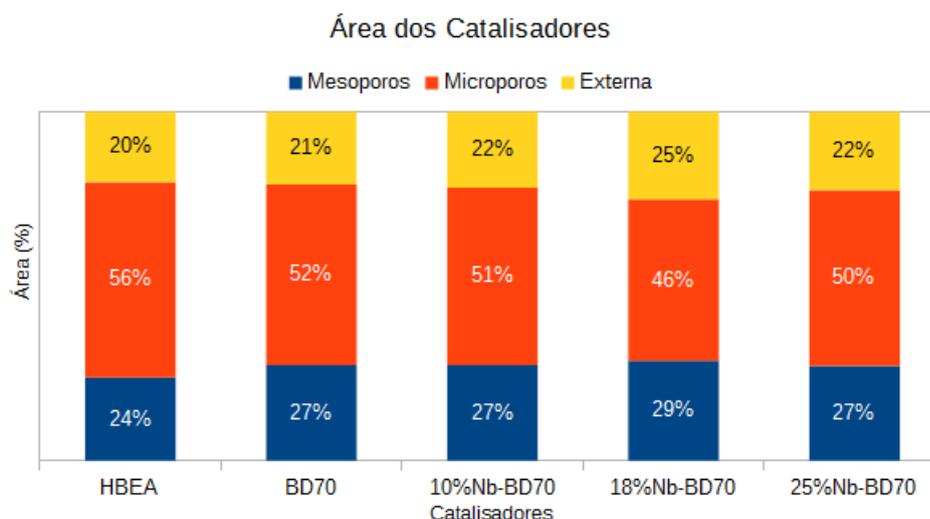


Figura 3.3: Distribuição de áreas nos catalisadores, onde as da superfície externa e microporosa foram medidas pelo método t-Plot e a área mesoporosa foi encontrada pelo método BJH.

A Tabela 3.2 apresenta os resultados obtidos com a análise textural, realizada conforme descrito na Seção 2.3.3 e a Figura 3.3 apresenta o percentual que corresponde às

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

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

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

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

^e V_{μ} : volume do microporo obtido pelo método t-plot;

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

áreas externa, microporosa e mesoporosa. Nota-se que a área superficial específica (S_{BET} , obtida pelo método BET) diminuiu após a desaluminização e impregnação com Nb, o que pode indicar a obstrução dos poros tanto pela presença das espécies de alumínio fora da rede, que podem não ter sido completamente removidas após a lavagem, quanto pela presença do material suportado. Esta mesma tendência é observada na área superficial externa, de forma que apenas o catalisador 18%Nb-BD70 apresentou uma área ligeiramente maior. Esta exceção pode ter influenciado positivamente na desidratação catalítica do etanol a DEE, uma vez que esta reação, por necessitar de duas moléculas de reagente para acontecer, demanda maior espaço para que ambas tenham acesso concomitantemente ao sítio ácido. Tanto a área microporosa quanto o volume dos microporos diminuíram com as modificações exercidas sobre os catalisadores, o que também pode influenciar no acesso dos reagentes aos sítios ativos e, conseqüentemente, na seletividade dos catalisadores. Apesar da diminuição na área mesoporosa, houve um aumento no diâmetro dos mesoporos (influenciado pela desaluminização) mas que decresce com o aumento do percentual de suporte impregnado. Por causa disso, é possível supor que um maior diâmetro de mesoporo pode influenciar nas reações catalíticas que demandam mais espaço para acontecer (como a obtenção do DEE, por exemplo), além de possuir mais sítios de Lewis disponíveis para reagirem cataliticamente.

Os teores de cristalinidade dos catalisadores preparados, calculados segundo a equação 2.2, encontram-se dispostos na Tabela 3.3. Diante destes resultados, infere-se que houve a diminuição na cristalinidade dos materiais à medida em que aumentava o percentual de Nb sob o suporte, o que não comprometeu significativamente a estrutura zeolítica conforme discutido anteriormente.

Tabela 3.3: Teor de cristalinidade dos catalisadores.

Catalisador	%C
HBEA	100.0
BD70	100.0
10%Nb-BD70	100.0
18%Nb-BD70	93
25%Nb-BD70	85

3.1.4 Ressonância magnética nuclear (RMN) no estado sólido com rotação no ângulo mágico (MAS) de ^{27}Al e ^{29}Si

A ressonância magnética nuclear (RMN) no estado sólido com rotação no ângulo mágico (MAS) de ^{29}Si e ^{27}Al permite verificar as possíveis mudanças estruturais significativas que venham a acontecer quando são realizadas modificações (como a desaluminização) na zeólita. A análise de RMN de ^{27}Al diferencia, de forma inequívoca e quantitativa, os átomos de alumínio com coordenação tetraédrica e octaédrica. Para este tipo de análise, é feita a integração em três faixas distintas de desvio químico:^{2,66}

- Al tetraédrico (Al Td): de 50 a 80 ppm;
- Al octaédrico (Al Oh, na forma de cátion octaédrico $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$): de -22 a 22 ppm;
- Al deformado (Al I, na forma tetraédrica deformada ou pentacoordenada): de 25 a 50 ppm.

Os catalisadores preparados foram submetidos a análises de RMN-MAS do ^{27}Al e os sinais obtidos, ilustrados na Figura 3.4, foram separadamente integrados nos intervalos supracitados. Este feito possibilitou a elaboração do Gráfico 3.5, que estima a quantidade de Al tetraédrico (Td), Al octaédrico (Oh) e Al deformado (I) presente nos materiais após as modificações.

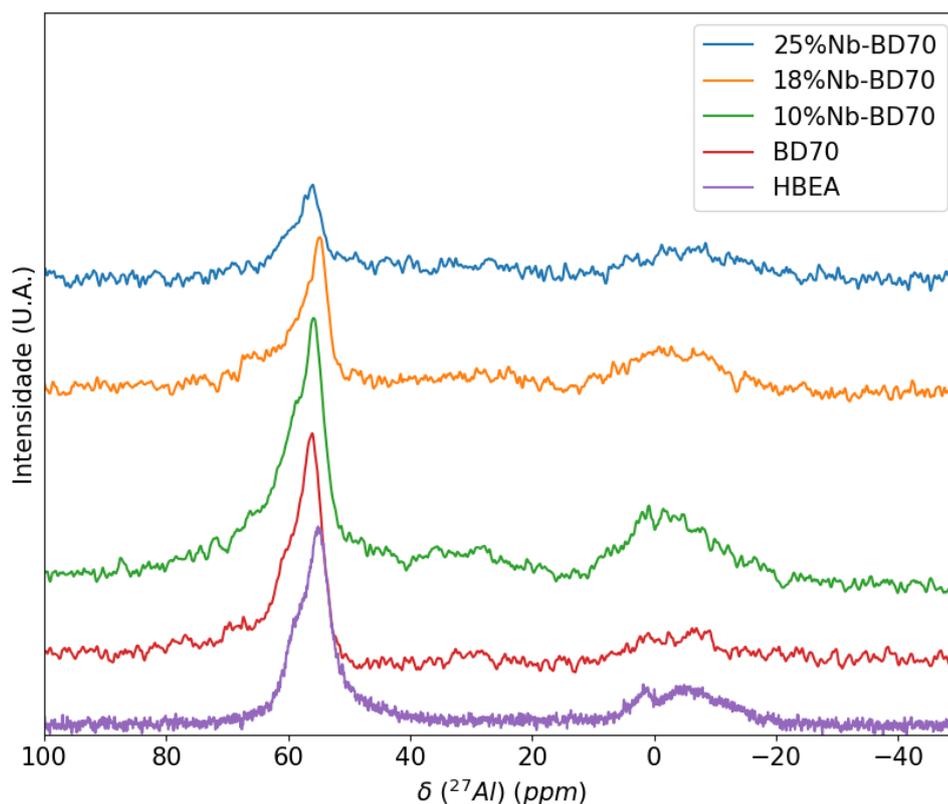


Figura 3.4: Espectro de RMN no estado sólido de ^{27}Al .

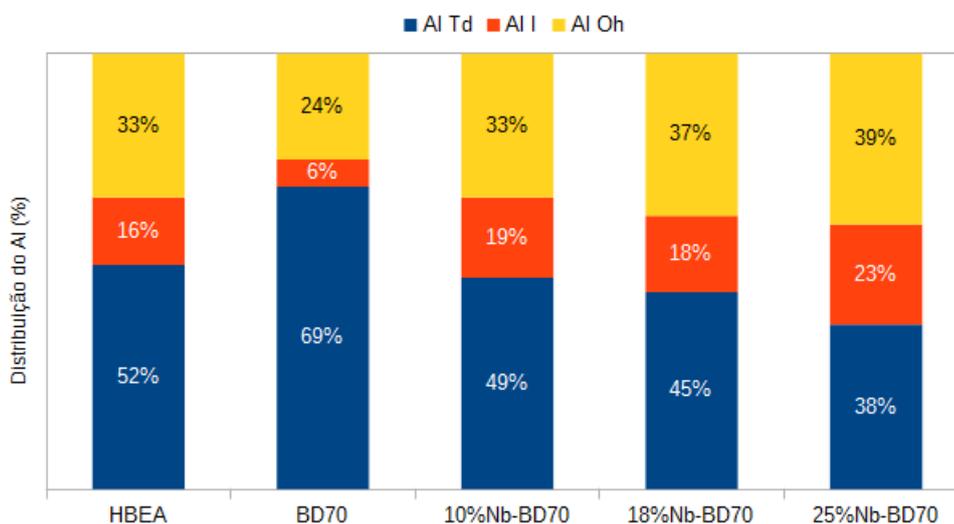


Figura 3.5: Distribuição dos ambientes de alumínio dos catalisadores, onde Al Td corresponde ao Al tetraédrico, Al Oh corresponde ao Al octaédrico e Al I corresponde às demais espécies de Al (deformadas).

É interessante observar que o catalisador HBEA possui majoritariamente Al Td em sua estrutura. Após a desaluminização da zeólita *BEA, nota-se o aumento na quantidade

de Al Td e a diminuição no percentual de Al Oh e Al I, o que possivelmente seja consequência do rearranjo de Al Oh em Al Td e Al I. À medida em que se eleva o percentual de Nb nas impregnações, nota-se uma diminuição considerável no percentual de Al Td e o aumento de Al I. Em reações catalíticas, o Al Td pode ser caracterizado como sítio ácido de Brönsted e o Al Oh trata-se de um sítio ácido de Lewis (localizado fora da rede),^{2,66} infere-se que a desaluminização diminuiu a quantidade dos SAB e aumentou o número de SAL presentes no catalisador. Por causa disso, será notável a diminuição do desempenho catalítico deste material na obtenção de produtos que dependam dos sítios de Brönsted. Em compensação, a impregnação aquosa com o Nb enriqueceu a superfície do catalisador com o Nb₂O₅, que também pode contribuir com SAL e promover maior seletividade em reações catalíticas que dependam destes sítios para acontecerem.

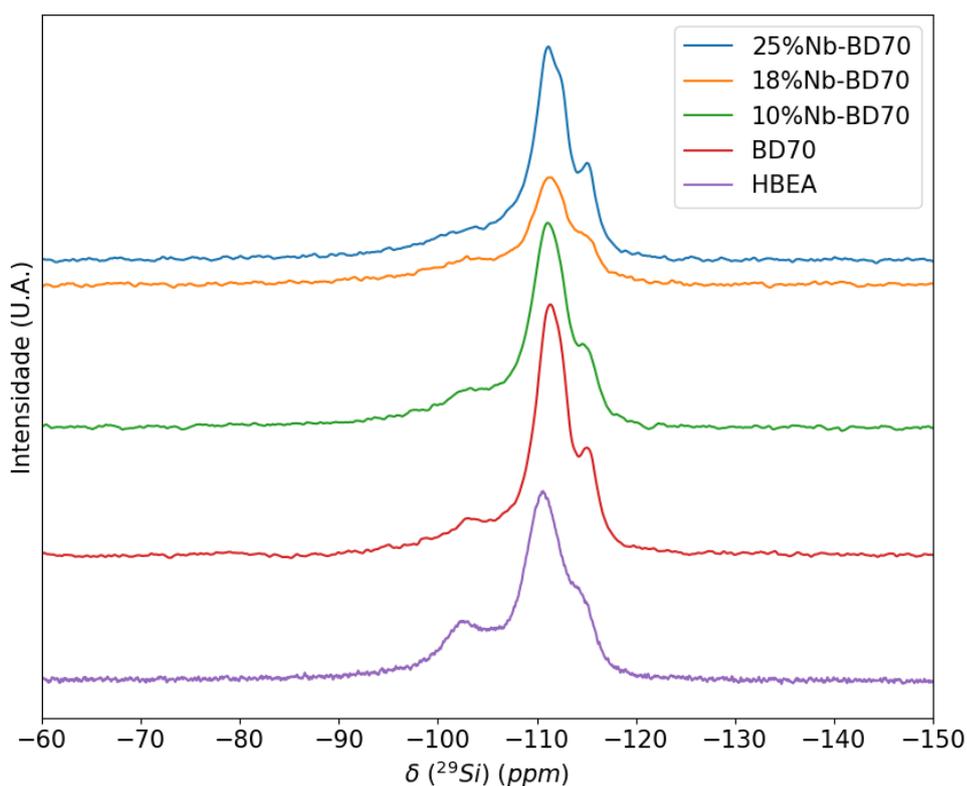


Figura 3.6: Espectro de RMN no estado sólido de ²⁹Si.

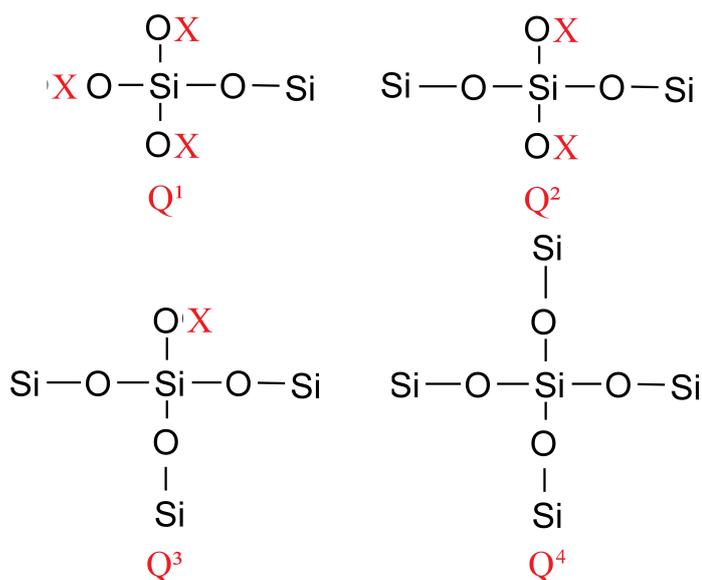


Figura 3.7: Espécies de Si que podem ser identificadas por MAS-RMN de ^{29}Si , com $\text{X} = \text{H}, \text{Al}, \text{Nb}$. Adaptação.^{6,29,63,66}

Tabela 3.4: Sinais observados na análise da MAS-RMN de ^{29}Si dos catalisadores. O sinal Q^3 corresponde à presença da espécie $\text{Si}(\text{OH})(\text{OSi})_3$ e o sinal Q^4 corresponde à espécie $\text{Si}(\text{OSi})_4$.^{6,66,29,63}

Catalisador	Q^3	Q^4
HBEA	-102,5	-110,7 e -114,5
BD70	-102,7	-111,4 e -115,3
10%Nb-BD70	-102,9	-111,2 e -115,1
18%Nb-BD70	-103,0	-111,3 e -115,1
25%Nb-BD70	-102,3	-111,4 e -115,2

Os ambientes químicos que podem ser determinados por meio das análises de MAS-RMN de ^{29}Si encontram-se ilustrados na Figura 3.7.^{6,66,29,63} A Figura 3.6 apresenta os sinais obtidos com as análises de MAS-RMN de ^{29}Si referentes aos catalisadores estudados neste trabalho foram separadamente deconvoluídos (apresentados no Apêndice C e o código fonte de deconvolução apresentado no Apêndice G) e os principais sinais obtidos encontram-se descritos na Tabela 3.4. Após as modificações realizadas nos catalisadores, nota-se que não houve deslocamento significativo nos sinais de Q^3 , que corresponde às espécies $\text{Si}(\text{OH})(\text{OSi})_3$, e nem de Q^4 , que diz respeito às espécies $\text{Si}(\text{OSi})_4$ (Figura 3.7). Dessa maneira, infere-se que não houve modificação que tenha comprometido a rede zeolítica.^{5,66}

3.2 Caracterização ácida dos catalisadores após adsorção gasosa de piridina (py)

A adsorção gasosa de piridina (py) é uma técnica amplamente utilizada que, associada à espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e à análise termogravimétrica (TG), permite identificar e quantificar os sítios ácidos presentes em catalisadores.^{6,36,60,62}

Nos espectros de FT-IR apresentados no Apêndice E, os sítios de Brönsted podem ser associados à banda característica em 1540 cm^{-1} e os sítios de Lewis podem ser identificados na banda aparente em aproximadamente 1450 cm^{-1} .^{22,36} A Tabela 3.5 apresenta os sinais associados a estes sítios e, conforme o que foi apresentado na Seção 3.1.4, a desaluminização seguida da impregnação com Nb modificou uma quantidade considerável de Al tetraédrico, que atua como sítio de Brönsted, em outras espécies de Al.

Tabela 3.5: Sinais obtidos no FT-IR dos catalisadores com adsorção gasosa de py. Os sítios ácidos de Brönsted são identificados no sinal 1550 cm^{-1} e os sítios ácidos de Lewis correspondem ao sinal 1450 cm^{-1} .^{22,36}

Catalisador	Brönsted (cm^{-1})	Lewis (cm^{-1})
HBEA	1546	1446
BD70	1544	1446
10%Nb-BD70	1545	1448
18%Nb-BD70	1544	1447
25%Nb-BD70	1544	1447

Para quantificar o número total de sítios ácidos dos catalisadores, foram analisados os perfis de dessorção da py por meio da termogravimetria (TG) e da termogravimetria derivada (DTG) e analisados por meio da equação 3.1. Os resultados obtidos encontram-se expostos na Tabela 3.6.

$$n_{py}(\text{mmol g}^{-1}) = \frac{\overbrace{\left(\frac{m_{700}}{m_{total} - m_{300}}\right)}^{\text{catalisador com py}} - \overbrace{\left(\frac{m_{700}}{m_{total} - m_{300}}\right)}^{\text{catalisador sem py}}}{MM_{py}} \times 1000 \quad (3.1)$$

onde m_{700} é a perda de massa entre 300 e $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, m_{total} é a massa do material no início da análise, m_{300} é a perda de massa até $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ e MM_{py} é a massa molar da py.

Tabela 3.6: Número total de sítios ácidos nos catalisadores obtidos pela análise termogravimétrica (TG).

Catalisador	n_{py} (mmol g ⁻¹)
HBEA	0,47
BD70	0,21
10%Nb-BD70	0,11
18%Nb-BD70	0,26
25%Nb-BD70	0,15

Embora o percentual de sítios Td tenha aumentado de 52% para 69% do catalisador HBEA para o BD70, o acesso da molécula prova ao sítio foi limitado, o que corrobora com a possibilidade de existirem espécies de Al fora da rede que bloqueiam os sítios ácidos.

Nos gráficos de TG/DTG é possível observar que há perda de massa do catalisador entre a temperatura ambiente, no início da análise, e 300 °C. Este decaimento é referente às moléculas de água e piridina adsorvidas fisicamente. Acima de 300 °C há a dessorção da py adsorvida quimicamente nos sítios ácidos.

Conforme indicado na Figura 3.5, a impregnação com Nb também diminuiu a quantidade de Al Td e formou Al Oh e Al I, o que culminou na redução dos sítios ácidos de Brönsted. Este acontecimento pode ter influenciado na redução do número total de sítios ácidos que adsorveram a molécula prova e que foram detectadas por TG/DTA. Apesar da impregnação aquosa também resultar na diminuição dos sítios ácidos contabilizados, a medida em que se eleva o percentual de Nb₂O₅ acrescido ao suporte, nota-se uma elevação no número de sítios. Por causa disso, infere-se que este óxido contribui com sítios ácidos que interagem com a molécula prova e, de acordo com o que foi explanado anteriormente, espera-se que esta contribuição seja com sítios ácidos de Lewis. Mas ainda assim esta elevação não é tão expressiva, uma vez que a nióbia é suportada na superfície do material, o que pode levar ao bloqueio de muitos poros da zeólita e, conseqüentemente, de muitos sítios de Brönsted. Além disso, a elevação na área mesoporosa do catalisador 18%Nb-BD70, indicada na Figura 3.3, pode corroborar com a maior quantidade de sítios observada para este catalisador impregnado em relação aos demais (10% e 25%Nb-BD70).

3.2.1 Titulação Calorimétrica

As titulações calorimétricas forneceram o calor liberado após a adição de py (molécula prova) ao catalisador, que está diretamente relacionado com a interação entre a base e os sítios ácidos (Brönsted e Lewis) presentes na superfície. A curva correspondente à entalpia calculada *versus* a quantidade de py adicionada está ilustrada na Figura 3.8. No início da titulação, a py reage preferencialmente com os sítios ácidos de Brönsted em virtude da energia livre associada a estes locais. No meio da titulação, há interação simultânea da base com os demais sítios de Brönsted e com os sítios de Lewis. Ao final da titulação, a molécula prova interage apenas com os sítios de Lewis restantes.⁶⁷

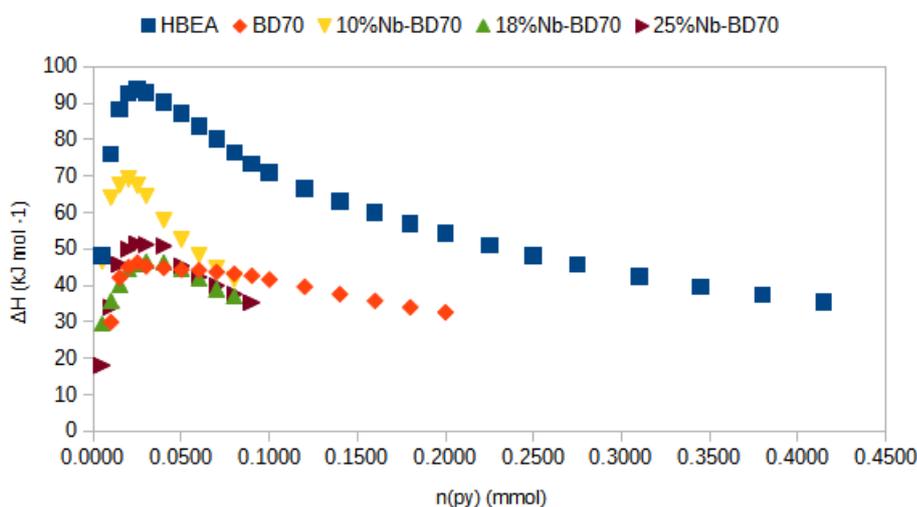


Figura 3.8: Curva calorimétrica da interação entre os catalisadores e piridina em ciclohexano

O resultado da calorimetria em fase líquida para o catalisador HBEA está em concordância com o resultado para o número total de sítios ácidos determinados por adsorção gasosa, que apresenta o maior valor. A curva de calorimetria para o catalisador BD70 foi finalizada com a injeção de um pouco mais de 0,2 mmol de py, o que pode ser indício da diminuição dos sítios ácidos de Brönsted promovida pela desaluminização. Os catalisadores suportados (10, 18 e 25%Nb-BD70) tiveram o final da titulação detectado com menos de 0,1 mmol de py adicionada, o que possivelmente se deu pelo bloqueio dos sítios ácidos de Brönsted pelo Nb_2O_5 adicionado e pelas espécies de Al fora da rede, tornando o acesso da molécula prova a essa região mais difícil.

Garcia et al. (2007) mostraram que a impregnação do óxido de cobre e do pentóxido

de nióbio em sílica-alumina influenciaram no valor da entalpia obtido. No catalisador com 10% (em massa) dos óxidos suportados houve ganho de acidez em comparação ao que possui apenas 5% dos óxidos. Porém, o aumento no percentual de impregnação resultou no decréscimo do calor detectado. Segundo os autores, isso pode ter acontecido porque a grande quantidade dos óxidos suportados bloqueou consideravelmente o acesso da piridina aos poros do catalisador.

Com a titulação calorimétrica dos catalisadores caracterizados neste trabalho, foram identificados dois sítios ácidos diferentes assim como a entalpia característica de cada um deles. Os resultados encontram-se apresentados na Tabela 3.7.

Tabela 3.7: Quantidade (n), em mmol g^{-1} e entalpia ($-\Delta H$), em kJ mol^{-1} , dos sítios ácidos obtidos por meio da calorimetria com adsorção de piridina nos catalisadores.

Catalisador	$-\Delta H_1$ (kJ mol^{-1})	n_1 (mmol g^{-1})	$-\Delta H_2$ (kJ mol^{-1})	n_2 (mmol g^{-1})
HBEA	92	0,19	17,7	0,63
BD70	51,2	0,16	21	0,24
10%Nb-BD70	68,7	0,06	25,2	0,10
18%Nb-BD70	49,7	0,07	24,4	0,11
25%Nb-BD70	56,6	0,09	22,9	0,11

De modo geral, verifica-se que existem mais sítios do tipo n_2 que os sítios do tipo n_1 . Além disso, nota-se também um decréscimo na quantidade de ambos os sítios, mas este valor volta a subir levemente com a impregnação aquosa de Nb. Não obstante, a energia associada aos sítios n_1 é superior a dos sítios n_2 . Diante destas constatações, presume-se que, mesmo em menor quantidade, a energia associada aos sítios n_1 é maior, o que os caracteriza como os sítios fortes, e os sítios n_2 correspondem aos sítios fracos. Associando estes resultados com os da Figura 3.8, é possível inferir que os sítios fortes correspondem aos de Brønsted e que os sítios fracos correspondem aos de Lewis.

3.3 Reações de desidratação catalítica e análise elementar

Os catalisadores preparados e caracterizados na Seção 3.1 foram submetidos às reações de desidratação em um sistema descrito na Seção 2.5.1. Finalizadas as reações, os mesmos foram removidos do sistema e avaliados por meio da análise elementar para estimar o coque formado.

3.3.1 Conversão catalítica do etanol medida por cromatografia gasosa (CG)

Para avaliar o desempenho catalítico de cada catalisador preparado, as reações de desidratação foram feitas sob diferentes temperaturas: 230, 250 e 300 °C, em baixo WHSV (57 h^{-1}) e monitoradas do pulso 1 ao 50.⁸

Para quantificar o etanol que realmente atinge o leito catalítico na reação de desidratação, foram realizadas três corridas apenas com o etanol (sem catalisador) nas três temperaturas reacionais utilizadas. Os resultados obtidos encontram-se ilustrados nas figuras do Apêndice A. Como as três corridas apresentaram o mesmo perfil, para simplificar, apenas uma delas está indicada para cada temperatura. Depois, calculou-se uma média da quantidade de etanol que, de fato, atinge o catalisador e esta quantia foi adotada como a total de etanol que atinge o leito catalítico. A partir do resultado obtido, foram realizados os cálculos de seletividade para dietil éter (DEE), etileno e outros produtos que podem ter sido formados (como CO_2 , H_2O ou aldeído).

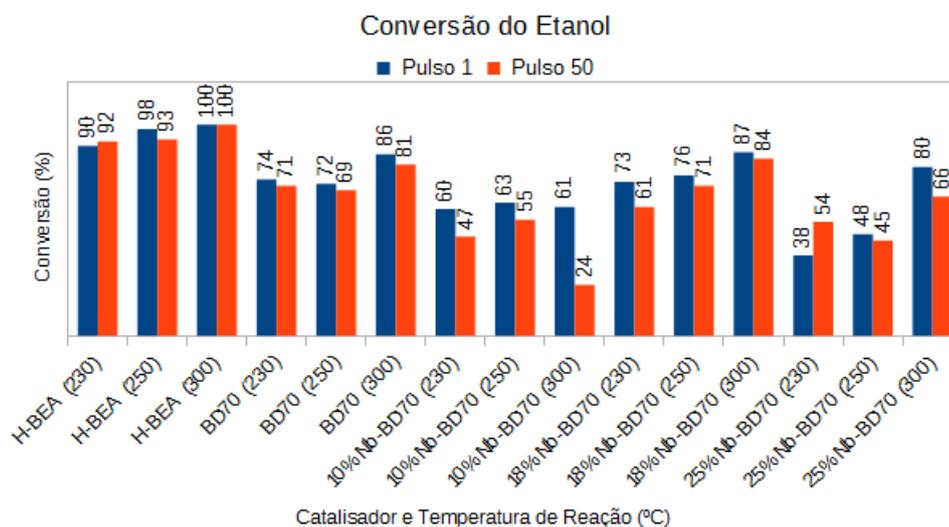


Figura 3.9: Conversão do etanol no leito catalítico - Pulso 1 e 50

A Figura 3.9 apresenta o percentual de conversão do etanol nos pulsos 1 e 50, nas diferentes temperaturas avaliadas. O catalisador HBEA, dentre os utilizados neste trabalho, foi o que mais possibilitou a conversão do etanol em algum produto, com percentuais superiores a 90%. Mesmo no pulso 50, onde é esperado que tenha maior quantidade de coque no catalisador o que, conseqüentemente, reduz o desempenho catalítico, as conversões

se mantiveram acima de 90%.

A desaluminização diminuiu o desempenho catalítico da zeólita, uma vez que apresentou percentuais de conversão entre 71 e 86%. Mas ainda assim, é notável que temperaturas mais elevadas favoreceram a obtenção de mais produtos, sendo a reação em 300 °C 10% mais elevada em relação a reação que aconteceu em 230 °C.

A impregnação aquosa com Nb_2O_5 também influenciou na queda do desempenho catalítico da zeólita *BEA, onde os percentuais de conversão ficaram em torno de 60% para o catalisador 10%Nb-BD70 e decaíram consideravelmente no pulso 50. O desempenho catalítico também cresceu com o aumento do percentual de impregnação, que ficou entre 73 e 87% no pulso 1, mas decaiu levemente no pulso 50. Apesar disso, o catalisador com o maior percentual de nióbia suportada (25%Nb-BD70) apresentou a menor conversão dentre os catalisadores a 230 °C (38% no pulso 1), mas que foi elevado na temperatura de 300 °C. Inesperadamente, para este mesmo catalisador, a conversão foi maior no pulso 50 para $T = 230$ °C.

Com os resultados da conversão do etanol, é aceitável inferir que os sítios ácidos de Brönsted e Lewis tenham influenciado diretamente na desidratação catalítica. Como o catalisador HBEA não sofreu nenhuma modificação, este é o que mais possui sítios ácidos de Brönsted (tanto aqueles existentes em decorrência das espécies de Al Td quanto aqueles dos grupos silanóis). Da mesma forma, temperaturas mais elevadas também contribuíram para o desempenho catalítico. Com a desaluminização (e a diminuição dos sítios ácidos de Brönsted) também foi identificado um desempenho catalítico inferior, mas que ascende com temperaturas mais elevadas. A adição da nióbia como suporte possibilitou maior percentual de conversão, o que possivelmente se deu pelo ganho de sítios de Lewis. Ainda assim, o catalisador 10%Nb-BD70 teve atividade catalítica inferior ao catalisador que foi apenas desaluminizado, o que pode ter sido determinado pela obstrução dos poros zeolíticos, impedindo que o etanol acesse parte dos sítios ácidos de Brönsted. Com mais nióbia suportada na rede zeolítica, nota-se um ganho no desempenho catalítico, uma vez que mais sítios ácidos de Lewis pode, de certa forma, compensar a falta dos sítios de Brönsted. Por fim, o catalisador com maior quantidade de material suportado apresenta baixa atividade catalítica que só é compensada em 300 °C. Dessa maneira, infere-se que altas temperaturas influenciam significativamente a conversão catalítica.

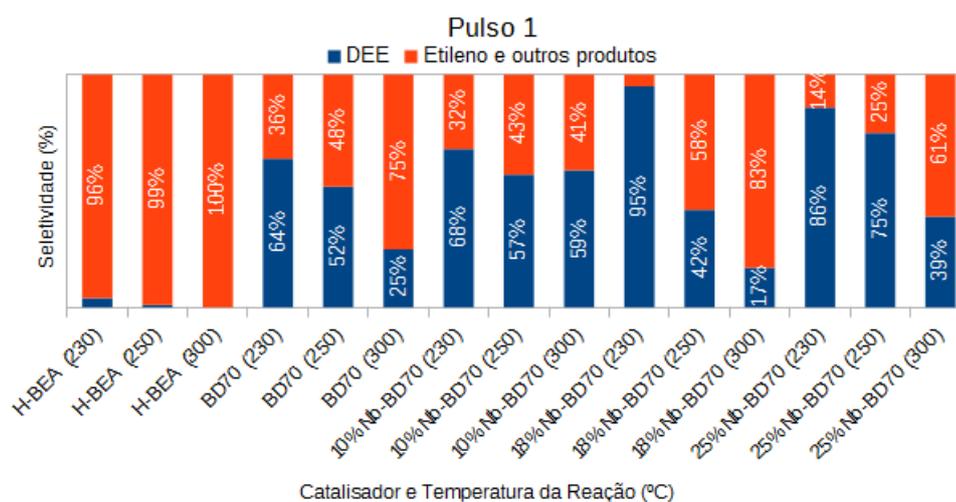


Figura 3.10: Seletividade para DEE, etileno e outros produtos no pulso 1

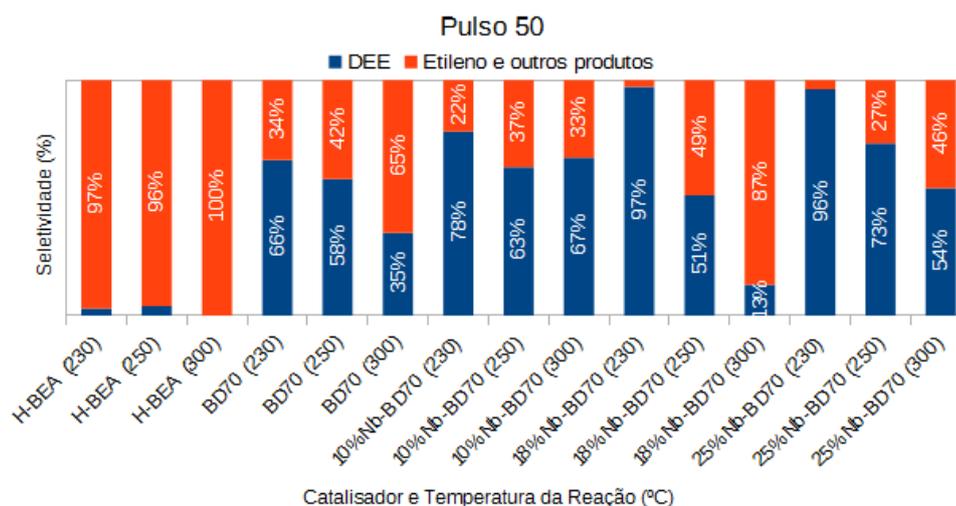


Figura 3.11: Seletividade para DEE, etileno e outros produtos no pulso 50.

As Figuras 3.10 e 3.11 ilustram, respectivamente, a seletividade ao DEE, ao etileno e a outros produtos na primeira e na quinquagésima injeção de etanol sob o leito catalítico. É interessante notar a seletividade para etileno e outros produtos é superior a 95% com o catalisador HBEA e chega a 100% quando realizada a desidratação em 300 °C. Além disso, conforme os resultados ilustrados no Apêndice A, este alto percentual é referente ao etileno. A seletividade do catalisador BD70 foi maior que 60% em 230 °C para DEE, mas decaiu com o aumento da temperatura. A impregnação aquosa com o Nb₂O₅ também influenciou no ganho de seletividade para DEE, onde a formação deste produto foi

favorecida em temperaturas mais baixas, mas em 300 °C apresentou 59% de seletividade. Com o catalisador 18%Nb-BD70 na reação em 230 °C, obteve-se 95% de seletividade para o DEE mas apenas 17% de seletividade em 300 °C. Por fim, com o catalisador 25%Nb-BD70 (com maior percentual de Nb impregnado), a seletividade caiu de 86 para 39% com o aumento da temperatura de 230 para 300 °C.

Nas reações que aconteceram no pulso 50 não foi notada uma mudança de perfil de seletividade: temperaturas mais altas ainda favoreciam a formação do etileno e as mais baixas ainda favoreciam a formação do DEE; o catalisador HBEA, em 300 °C, apresentou 100% de seletividade para etileno; em 230 °C, a desaluminização associada com a elevação do percentual do óxido de Nb contribuiu para a formação do DEE, alcançando a marca de 97% de seletividade com o catalisador 18%Nb-BD70.

Destes resultados, é possível inferir que a produção do DEE teve influência pela difusão do reagente sob o catalisador. A desaluminização aumentou a quantidade de mesoporos (o que favorece o acesso dos reagente aos sítios ácidos numa reação bimolecular), aumentou a hidrofobicidade do catalisador (eliminando possíveis interações da água com os sítios ácidos) e diminuiu a quantidade dos sítios ácidos de Brønsted (que favorecem a formação do etileno), fatores que influenciam na seletividade para DEE. Além disso, o baixo WHSV durante a reação favoreceu o acesso do etanol aos sítios ácidos de Lewis, advindo tanto do óxido suportado quanto do Al fora da rede, que também favorece a formação do DEE. O resultado dessa combinação possibilitou a produção do DEE de forma altamente seletiva.^{6, 8, 68}

3.3.2 Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN)

Tabela 3.8: Percentual de carbono (coque) formado após as reações de desidratação em 230, 250 e 300 °C

Catalisador e Temperatura da Reação (°C)	%C
HBEA (230)	4,07
HBEA (250)	- ^a
HBEA (300)	- ^a
BD70 (230)	1,02
BD70 (250)	- ^a
BD70 (300)	- ^a
10%Nb-BD70 (230)	0,86
10%Nb-BD70 (250)	0,78
10%Nb-BD70 (300)	2,45
18%Nb-BD70 (230)	0,62
18%Nb-BD70 (250)	0,75
18%Nb-BD70 (300)	2,73
25%Nb-BD70 (230)	0,79
25%Nb-BD70 (250)	2,66
25%Nb-BD70 (300)	2,10

A Tabela 3.8 apresenta o percentual de carbono (coque) formado e depositado, nos catalisadores, após as reações de desidratação. Este percentual foi medido por meio da análise elementar, descrita na Seção 2.5.2. Dos resultados obtidos, depreende-se que o percentual de coque formado aumenta a medida em que se eleva a temperatura reacional.

^aNão obtido.

Conclusões e Perspectivas

As modificações com vistas o aumento da seletividade catalítica foram promissoras e a nióbia suportada na rede zeolítica possibilitou o reajuste deste material para o ganho de seletividade na formação de um produto de importância industrial ímpar.

As análises de FT-IR apontaram para um desvio no número de onda característico dos tetraedros SiO_4 da zeólita *BEA, que pode corresponder inclusive a espécie catiônica Nb(V) , proveniente do material suportado. Também foi notada a formação de grupos silanóis, que possuem acidez de Brønsted menos pronunciada que a do grupo Si-O-Al. Apesar disso, não foi detectada a presença de Nb na estrutura zeolítica com o método adotado para suportar a zeólita, mas que o processo de desaluminização foi bem sucedido.

Com as análises de DRX, foi verificado também que as modificações empregadas não comprometeram a estrutura zeolítica, de forma que a impregnação do Nb aconteceu na forma de óxido (Nb_2O_5), mas que a formação dos aglomerados só foi detectada no catalisador 25%Nb-BD70. Antes deste percentual, o material foi bem disperso pelo suporte.

A área superficial específica, a área microporosa, o volume dos microporos e a área mesoporosa diminuíram após as modificações aplicadas sob a zeólita, o que indica a obstrução dos poros desse material (causada pela presença do suporte ou do Al fora da rede que não saiu completamente com a lavagem). Por outro lado, para a amostra com 18% de Nb, houve aumento no diâmetro dos mesoporos, o que pode possibilitar o acesso dos reagentes aos sítios catalíticos ativos.

Os espectros de RMN-MAS do ^{27}Al revelaram que as modificações exercidas diminuíram o percentual de Al Td dos catalisadores, o que reduziu, conseqüentemente, o número de sítios ácidos de Brønsted. Diante deste resultado, inferiu-se que haverá menor seletividade na formação dos produtos que dependam destes sítios.

A adsorção gasosa de py associada com as análises de FT-IR possibilitou que fossem identificados os sítios de Brønsted e Lewis dos catalisadores. Com as análises de TG/DTG, verifica-se que o número total de sítios ácidos diminuiu com a desaluminização mas que

voltou a crescer com impregnação do óxido do metal. Dessa maneira, depreende-se que o Nb_2O_5 pode ter contribuído com o número de sítios ácidos, muito provavelmente de Lewis.

Com a titulação calorimétrica, verificou-se que o catalisador preparado possui dois tipos de sítios (n_1 e n_2), onde os sítios ácidos mais fortes estão presentes em menor quantidade e que os sítios ácidos mais fracos estão em maior quantidade. Como a literatura reporta a contribuição do Nb com sítios de Lewis, é possível inferir que os sítios ácidos de Brönsted correspondem aos sítios mais fortes e que os sítios ácidos de Lewis correspondem aos sítios mais fracos.

A conversão do etanol, medida por cromatografia gasosa, foi mais elevada em temperaturas mais altas. Apesar disso, houve maior seletividade para DEE as reações que aconteceram em temperaturas mais baixas e com os catalisadores que possuem nióbia suportada. O catalisador 18%Nb-BD70, quando utilizado na reação de 230 °C, apresentou 95 e 97% de seletividade nos pulsos 1 e 50, respectivamente, com baixas condições de WHSV. Notou-se também que o aumento da temperatura também contribuiu para maior formação de coque sob os catalisadores.

A desaluminização da zeólita *BEA, a presença de um percentual moderado (%18 em massa) do pentóxido de nióbio suportado e temperaturas mais baixas (230 °C) foram fundamentais para que houvesse a produção seletiva do DEE. A desaluminização diminuiu a quantidade dos sítios ácidos de Brönsted presentes na superfície do catalisador, o que desfavoreceu a formação do etileno neste sítio. Além disso, o óxido como suporte contribuiu com sítios de Lewis e bloqueava o acesso dos reagentes aos sítios de Brönsted que ainda restavam. A formação do DEE é exotérmica, de forma que a menor temperatura favoreceu seletivamente a formação desta substância. Por fim, baixos valores de WHSV contribuíram para que houvesse a difusão dos reagentes mais controlada pelo catalisador. Mesmo que os sítios de Brönsted sejam mais fortes, a difusão mais lenta possibilitou também o acesso dos reagentes aos sítios que favoreciam a formação do DEE.

Como perspectiva para este trabalho, é interessante avaliar se há competição entre os sítios de Lewis característicos das espécies EFAL e do óxido de nióbio e avaliar qual deles contribui mais para a formação do DEE. Análises por meio da microscopia eletrônica de transmissão são desejáveis para verificação das espécies de nióbio suportadas na zeólita.

Referências Bibliográficas

- ¹ Jiří Čejka and Russell E Morris. *Zeolites in catalysis: properties and applications*, volume 28. Royal Society of Chemistry, 2017.
- ² Giuseppe Giannetto, Arturo Montes, and Gerardo Rodríguez. Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales. *Caracas*, 1990.
- ³ Maria Ziolek and Izabela Sobczak. The role of niobium component in heterogeneous catalysts. *Catalysis Today*, 285:211–225, 2017.
- ⁴ Izabela Nowak and Maria Ziolek. Niobium compounds: preparation, characterization, and application in heterogeneous catalysis. *Chemical Reviews*, 99(12):3603–3624, 1999.
- ⁵ Stanislaw Dzwigaj, Yannick Millot, Christophe Méthivier, and Michel Che. Incorporation of nb (v) into bea zeolite investigated by xrd, nmr, ir, dr uv–vis, and xps. *Microporous and Mesoporous Materials*, 130(1-3):162–166, 2010.
- ⁶ Pavlo I Kyriienko, Olga V Larina, Nataliia O Popovych, Sergiy O Soloviev, Yannick Millot, and Stanislaw Dzwigaj. Effect of the niobium state on the properties of nb-sibea as bifunctional catalysts for gas-and liquid-phase tandem processes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 424:27–36, 2016.
- ⁷ Shang-bin Liu, Jin-Fu Wu, Long-Ja Ma, Tseng-Chang Tsai, and Ikai Wang. On the thermal stability of zeolite beta. *Journal of Catalysis*, 132(2):432–439, 1991.
- ⁸ Maria Clara Clemente, Deborah Valadares, André Lacava, Lais Barbosa, Gesley Martins, José Dias, and Sílvia Dias. Catalytic transformation conditions of ethanol on dealuminated bea zeolites. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 01 2019.
- ⁹ Patrick S Bárcia, José AC Silva, and Alírio E Rodrigues. Adsorption equilibrium and kinetics of branched hexane isomers in pellets of beta zeolite. *Microporous and mesoporous materials*, 79(1-3):145–163, 2005.

- ¹⁰ Penghua Che, Fang Lu, Xiaoqin Si, Hong Ma, Xin Nie, and Jie Xu. A strategy of ketalization for the catalytic selective dehydration of biomass-based polyols over h-beta zeolite. *Green chemistry*, 20(3):634–640, 2018.
- ¹¹ Tanutporn Kamsuwan, Piyasan Prasertthdam, and Bunjerd Jongsonjit. Diethyl ether production during catalytic dehydration of ethanol over ru-and pt-modified h-beta zeolite catalysts. *Journal of oleo science*, 66(2):199–207, 2017.
- ¹² Brandon C Bukowski, Jason S Bates, Rajamani Gounder, and Jeffrey Greeley. First principles, microkinetic, and experimental analysis of lewis acid site speciation during ethanol dehydration on sn-beta zeolites. *Journal of Catalysis*, 365:261–276, 2018.
- ¹³ Zhen Huang, Xiao-Fei Ru, Yu-Hua Guo, Ya-Tong Zhu, and Li-Jun Teng. Pva/h- β zeolite mixed matrix membranes for pervaporation dehydration of isopropanol-water mixtures. *Membrane Water Treatment*, 10(2):165–178, 2019.
- ¹⁴ Dilek Varisli, Timur Dogu, and Gulsen Dogu. Ethylene and diethyl-ether production by dehydration reaction of ethanol over different heteropolyacid catalysts. *Chemical Engineering Science*, 62(18-20):5349–5352, 2007.
- ¹⁵ Denise Fan, Der-Jong Dai, and Ho-Shing Wu. Ethylene formation by catalytic dehydration of ethanol with industrial considerations. *Materials*, 6(1):101–115, 2013.
- ¹⁶ Jiah Chee Soh, Soo Ling Chong, and Chin Kui Cheng. Ethylene production from ethanol dehydration over zeolite y under mild conditions. pages 189–192, 2017.
- ¹⁷ Tais Klein Rodrigues de Oliveira, Morgana Rosset, and Oscar W Perez-Lopez. Ethanol dehydration to diethyl ether over cu-fe/zsm-5 catalysts. *Catalysis Communications*, 104:32–36, 2018.
- ¹⁸ Mohau Moshoeshoe, MS Nadiye-Tabbiruka, and VA Obuseng. Review of the chemistry, structure, properties and applications of zeolites. *Am. J. Mater. Sci*, 7(5):196–221, 2017.
- ¹⁹ Ch Baerlocher, Lynne B McCusker, and David H Olson. *Atlas of zeolite framework types*. Elsevier, 2007.
- ²⁰ Robert L Augustine. *Heterogeneous catalysis for the synthetic chemist*. CRC Press, 1995.

- ²¹ Jun Huang, Yijiao Jiang, VR Reddy Marthala, Bejoy Thomas, Ekaterina Romanova, and Michael Hunger. Characterization and acidic properties of aluminum-exchanged zeolites x and y. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(10):3811–3818, 2008.
- ²² Nina V Vlasenko, Yuri N Kochkin, German M Telbiz, Oleksiy V Shvets, and Peter E Strizhak. Insight into the active site nature of zeolite h-bea for liquid phase etherification of isobutylene with ethanol. *RSC Advances*, 9(62):35957–35968, 2019.
- ²³ Michikazu Hara, Kiyotaka Nakajima, and Keigo Kamata. Recent progress in the development of solid catalysts for biomass conversion into high value-added chemicals. *Science and technology of advanced materials*, 16(3):034903, 2015.
- ²⁴ Russell S Drago. *Applications of Electrostatic-Covalent Models in Chemistry*. Surfside Scientific Publishers, 1994.
- ²⁵ Yasunori Oumi, Jou Takahashi, Kazuyoshi Takeshima, Hery Jon, and Tsuneji Sano. Re-alumination of zeolite y under acidic conditions. *Journal of Porous Materials*, 14(1):19–26, 2007.
- ²⁶ Arthur W Chester and Eric G Derouane. *Zeolite characterization and catalysis*. Springer, 2009.
- ²⁷ Michel Guisnet and Jean-Pierre Gilson. *Zeolites for cleaner technologies*, volume 3. Imperial College Press London, 2002.
- ²⁸ L Cherif, FZ El-Berrichi, A Bengueddach, P Tougne, and J Fraissard. Structural evolution of calcium-exchanged (nh₄)₂sif₆-dealuminated y zeolite after various chemical treatments. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 220(1-3):83–89, 2003.
- ²⁹ Anton Petushkov, Giorvanni Merilis, and Sarah C Larsen. From nanoparticles to hierarchical structures: Controlling the morphology of zeolite beta. *Microporous and Mesoporous Materials*, 143(1):97–103, 2011.
- ³⁰ Jian Zhang, Liang Wang, Guoxiong Wang, Fang Chen, Jie Zhu, Chengtao Wang, Chaqun Bian, Shuxiang Pan, and Feng-Shou Xiao. Hierarchical sn-beta zeolite catalyst for

- the conversion of sugars to alkyl lactates. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(4):3123–3131, 2017.
- ³¹ Dipali P Upare, S Park, MS Kim, Y-P Jeon, J Kim, D Lee, J Lee, H Chang, S Choi, W Choi, et al. Selective hydrocracking of pyrolysis fuel oil into benzene, toluene and xylene over como/beta zeolite catalyst. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 46:356–363, 2017.
- ³² Avelino Corma, Marie T Navarro, Fernando Rey, Jordi Rius, and Susana Valencia. Pure polymorph c of zeolite beta synthesized by using framework isomorphous substitution as a structure-directing mechanism. *Angewandte Chemie International Edition*, 40(12):2277–2280, 2001.
- ³³ JM Newsam, M MoJ Treacy, WT Koetsier, and CB de Gruyter. Structural characterization of zeolite beta. *Proceedings of the royal society of London. A. mathematical and physical sciences*, 420(1859):375–405, 1988.
- ³⁴ Júlia M Müller, Gustavo C Mesquita, Sheila M Franco, Luciana D Borges, Julio L de Macedo, José A Dias, and Sílvia CL Dias. Solid-state dealumination of zeolites for use as catalysts in alcohol dehydration. *Microporous and Mesoporous Materials*, 204:50–57, 2015.
- ³⁵ HK Beyer, G Borbély-Pálné, and J Wu. Solid-state dealumination of zeolites. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, volume 84, pages 933–940. Elsevier, 1994.
- ³⁶ Joaquín Pérez Pariente and Manuel Sánchez-Sánchez. *Structure and reactivity of metals in zeolite materials*. Springer, 2018.
- ³⁷ Michal Mazur, Valeryia Kasneryk, Jan Prech, Federico Brivio, Cristina Ochoa-Hernandez, Alvaro Mayoral, Martin Kubu, and J. Cejka. Zeolite framework functionalisation by tuneable incorporation of various metals into the ipc-2 zeolite. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 5(11):2746–2755, 2018.
- ³⁸ Bo Tang, Weili Dai, Xiaoming Sun, Naijia Guan, Landong Li, and Michael Hunger. A procedure for the preparation of ti-beta zeolites for catalytic epoxidation with hydrogen peroxide. *Green Chemistry*, 16(4):2281–2291, 2014.

- ³⁹ GC Almeida, JC Barros, and RS Moneteiro. *Nióbio: o elemento do século XXI. Coleção Química no Cotidiano.*, volume 14. Sociedade Brasileira de Química, São Paulo, 2019.
- ⁴⁰ Kiyotaka Nakajima, Yusuke Baba, Ryouhei Noma, Masaaki Kitano, Junko N. Kondo, Shigenobu Hayashi, and Michikazu Hara. Nb₂O₅·nH₂O as a heterogeneous catalyst with water-tolerant lewis acid sites. *Journal of the American Chemical Society*, 133(12):4224–4227, 2011.
- ⁴¹ Gelson TST da Silva, André E Nogueira, Jessica A Oliveira, Juliana A Torres, Osmando F Lopes, and Caue Ribeiro. Acidic surface niobium pentoxide is catalytic active for CO₂ photoreduction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 242:349–357, 2019.
- ⁴² Claudio Nico, T Monteiro, and Manuel PF Graça. Niobium oxides and niobates physical properties: review and prospects. *Progress in Materials Science*, 80:1–37, 2016.
- ⁴³ Kai Skrodzky, Margarida M Antunes, Xianying Han, Saveria Santangelo, Gudrun Scholz, Anabela A Valente, Nicola Pinna, and Patricia A Russo. Niobium pentoxide nanomaterials with distorted structures as efficient acid catalysts. *Communications Chemistry*, 2(1):1–11, 2019.
- ⁴⁴ Wellington M Ventura, Daniel C Batalha, Humberto V Fajardo, Jason G Taylor, Natalia H Marins, Bruno S NoreMBERG, Tomasz Tanski, and Neftali LV Carreno. Low temperature liquid phase catalytic oxidation of aniline promoted by niobium pentoxide micro and nanoparticles. *Catalysis Communications*, 99:135–140, 2017.
- ⁴⁵ C Ferreira, A Araujo, V Calvino-Casilda, MG Cutrufello, E Rombi, AM Fonseca, MA Bañares, and Isabel C Neves. Y zeolite-supported niobium pentoxide catalysts for the glycerol acetalization reaction. *Microporous and Mesoporous Materials*, 271:243–251, 2018.
- ⁴⁶ Kozo Tanabe. Catalytic application of niobium compounds. *Catalysis Today*, 78(1-4):65–77, 2003.
- ⁴⁷ Tetsuya Shishido, Tomoyuki Kitano, Kentaro Teramura, and Tsunehiro Tanaka. Generation of Brønsted acid over alumina-supported niobia calcined at high temperatures. *Topics in Catalysis*, 53(7-10):672–677, 2010.

- ⁴⁸ Avelino Corma, Francesc X Llabreés i Xamena, Carmelo Prestipino, Michael Renz, and Susana Valencia. Water resistant, catalytically active nb and ta isolated lewis acid sites, homogeneously distributed by direct synthesis in a beta zeolite. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(26):11306–11315, 2009.
- ⁴⁹ Minhua Zhang and Yingzhe Yu. Dehydration of ethanol to ethylene. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(28):9505–9514, 2013.
- ⁵⁰ Pablo J Bereciartua, Ángel Cantín, Avelino Corma, José L Jordá, Miguel Palomino, Fernando Rey, Susana Valencia, Edward W Corcoran, Pavel Kortunov, Peter I Ravikovitch, et al. Control of zeolite framework flexibility and pore topology for separation of ethane and ethylene. *Science*, 358(6366):1068–1071, 2017.
- ⁵¹ Zach Jensen, Edward Kim, Soonhyoung Kwon, Terry ZH Gani, Yuriy Roman-Leshkov, Manuel Moliner, Avelino Corma, and Elsa Olivetti. A machine learning approach to zeolite synthesis enabled by automatic literature data extraction. *ACS central science*, 5(5):892–899, 2019.
- ⁵² Xian Zhang, Rijie Wang, Xiaoxia Yang, and Fengbao Zhang. Comparison of four catalysts in the catalytic dehydration of ethanol to ethylene. *Microporous and Mesoporous Materials*, 116(1-3):210–215, 2008.
- ⁵³ Isao Takahara, Masahiro Saito, Megumu Inaba, and Kazuhisa Murata. Dehydration of ethanol into ethylene over solid acid catalysts. *Catalysis Letters*, 105(3-4):249–252, 2005.
- ⁵⁴ Riza Alviany, Arifuddin Wahyudi, Ignatius Gunardi, Achmad Roesyadi, Firman Kurniawansyah, and Danawati Hari Prajitno. Diethyl ether production as a substitute for gasoline. In *MATEC Web of Conferences*, volume 156, page 06003. EDP Sciences, 2018.
- ⁵⁵ Luc-Sy Tran, Julia Pieper, Hans-Heinrich Carstensen, Hao Zhao, Isabelle Graf, Yiguang Ju, Fei Qi, and Katharina Kohse-Höinghaus. Experimental and kinetic modeling study of diethyl ether flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, 36(1):1165–1173, 2017.
- ⁵⁶ Harish Venu and Venkataramanan Madhavan. Influence of diethyl ether (dee) addition in ethanol-biodiesel-diesel (ebd) and methanol-biodiesel-diesel (mbd) blends in a diesel engine. *Fuel*, 189:377–390, 2017.

- ⁵⁷ Balaji Mohan, Wenming Yang, Wenbin Yu, and Kun Lin Tay. Numerical analysis of spray characteristics of dimethyl ether and diethyl ether fuel. *Applied Energy*, 185:1403–1410, 2017.
- ⁵⁸ HV Srikanth, J Venkatesh, Sharanappa Godiganur, and Bhaskar Manne. Acetone and diethyl ether: Improve cold flow properties of dairy washed milkscum biodiesel. *Renewable Energy*, 130:446–451, 2019.
- ⁵⁹ Ronaldo Ferreira do Nascimento, Ari Clecius Alves de Lima, Carla Bastos Vidal, Diego de Quadros Melo, and Giselle Santiago Cabral Raulino. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. 2014.
- ⁶⁰ Elon Ferreira de Freitas. Reação de esterificação e de biginelli via catálise por polioxometalatos impregnados em zeólita y. 2017.
- ⁶¹ K Byrappa and BV Suresh Kumar. Characterization of zeolites by infrared spectroscopy. *Asian Journal of Chemistry*, 19(6):4933, 2007.
- ⁶² Elon F Freitas, Agabo AL Araujo, Mateus F Paiva, Sílvia CL Dias, and Jose A Dias. Comparative acidity of bea and y zeolite composites with 12-tungstophosphoric and 12-tungstosilicic acids. *Molecular Catalysis*, 458:152–160, 2018.
- ⁶³ Wenhua Fu, Zhiqing Yuan, Shaoqing Jin, Wei Liu, Zhendong Wang, Chuanming Wang, Yangdong Wang, Weimin Yang, and Ming-Yuan He. Cooperative structure-directing effect of choline cation and* bea zeolite in the synthesis of aluminogermanosilicate iwr zeolite. *Chinese Journal of Catalysis*, 40(6):856–866, 2019.
- ⁶⁴ VS Braga, FA da C Garcia, JA Dias, and Sílvia CL Dias. Phase transition in niobium pentoxide supported on silica-alumina. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 92(3):851–855, 2008.
- ⁶⁵ Angela M Raba, Jorge Bautista-Ruíz, and Miryam R Joya. Synthesis and structural properties of niobium pentoxide powders: A comparative study of the growth process. *Materials Research*, 19(6):1381–1387, 2016.
- ⁶⁶ Xin Zeng, Zichun Wang, Jia Ding, Leizhi Wang, Yijiao Jiang, Catherine Stampfl, Michael Hunger, and Jun Huang. Catalytic arene alkylation over h-beta zeolite: Influence

- of zeolite shape selectivity and reactant nucleophilicity. *Journal of Catalysis*, 380:9–20, 2019.
- ⁶⁷ Fillipe AC Garcia, Valdeilson S Braga, Júnia CM Silva, José A Dias, Sílvia CL Dias, and Jorge LB Davo. Acidic characterization of copper oxide and niobium pentoxide supported on silica–alumina. *Catalysis Letters*, 119(1-2):101–107, 2007.
- ⁶⁸ Julio Lemos de Macedo, Grace Ferreira Ghesti, José Alves Dias, and Sílvia Cláudia Loureiro Dias. Liquid phase calorimetry and adsorption analyses of zeolite beta acidity. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10(11):1584–1592, 2008.

A Reações de Desidratação

- Padrões de etanol

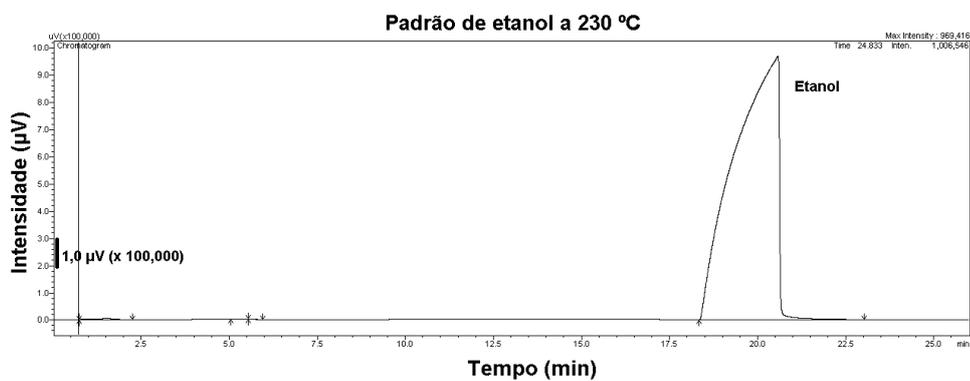


Figura A.1: Padrão de etanol - 230 °C

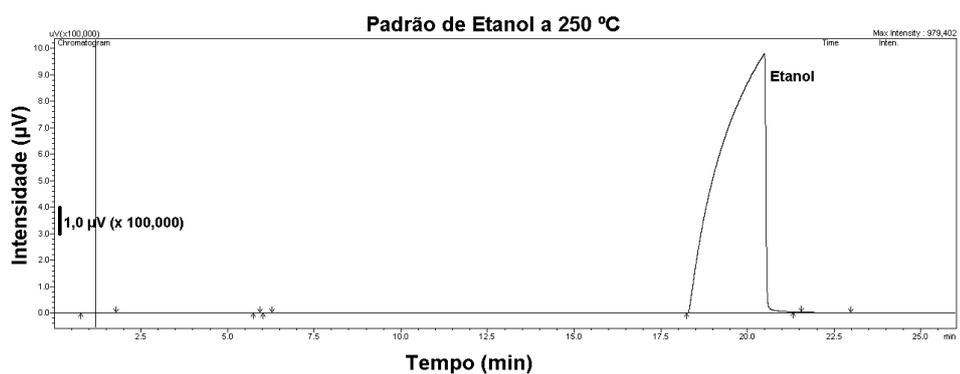


Figura A.2: Padrão de etanol - 250 °C

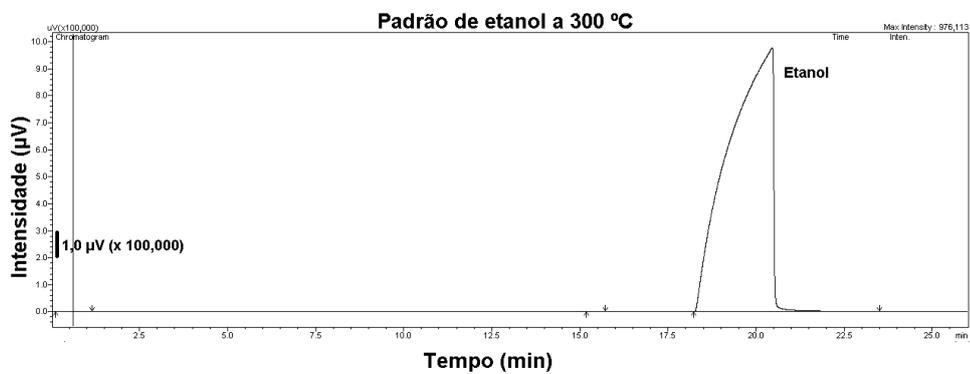


Figura A.3: Padrão de etanol - 300 °C

- 230 °C - Pulso 1

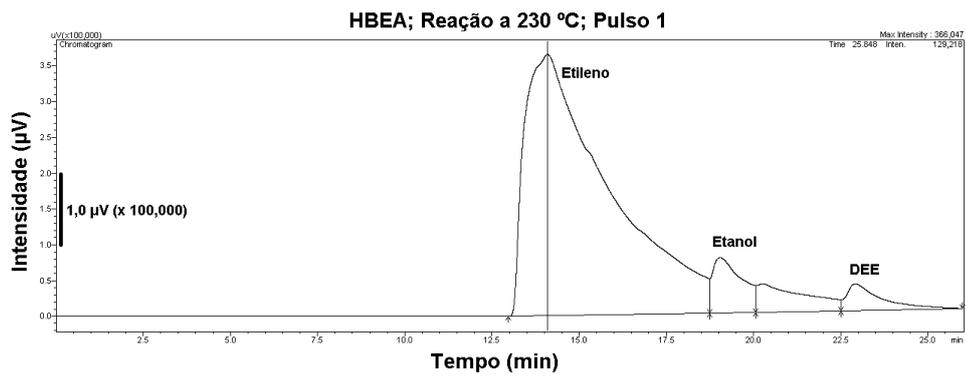


Figura A.4: HBEA, 230 °C, Pulso 1

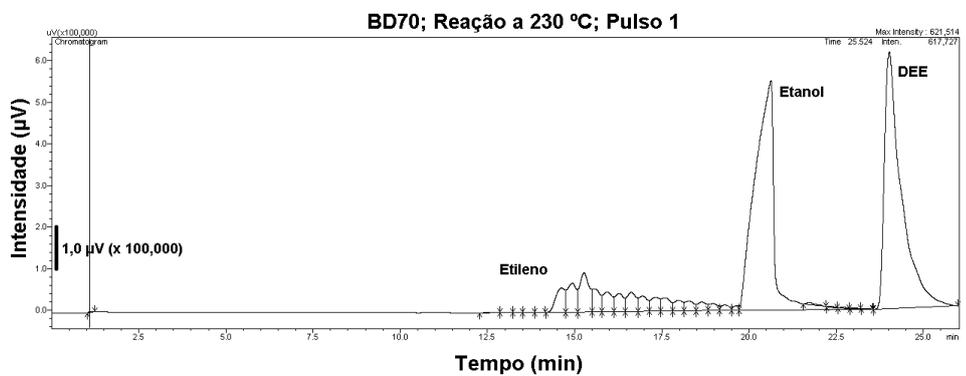


Figura A.5: BD70, 230 °C, Pulso 1

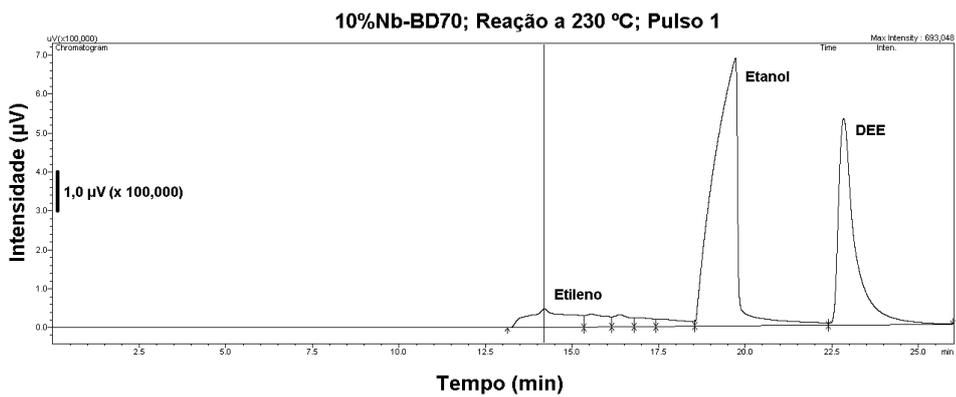


Figura A.6: 10%Nb-BD70, 230 °C, Pulso 1

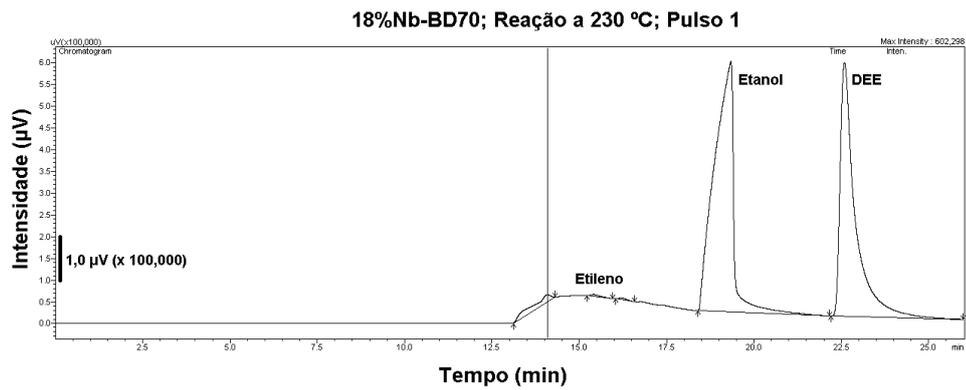


Figura A.7: 18%Nb-BD70, 230 °C, Pulso 1

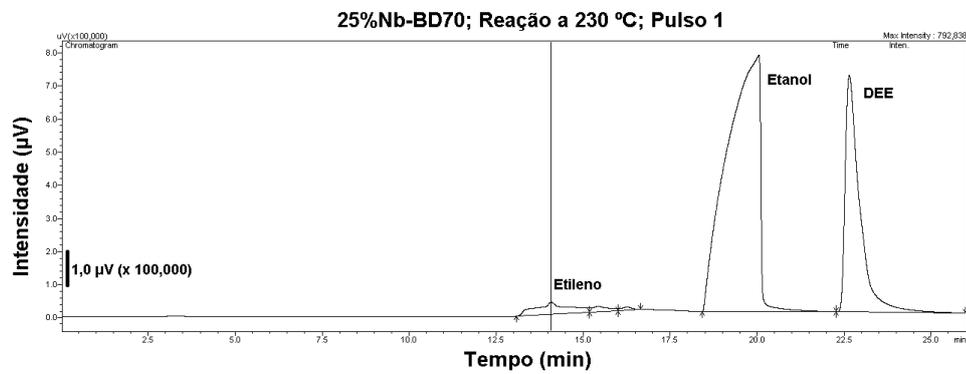


Figura A.8: 25%Nb-BD70, 230 °C, Pulso 1

- 230 °C - Pulso 50

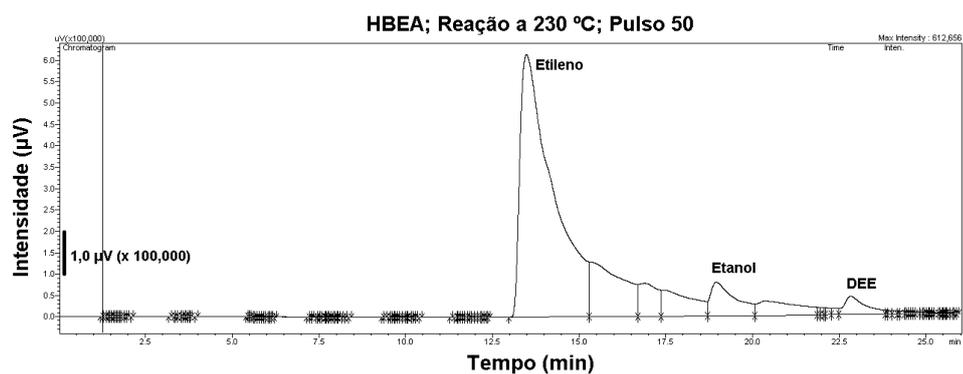


Figura A.9: HBEA, 230 °C, Pulso 50

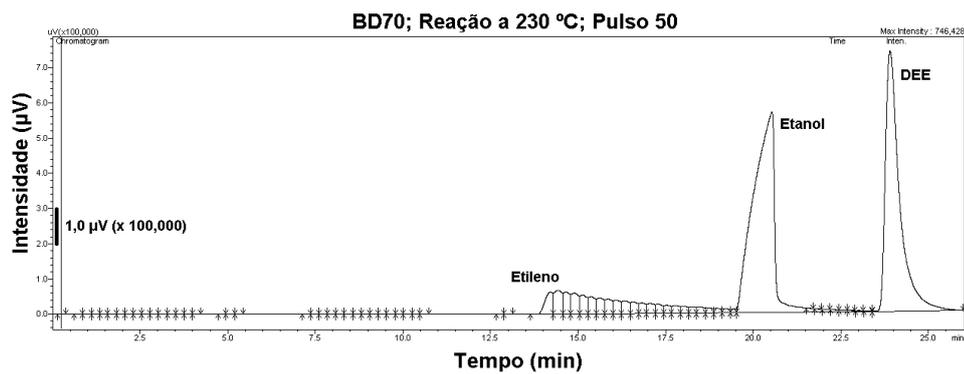


Figura A.10: BD70, 230 °C, Pulso 50

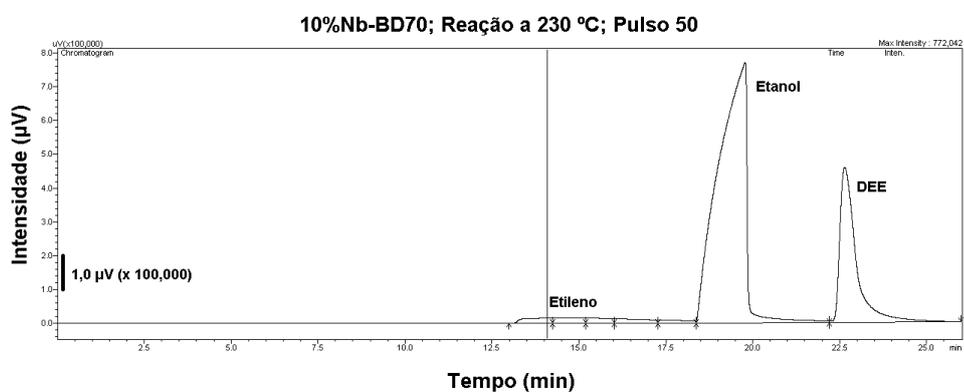


Figura A.11: 10%Nb-BD70, 230 °C, Pulso 50

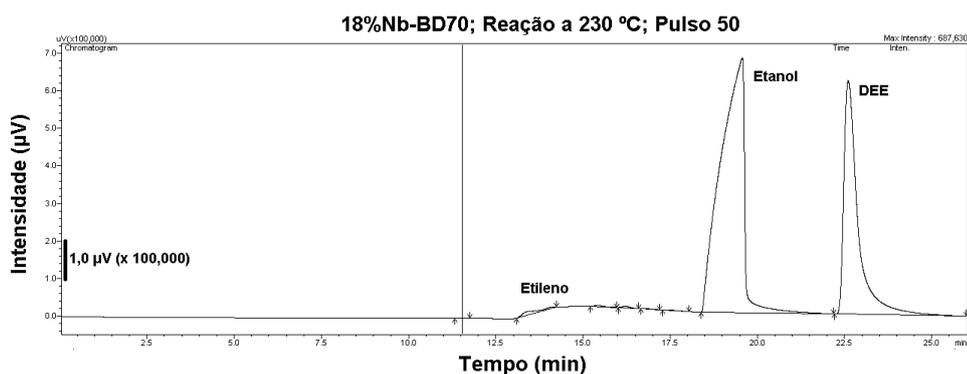


Figura A.12: 18%Nb-BD70, 230 °C, Pulso 50

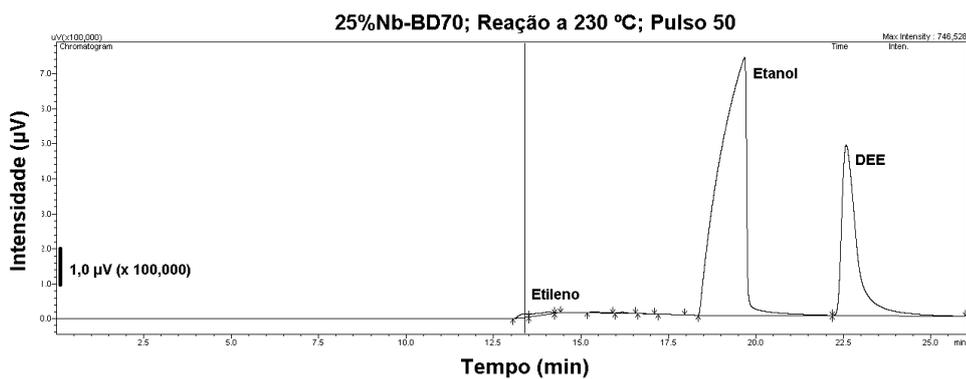


Figura A.13: 25%Nb-BD70, 230 °C, Pulso 1

- 250 °C - Pulso 1

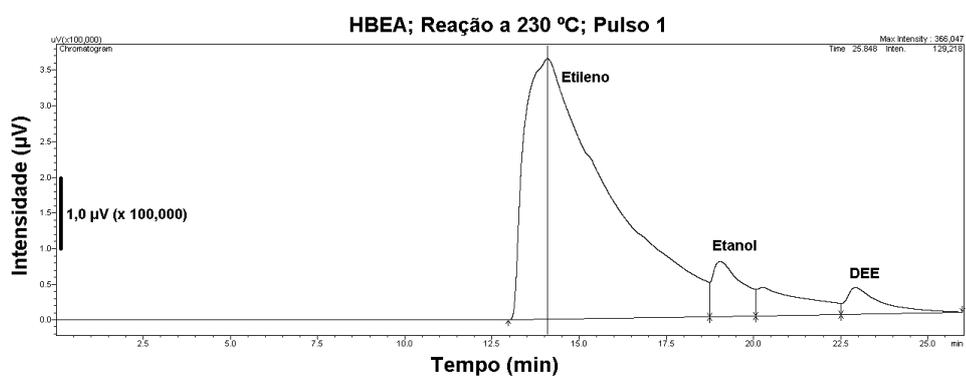


Figura A.14: HBEA, 250 °C, Pulso 1

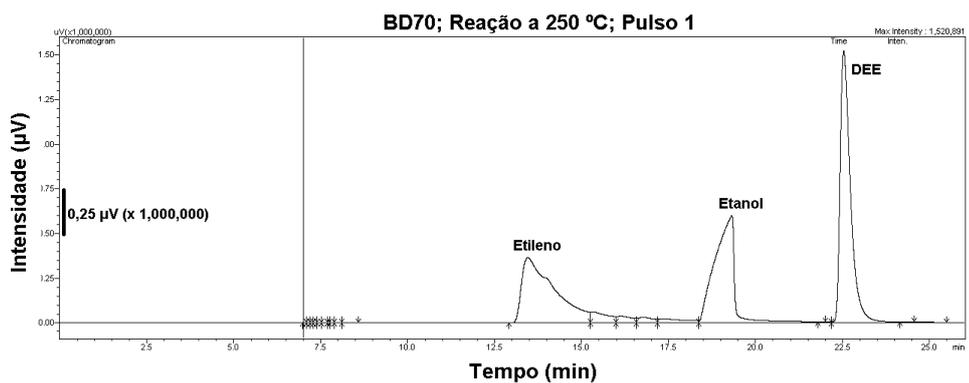


Figura A.15: BD70, 250 °C, Pulso 1

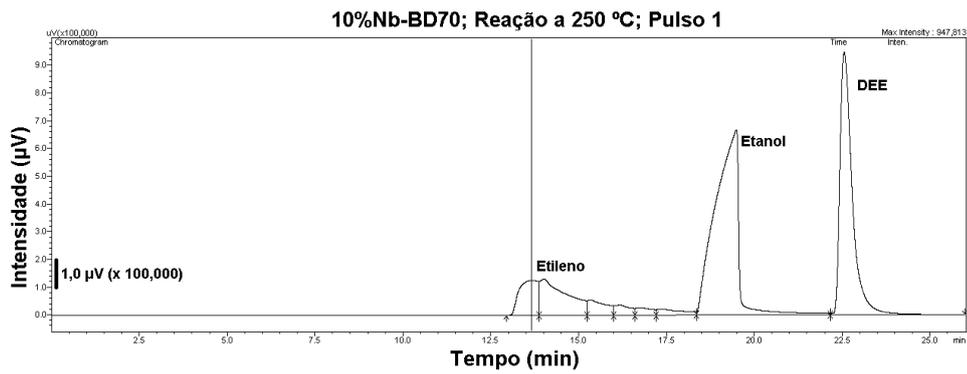


Figura A.16: 10%Nb-BD70, 250 °C, Pulso 1

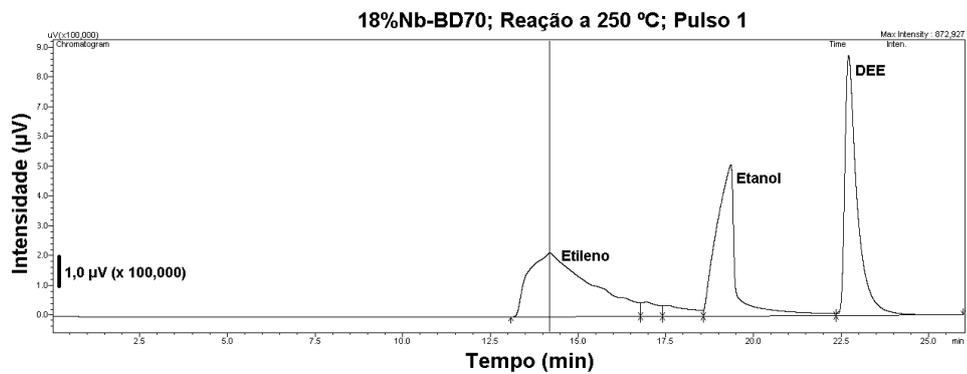


Figura A.17: 18%Nb-BD70, 250 °C, Pulso 1

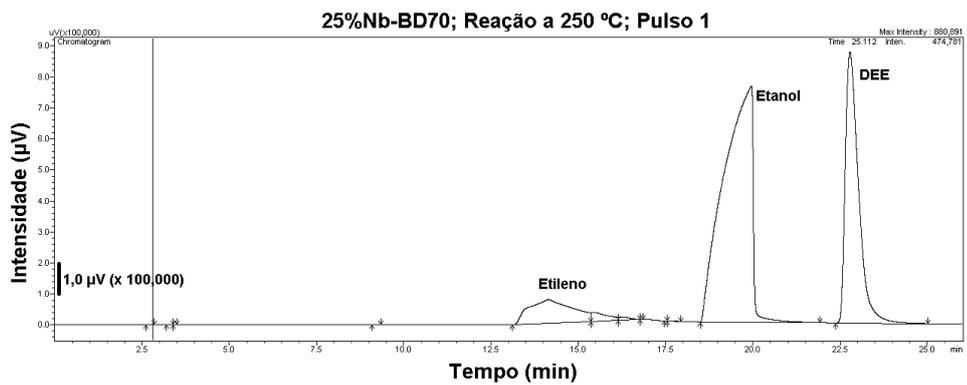


Figura A.18: 25%Nb-BD70, 250 °C, Pulso 1

- 250 °C - Pulso 50

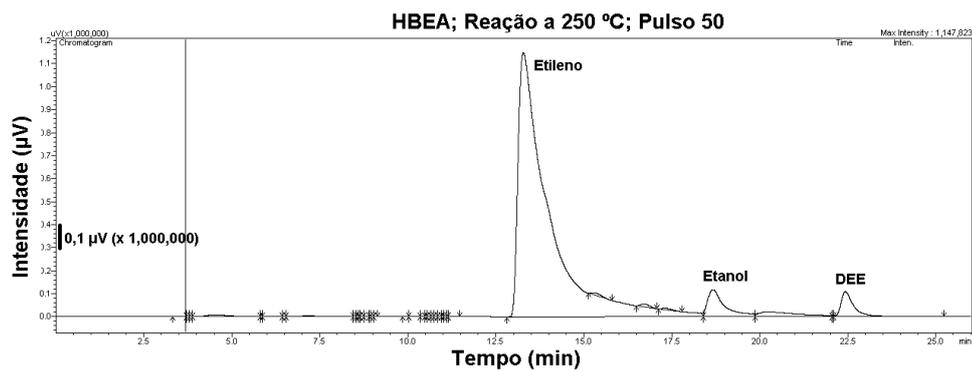


Figura A.19: HBEA, 250 °C, Pulso 50

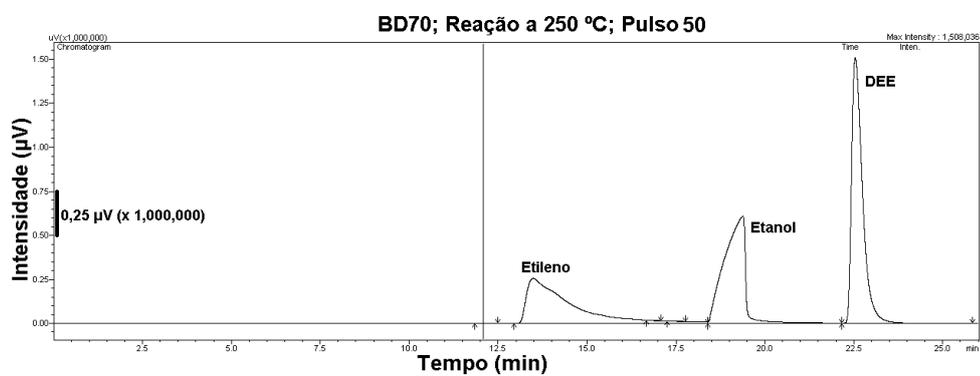


Figura A.20: BD70, 250 °C, Pulso 50

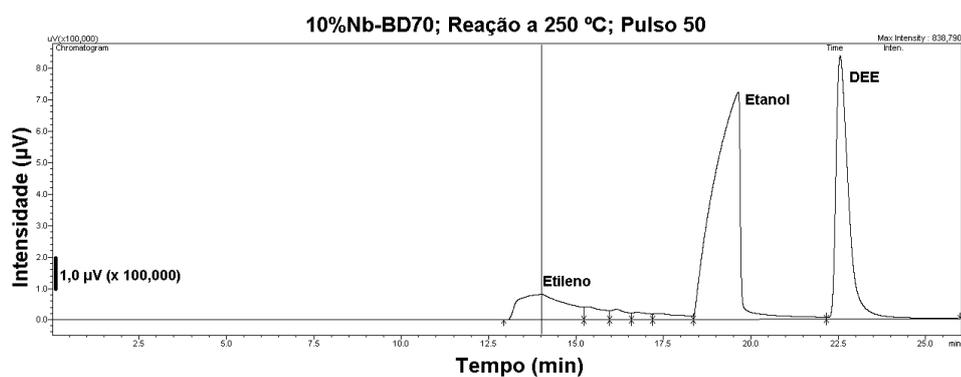


Figura A.21: 10%Nb-BD70, 250 °C, Pulso 50

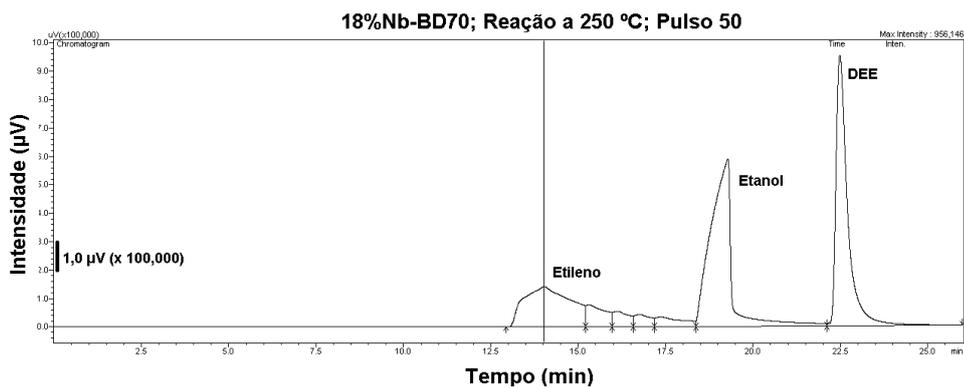


Figura A.22: 18%Nb-BD70, 250 °C, Pulso 50

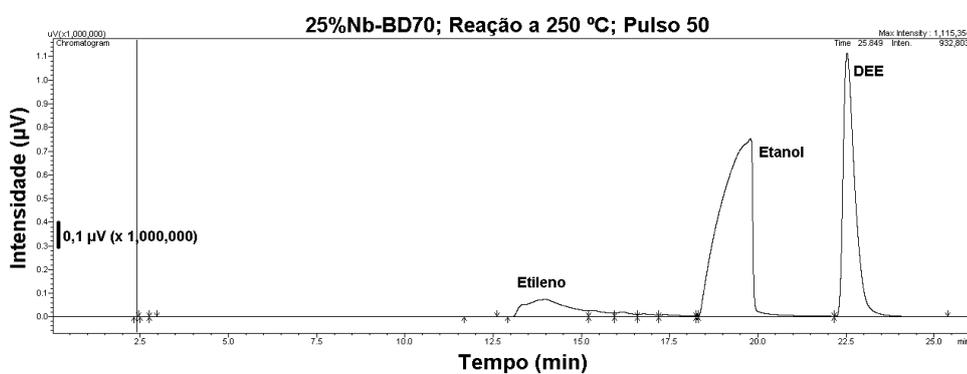


Figura A.23: 25%Nb-BD70, 250 °C, Pulso 50

- 300 °C - Pulso 1

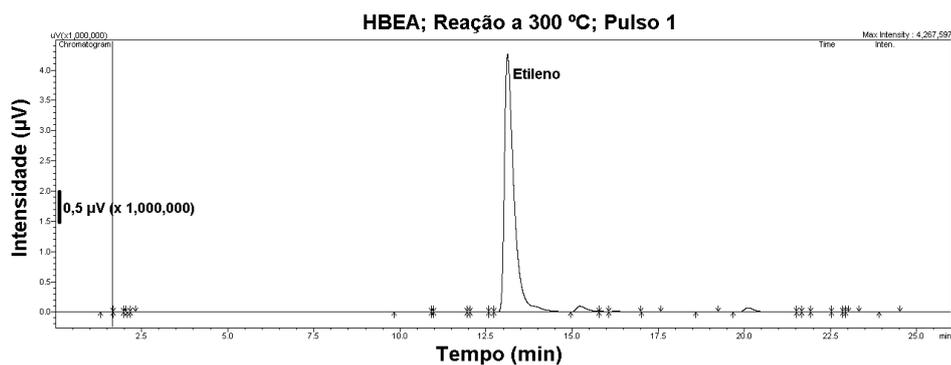


Figura A.24: HBEA, 300 °C, Pulso 1

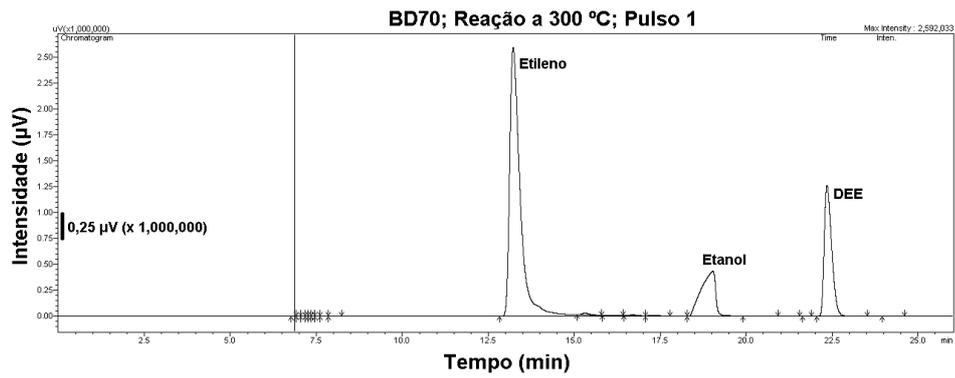


Figura A.25: BD70, 300 °C, Pulso 1

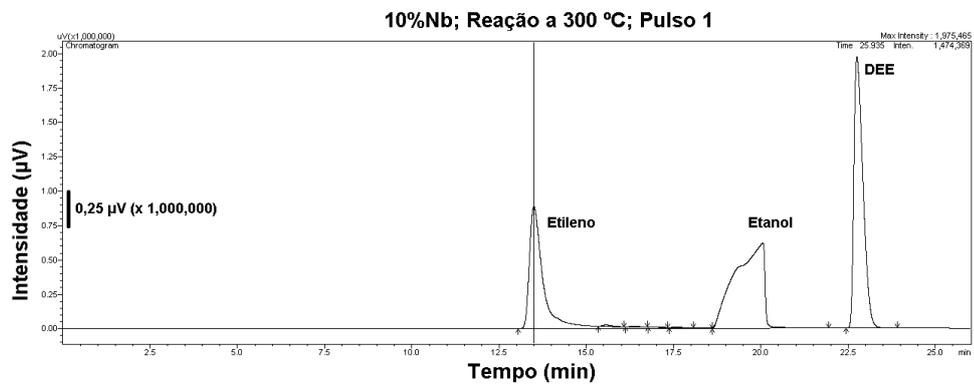


Figura A.26: 10%Nb-BD70, 300 °C, Pulso 1

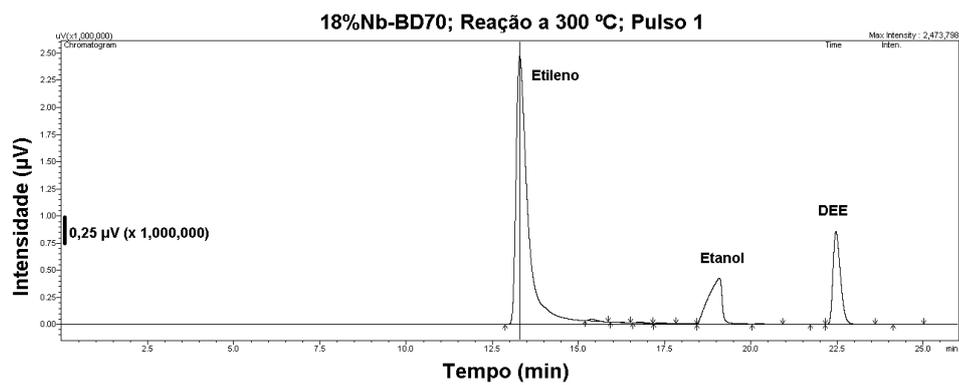


Figura A.27: 18%Nb-BD70, 300 °C, Pulso 1

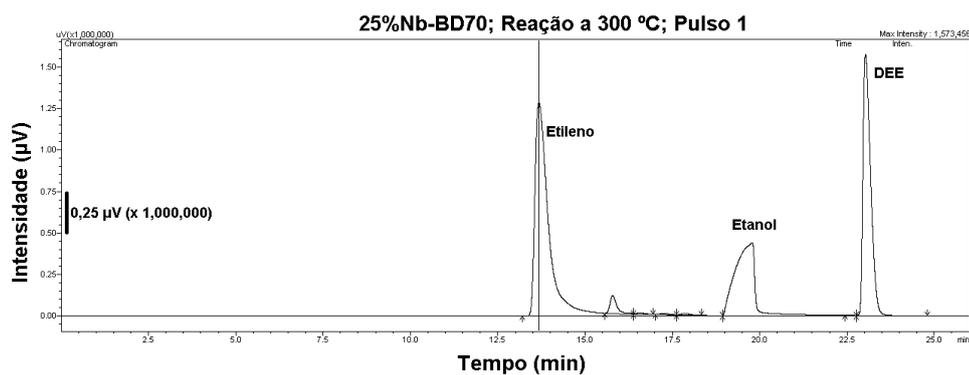


Figura A.28: 25%Nb-BD70, 300 °C, Pulso 1

- 300 °C - Pulso 50

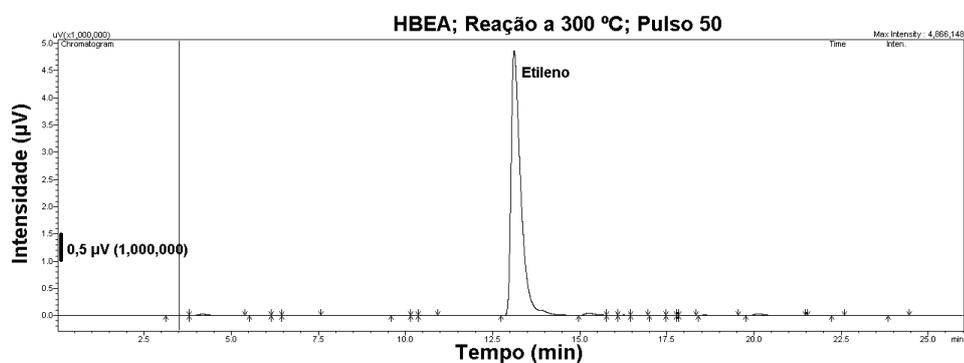


Figura A.29: HBEA, 300 °C, Pulso 50

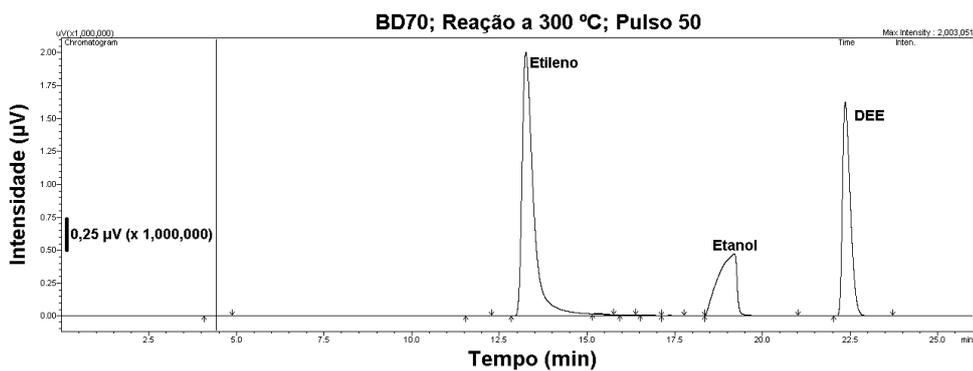


Figura A.30: BD70, 300 °C, Pulso 50

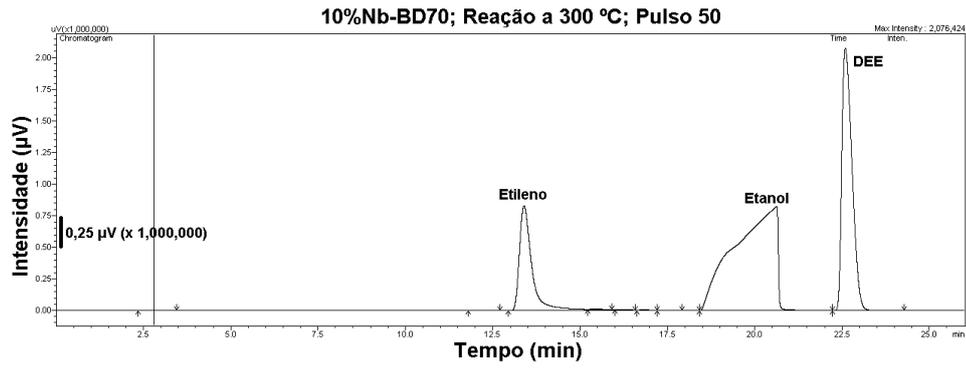


Figura A.31: 10%NbBD-BD70, 300 °C, Pulso 50

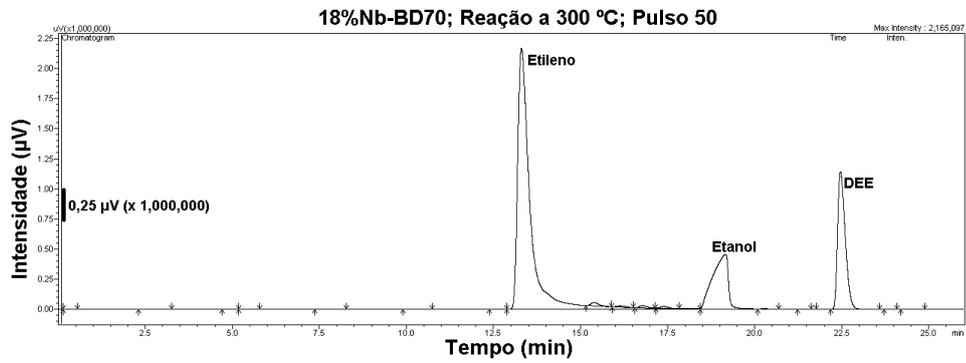


Figura A.32: 18%Nb-BD70, 300 °C, Pulso 50

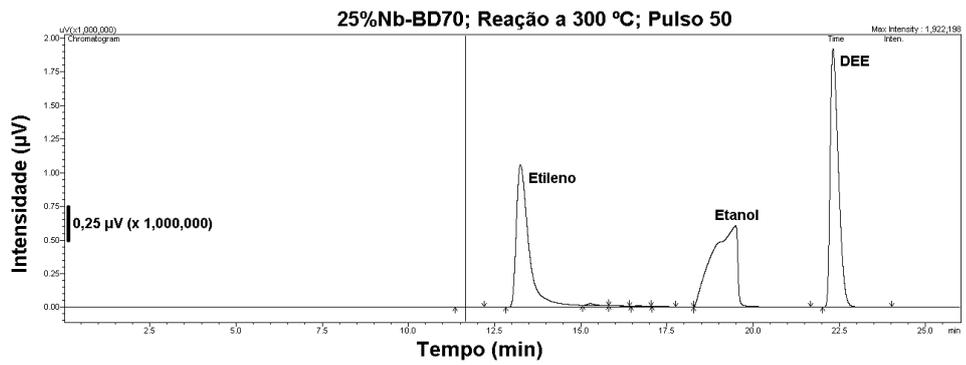


Figura A.33: 25%Nb-BD70, 300 °C, Pulso 50

B Isotermas dos catalisadores

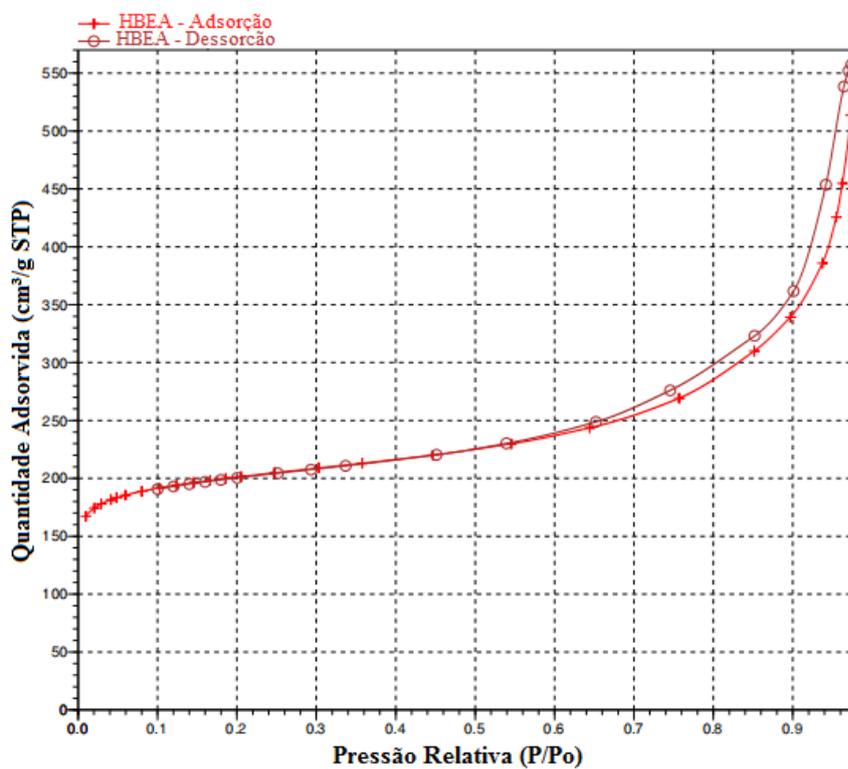


Figura B.1: Isotermas de adsorção (|) e dessorção (o) de nitrogênio 77K - HBEA

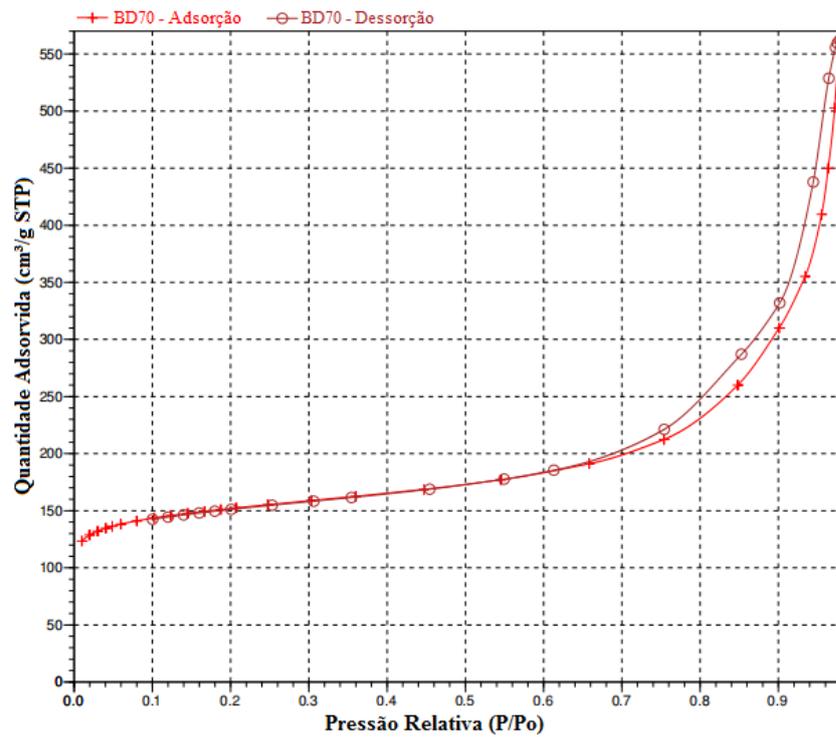


Figura B.2: Isothermas de adsorção (|) e dessorção (o) de nitrogênio 77K - BD70

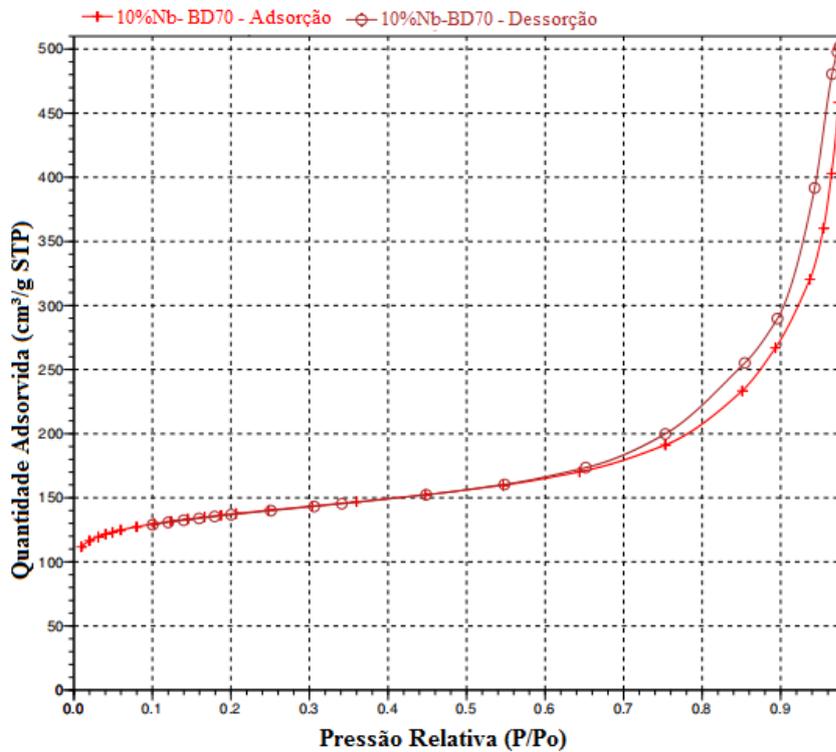


Figura B.3: Isothermas de adsorção (|) e dessorção (o) de nitrogênio 77K - 10%Nb-BD70

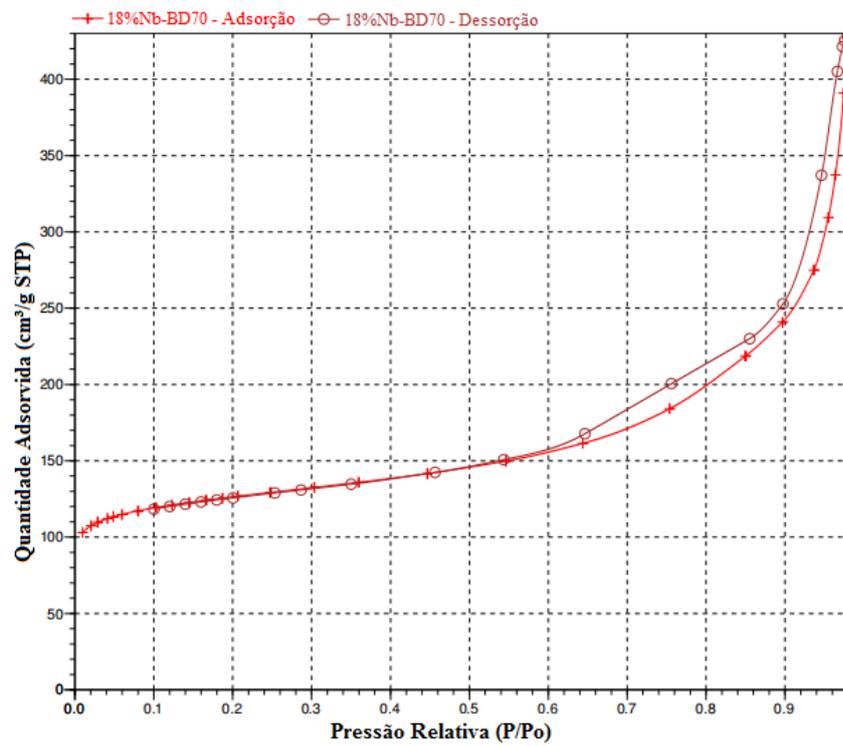


Figura B.4: Isotermas de adsorção (|) e dessorção (o) de nitrogênio 77K - 18%Nb-BD70

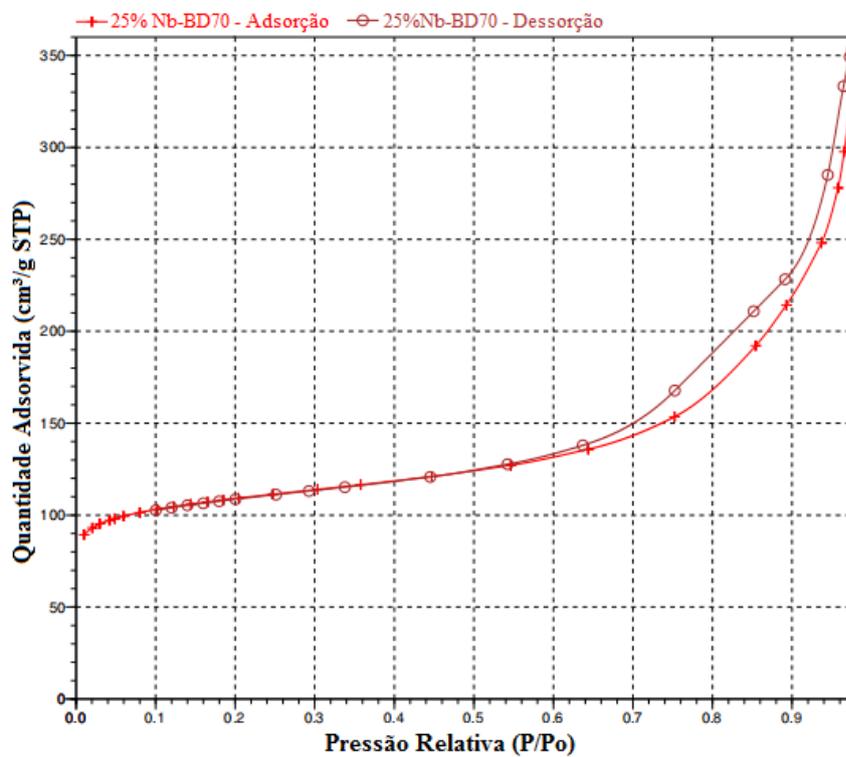


Figura B.5: Isotermas de adsorção (|) e dessorção (o) de nitrogênio 77K - 25%Nb-BD70

C Espectros deconvoluídos - ^{29}Si RMN-MAS

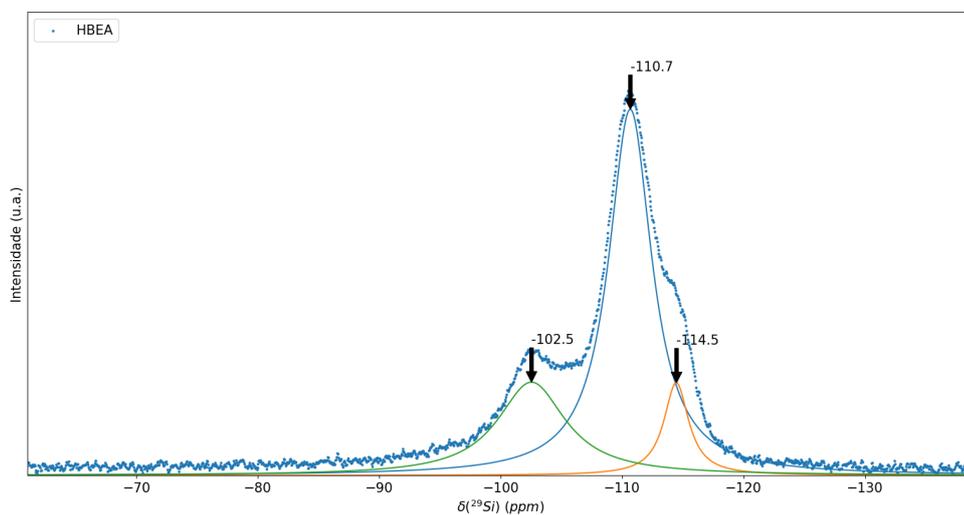


Figura C.1: RMN-MAS deconvoluido - ^{29}Si - HBEA

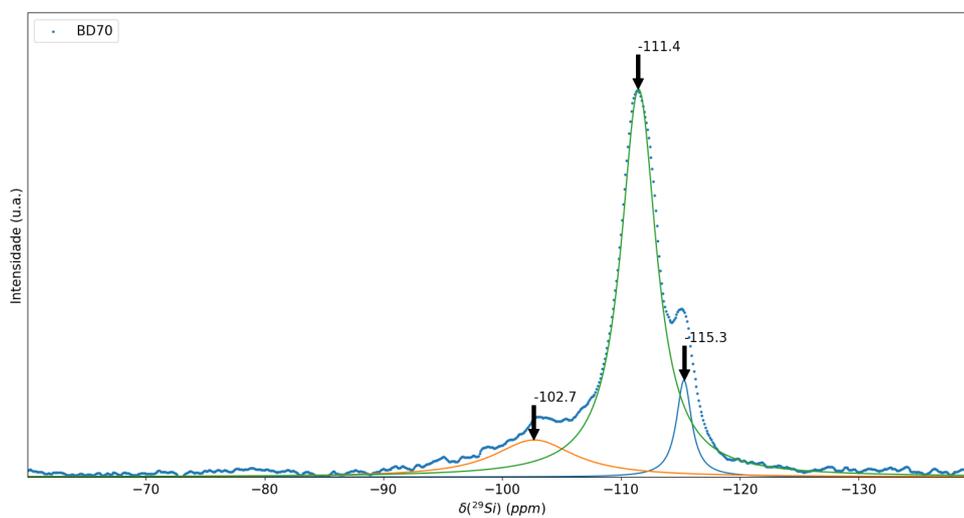
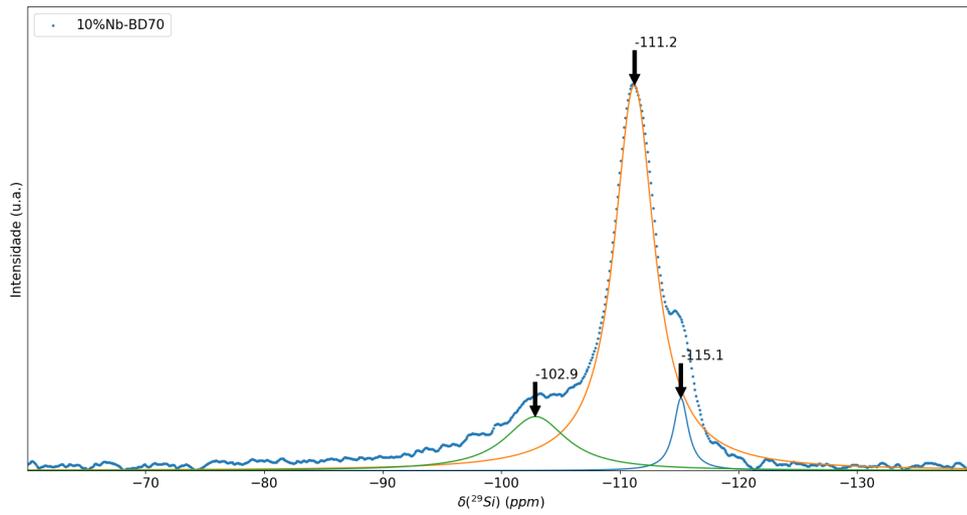
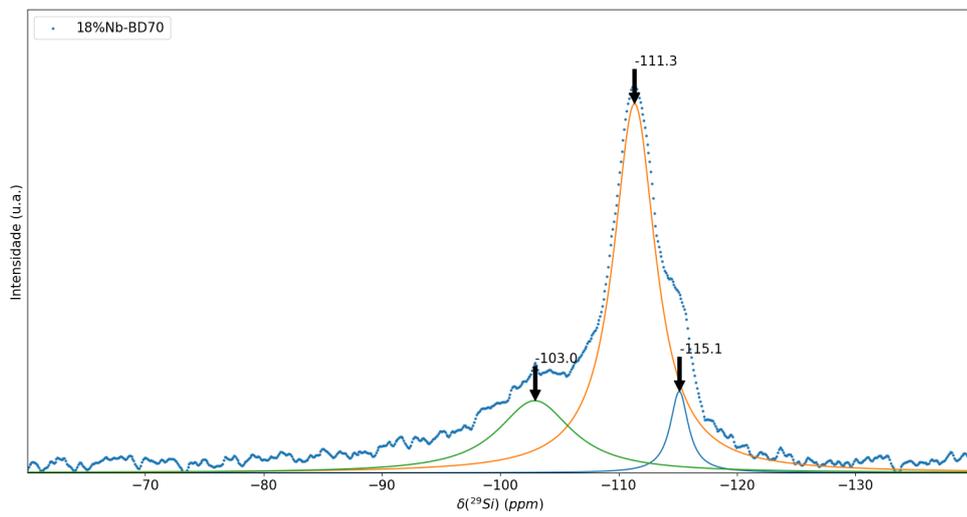


Figura C.2: RMN-MAS deconvoluido - ^{29}Si - BD70

Figura C.3: RMN-MAS deconvoluido - ^{29}Si - 10%Nb-BD70Figura C.4: RMN-MAS deconvoluido - ^{29}Si - 18%Nb-BD70

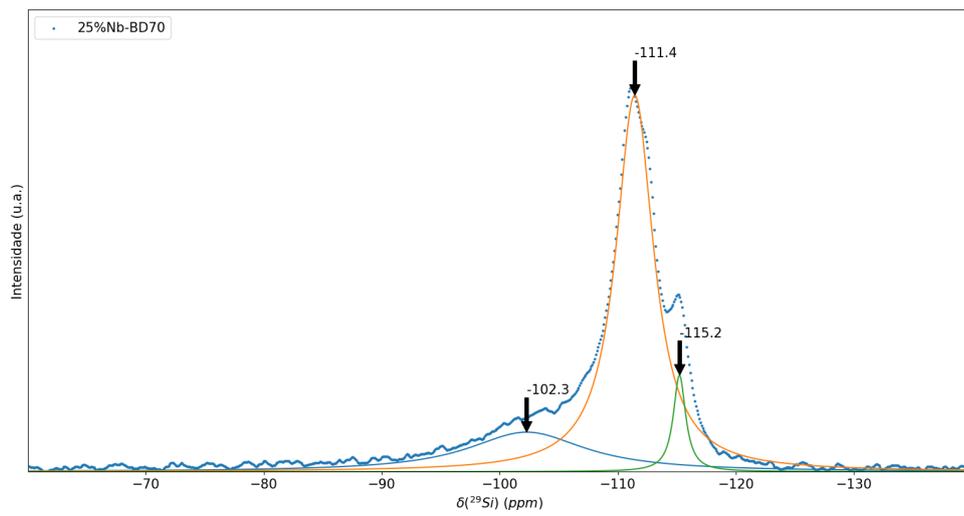


Figura C.5: RMN-MAS deconvoluido - ^{29}Si - 25%Nb-BD70

D Espectros de FT-IR

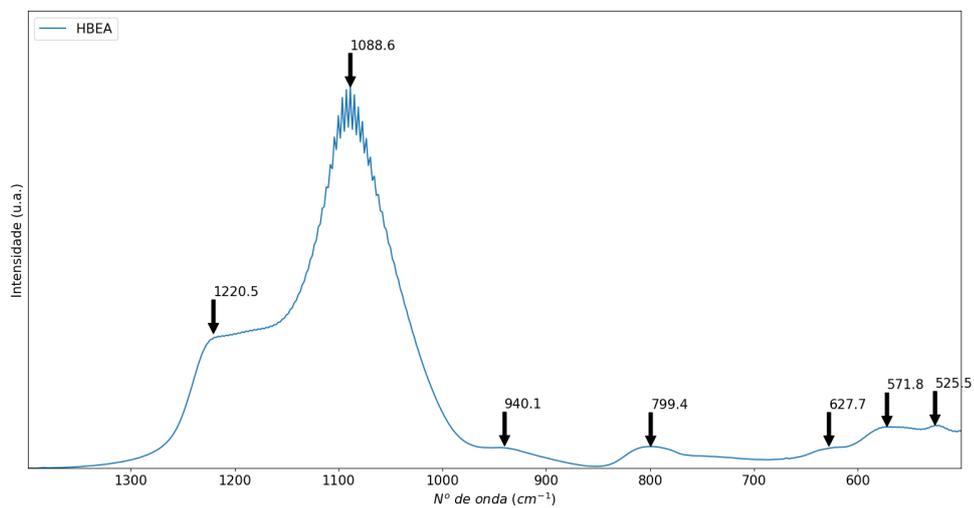


Figura D.1: FT-IR - HBEA

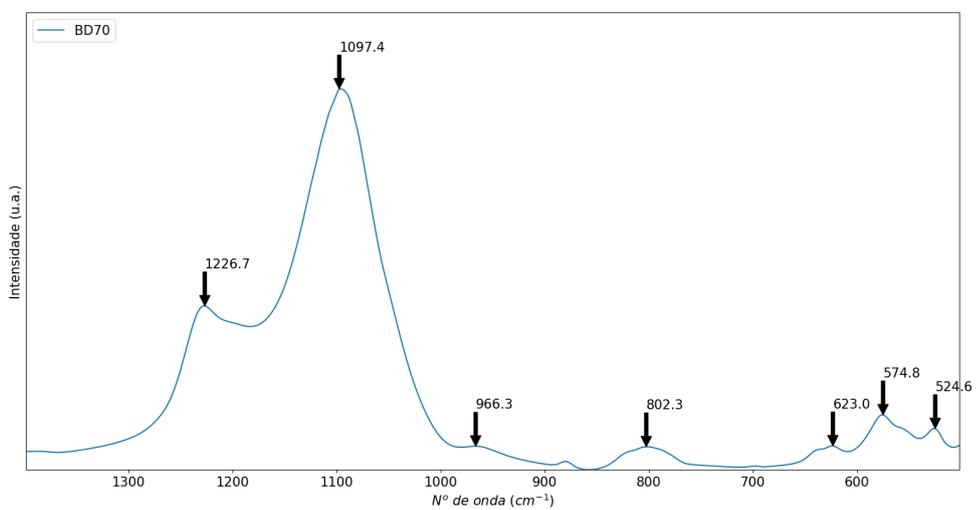


Figura D.2: FT-IR - BD70

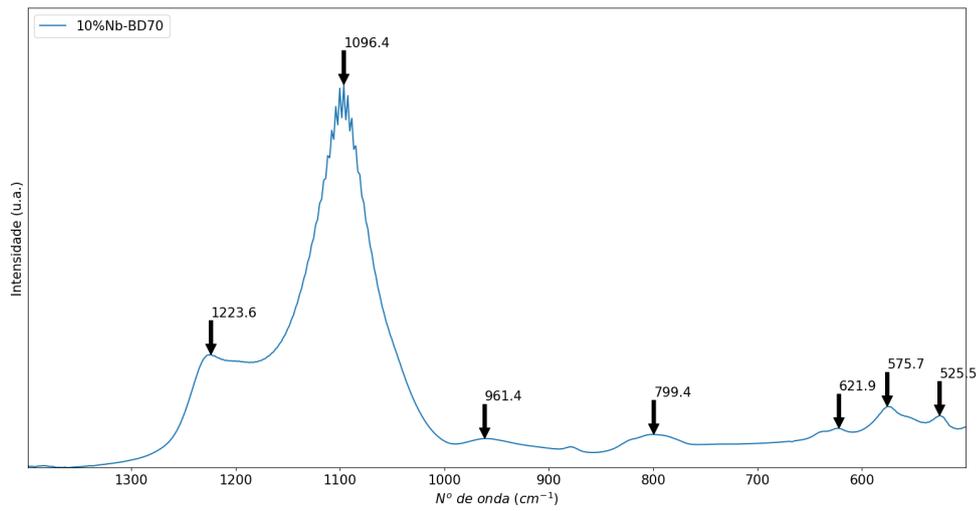


Figura D.3: FT-IR - 10%Nb-BD70

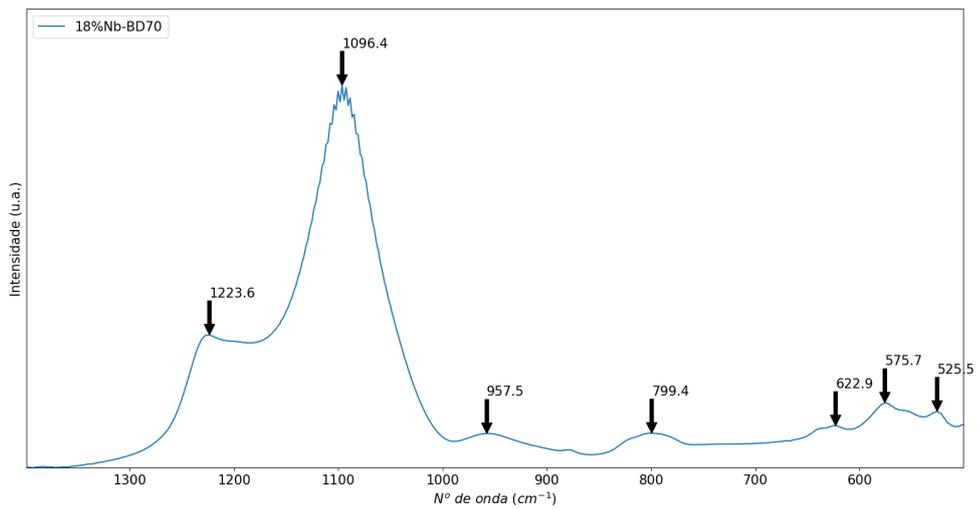


Figura D.4: FT-IR - 18%Nb-BD70

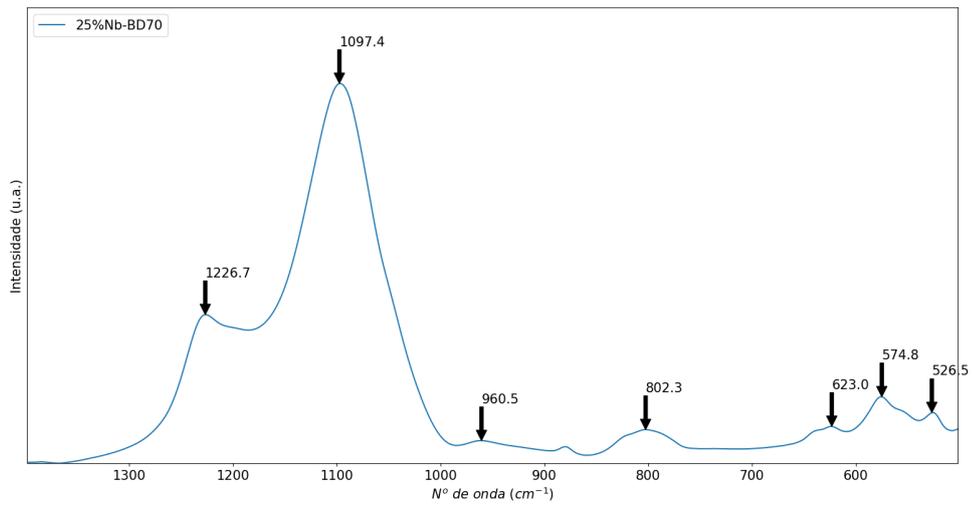


Figura D.5: FT-IR - 25%Nb-BD70

E Espectros deconvoluídos - FT-IR - Catalisadores com py gasosa adsorvida

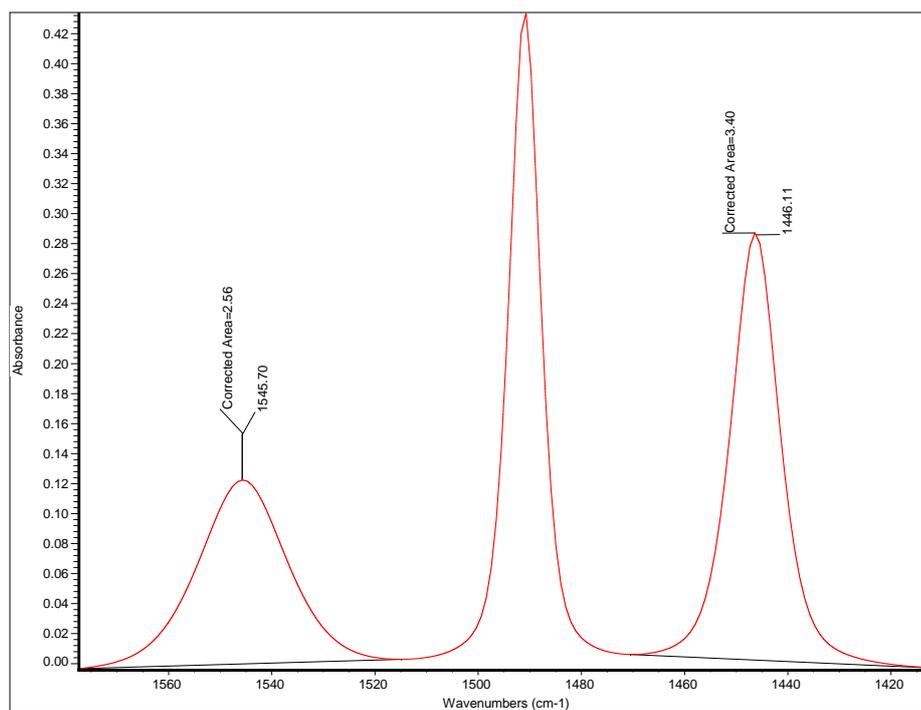


Figura E.1: FT-IR deconvoluido - HBEA + py adsorvida

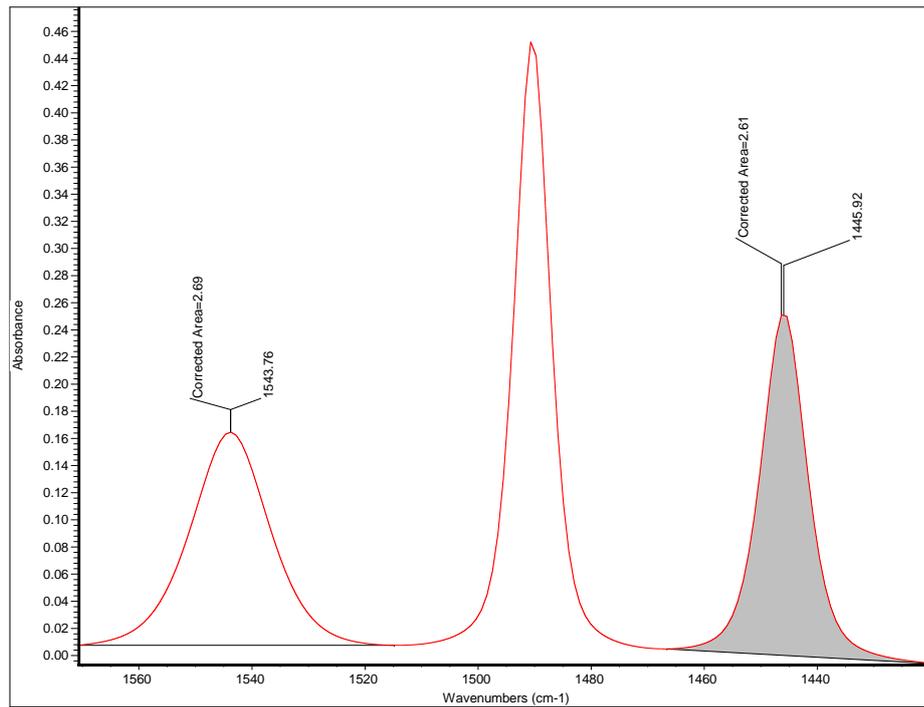


Figura E.2: FT-IR deconvoluido - BD70 + py adsorvida

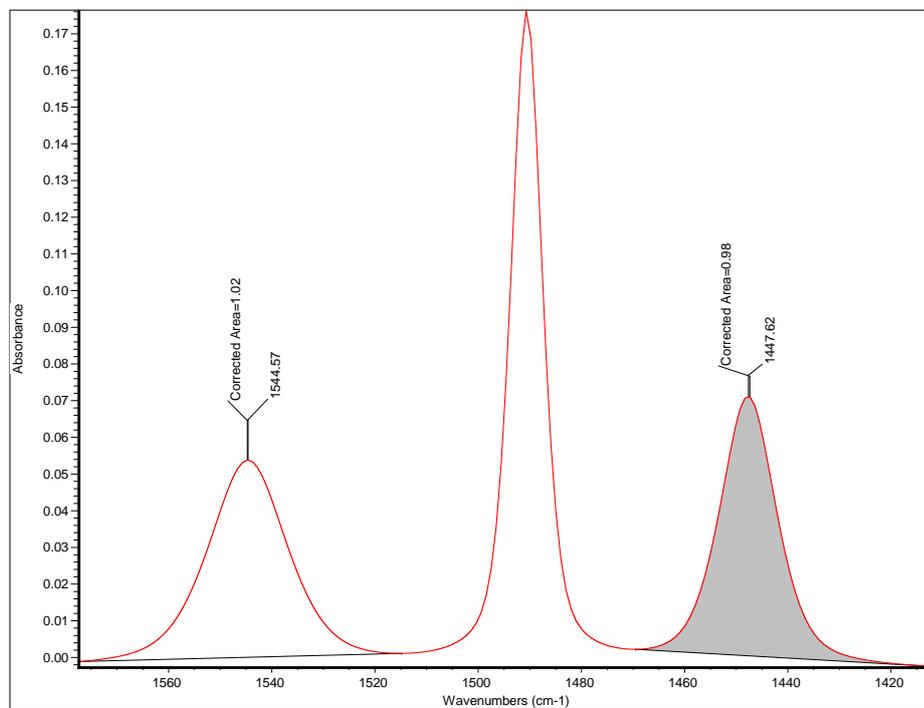


Figura E.3: FT-IR deconvoluido - 10%Nb-BD70 + py adsorvida

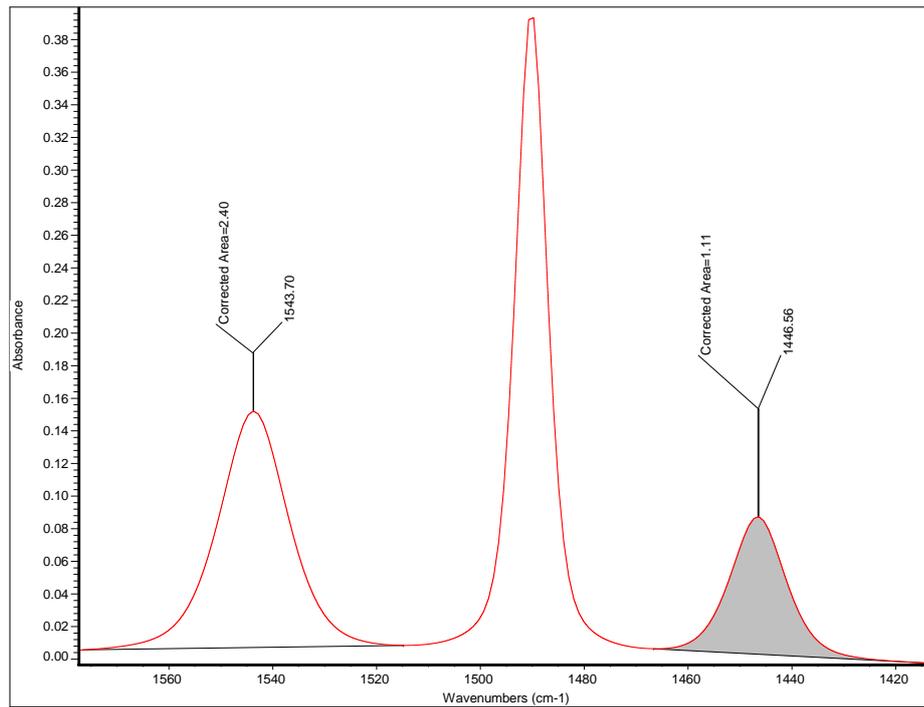


Figura E.4: FT-IR deconvoluido - 18%Nb-BD70 + py adsorvida

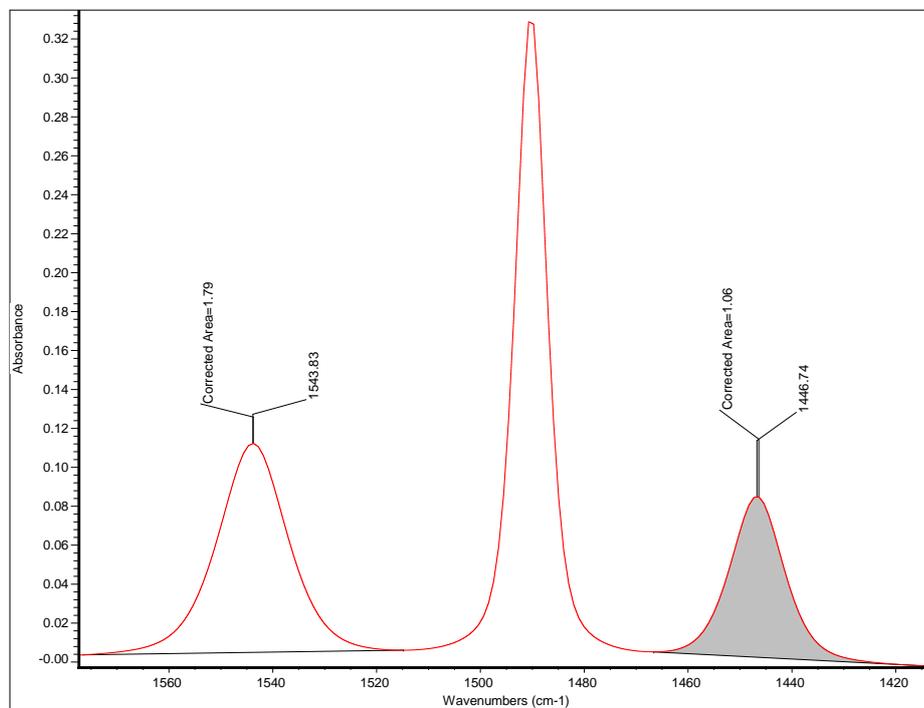


Figura E.5: FT-IR deconvoluido - 25%Nb-BD70 + py adsorvida

F Análises Termogravimétricas (TG/DTG)

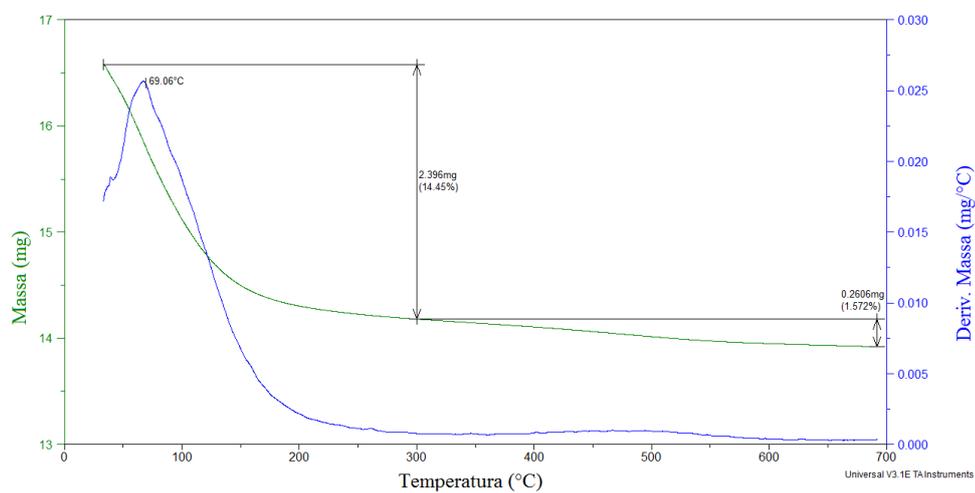


Figura F.1: TG/DTG - HBEA

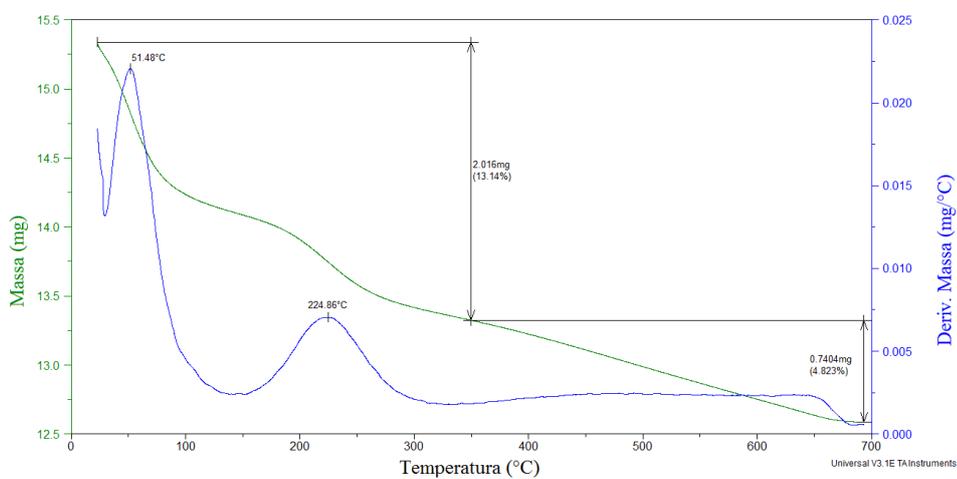


Figura F.2: TG/DTG - HBEA + py adsorvida

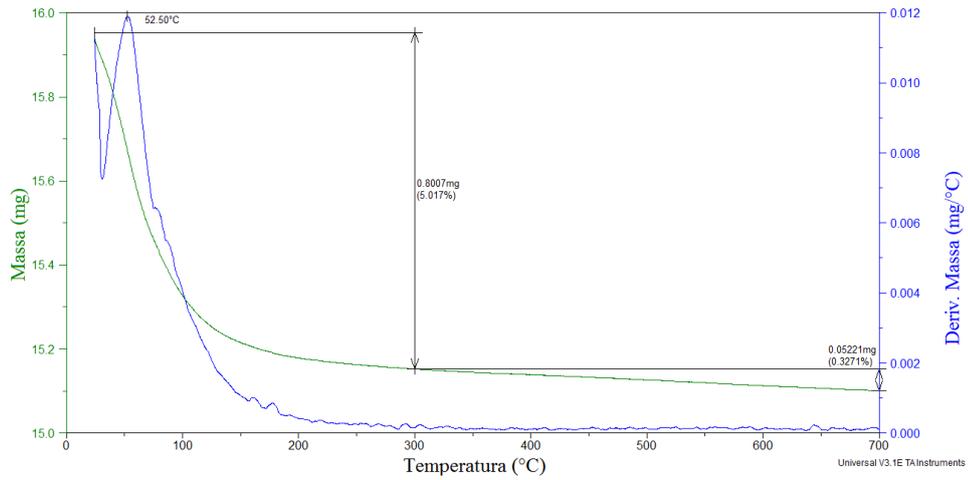


Figura F.3: TG/DTG - BD70

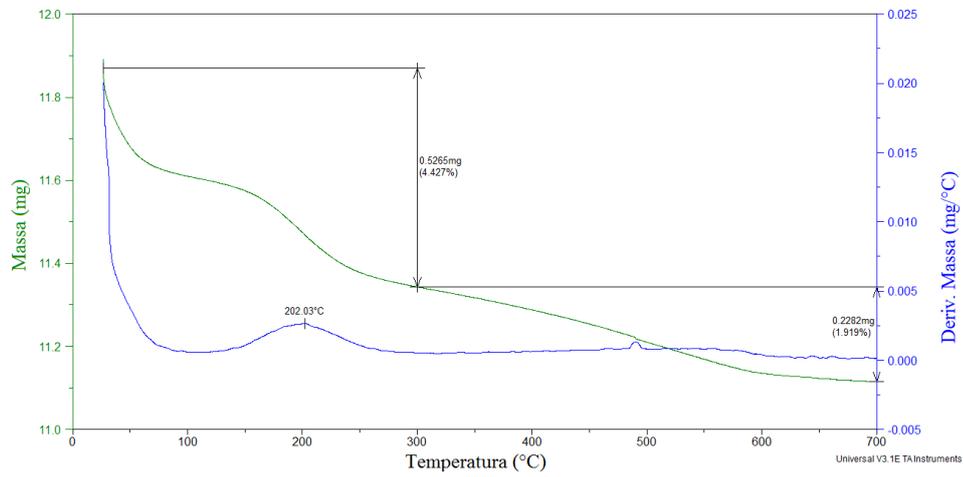


Figura F.4: TG/DTG - BD70 + py adsorvida

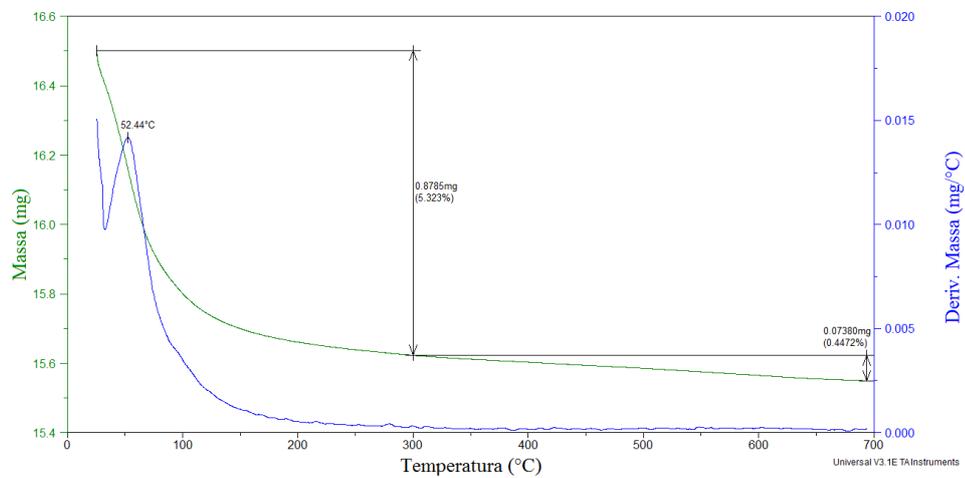


Figura F.5: TG/DTG - 10%Nb-BD70

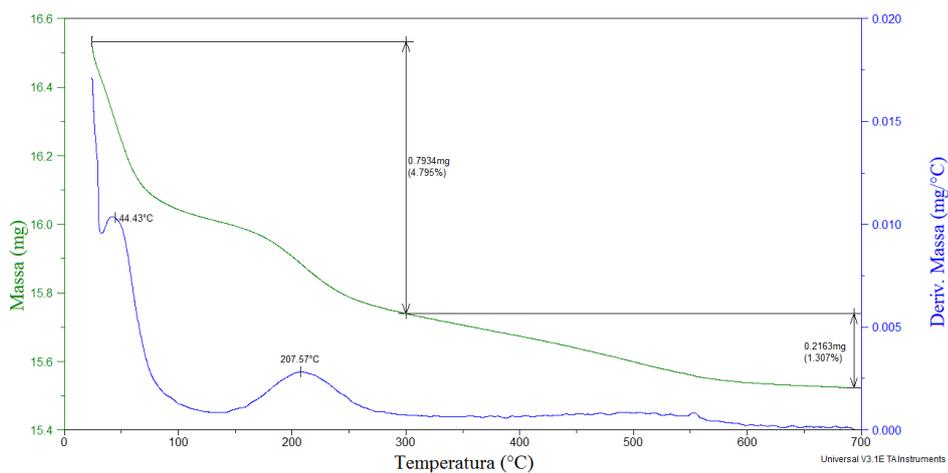


Figura F.6: TG/DTG - 10%Nb-BD70 + py adsorvida

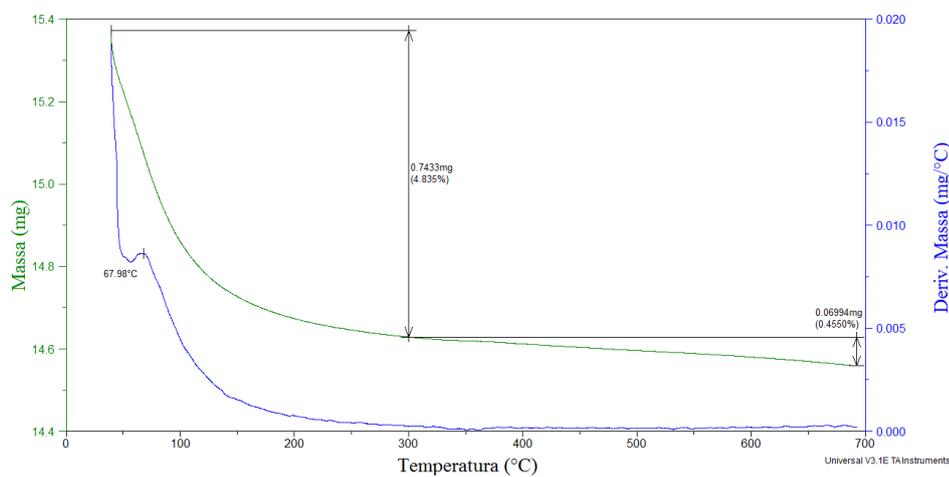


Figura F.7: TG/DTG - 18%Nb-BD70

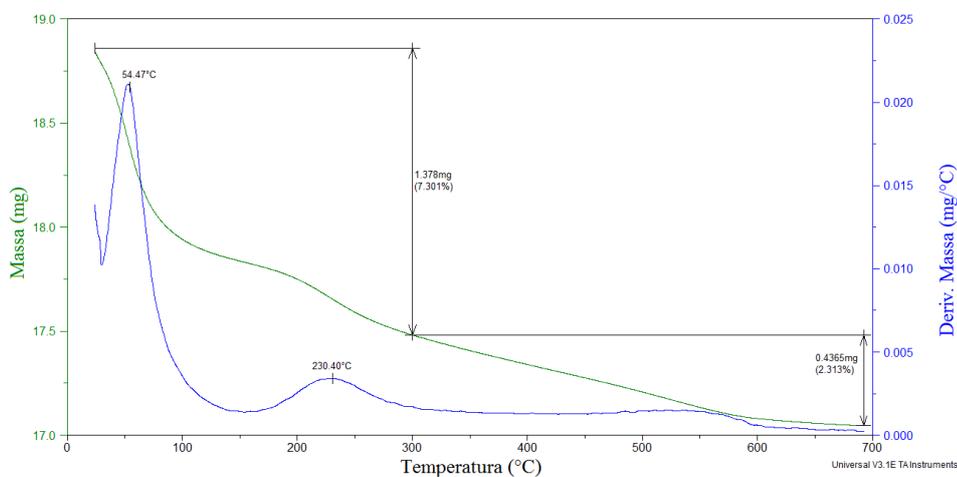


Figura F.8: TG/DTG - 18%Nb-BD70 + py adsorvida

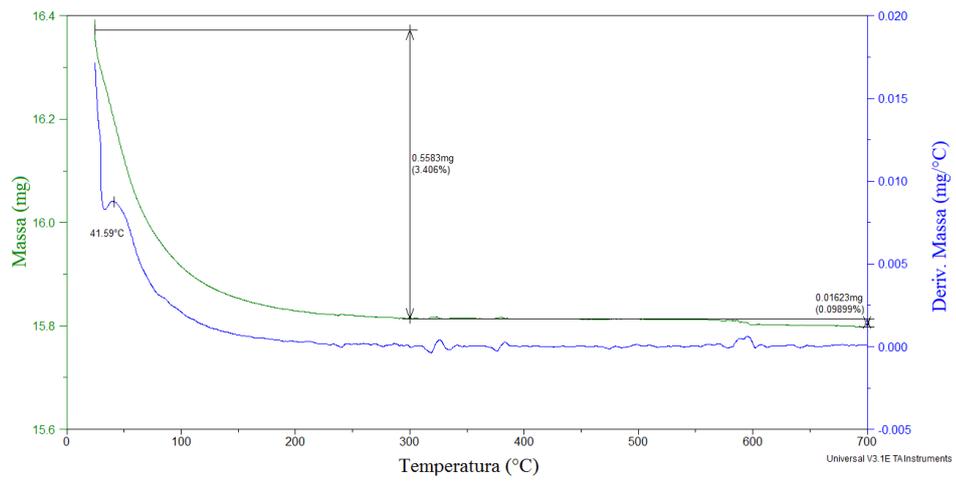


Figura F.9: TG/DTG - 25%Nb-BD70

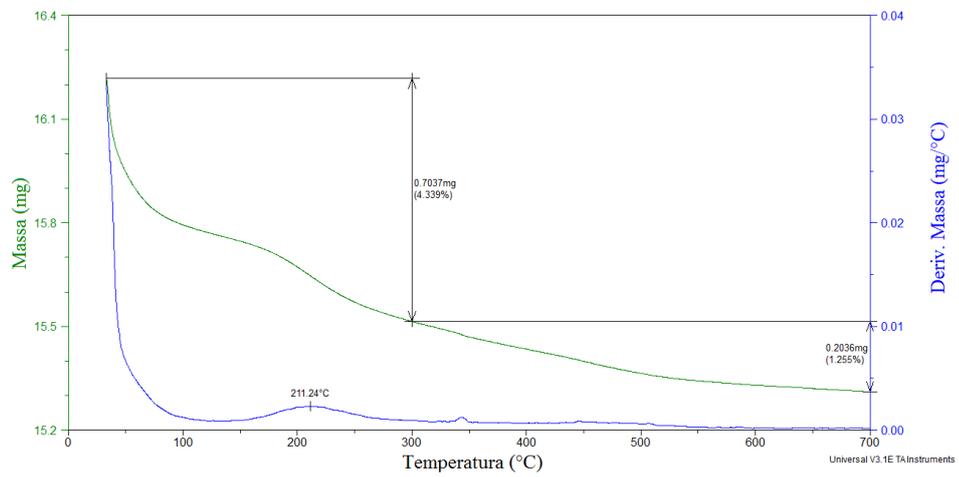


Figura F.10: TG/DTG - 25%Nb-BD70 + py adsorvida

G Código Fonte - Deconvolução

```
1 # -*- coding: utf-8 -*-
2 """
3 Created on Tue Jan 7 2020
4 """
5 import random
6 import numpy as np
7 import pandas as pd
8 import matplotlib.pyplot as plt
9 from scipy import signal
10 from lmfit import models
11 plt.rcParams.update({'font.size': 15})
12
13 def generate_model(spec):
14     composite_model = None
15     params = None
16     x = spec['x']
17     y = spec['y']
18     x_min = np.min(x)
19     x_max = np.max(x)
20     x_range = x_max - x_min
21     y_max = np.max(y)
22     for i, basis_func in enumerate(spec['model']):
23         prefix = f'm{i}_'
24         model = getattr(models, basis_func['type'])(prefix=prefix)
25         if basis_func['type'] in ['GaussianModel',
26                                 'LorentzianModel',
27                                 'VoigtModel']:
28             model.set_param_hint('sigma', min=1e-6, max=x_range)
29             model.set_param_hint('center', min=x_min, max=x_max)
30             model.set_param_hint('height', min=1e-6, max=1.1*y_max)
31             model.set_param_hint('amplitude', min=1e-6)
32             # default guess is horrible!! do not use guess()
33             default_params = {
34                 prefix+'center': x_min + x_range * random.random(),
35                 prefix+'height': y_max * random.random(),
36                 prefix+'sigma': x_range * random.random()
37             }
38         else:
39             raise NotImplementedError(f'model {basis_func["type"]} not implemented yet')
40         if 'help' in basis_func: # allow override of settings in parameter
41             for param, options in basis_func['help'].items():
42                 model.set_param_hint(param, **options)
43         model_params = model.make_params(**default_params,
44                                         **basis_func.get('params', {}))
45         if params is None:
46             params = model_params
47         else:
48             params.update(model_params)
49         if composite_model is None:
50             composite_model = model
51         else:
52             composite_model = composite_model + model
53     return composite_model, params
54
55 def update_spec_from_peaks(spec, model_indicies, peak_widths=(50, 100), **kwargs):
56     x = spec['x']
57     y = spec['y']
58     x_range = np.max(x) - np.min(x)
59     peak_indicies = signal.find_peaks_cwt(y, peak_widths)
60     np.random.shuffle(peak_indicies)
61     for peak_indicie, model_indicie in zip(peak_indicies.tolist(), model_indicies):
62         model = spec['model'][model_indicie]
63         if model['type'] in ['GaussianModel', 'LorentzianModel', 'VoigtModel']:
64             params = {
65                 'height': y[peak_indicie],
66                 'sigma': x_range / len(x) * np.min(peak_widths),
67                 'center': x[peak_indicie]
68             }
69             if 'params' in model:
70                 model.update(params)
71             else:
72                 model['params'] = params
73         else:
74             raise NotImplementedError(f'model {model["type"]} not implemented yet')
75     return peak_indicies
76
77 def print_best_values(spec, output):
78     model_params = {
79         'GaussianModel': ['amplitude', 'sigma'],
80         'LorentzianModel': ['amplitude', 'sigma'],
81         'VoigtModel': ['amplitude', 'sigma', 'gamma']
82     }
83     best_values = output.best_values
84     print('center    model    amplitude    sigma    gamma')
85     for i, model in enumerate(spec['model']):
86         prefix = f'm{i}_'
87         values = ', '.join(f'{best_values[prefix+param]:8.3f}')
```

```

88                                     for param in model_params[model["type"]]
89         print(f'[[best_values[prefix+"center"]:3.3f]] {model["type"]:16}: {values}')
90
91 def acha_picos(x, y, intervalos=((1200, 1250),
92                                     (1020, 1150),
93                                     (920, 970),
94                                     (750, 850),
95                                     (600, 630),
96                                     (540, 600),
97                                     (500, 540))):
98     picos = []
99     for intervalo in intervalos:
100         y2 = y[x > intervalo[0]]
101         x2 = x[x > intervalo[0]]
102         y2 = y2[x2 < intervalo[1]]
103         x2 = x2[x2 < intervalo[1]]
104         y_max = y2[list(y2).index(y2.max())]
105         x_max = x2[list(y2).index(y2.max())]
106         picos.append([x_max, y_max])
107     return picos
108
109 # CARREGA OS DADOS
110 dados = np.loadtxt('29Si_HBEA.txt', delimiter='\t')
111
112 df = pd.DataFrame(dados, columns=['x', 'y'])
113 plt.scatter(df.x.values, df.y.values)
114 plt.xlim(df.x.values.max(), df.x.values.min())
115 plt.show()
116
117 x_min = -140 # INTERVALO DE ANALISE
118 x_max = -60
119
120 df = pd.DataFrame(dados, columns=['x', 'y'])
121 df = df[(df.x > x_min) & (df.x < x_max)]
122 baseline = df.y.values.min()
123 df.y = df.y.apply(lambda x: x - baseline)
124 h = df.y.values.max()*0.1
125 plt.scatter(df.x.values, df.y.values)
126 plt.xlim(df.x.values.max(), df.x.values.min())
127 plt.show()
128
129 n_peaks = 3 # SELECIONA NUMERO DE PICOS
130
131 spec = {
132     'x': df.x.values,
133     'y': df.y.values,
134     'model': [{'type': 'LorentzianModel'} for _ in range(n_peaks)]
135 }
136
137 peaks_found = update_spec_from_peaks(spec, range(len(spec['model'])), peak_widths=(75,))
138
139 model, params = generate_model(spec)
140 output = model.fit(spec['y'], params, x=spec['x'])
141
142 fig, ax = plt.subplots()
143 ax.scatter(spec['x'], spec['y'], s=4, label='HBEA')
144 components = output.eval_components(x=spec['x'])
145 for i, model in enumerate(spec['model']):
146     ax.plot(spec['x'], components[f'm{i}_'])
147     ax.set_xlim(spec['x'].max()-1, spec['x'].min()+1)
148     annotation = np.round(spec['x'][list(components[f'm{i}_']).index(components[f'm{i}_'].max())],
149                             1)
150     ax.annotate('{}'.format(annotation),
151                 xy=(spec['x'][list(components[f'm{i}_']).index(components[f'm{i}_'].max())],
152                     components[f'm{i}_'].max()),
153                 xytext=(spec['x'][list(components[f'm{i}_']).index(components[f'm{i}_'].max())],
154                         components[f'm{i}_'].max()+h),
155                 arrowprops=dict(facecolor='black', shrink=0.001))
156
157 ax.set_yticks([])
158 ax.set_ylabel('Intensidade (u.a.)')
159 ax.set_xlabel(r'$\delta$ (ppm)')
160 ax.legend(loc=2)
161 ax.set_ylim(0, df.y.values.max()+2*h)
162 print_best_values(spec, output)
163 plt.show()
164
165 picos = acha_picos(df.x.values, df.y.values)
166 h = df.y.values.max()*0.1
167 fig, ax = plt.subplots()
168 ax.plot(df.x.values, df.y.values, label='HBEA')
169 for pico in picos:
170     ax.annotate('{}'.format(np.round(pico[0], 1)),
171                 xy=(pico[0], pico[1]),
172                 xytext=(pico[0], pico[1]+h),
173                 arrowprops=dict(facecolor='black', shrink=0.001))
174
175 ax.set_yticks([])
176 ax.set_ylabel('Intensidade (u.a.)')
177 ax.set_xlabel(r'$N^o$ de onda (cm-1)')
178 ax.set_xlim(df.x.values.max(), df.x.values.min())
179 ax.legend(loc=2)
180 ax.set_ylim(0, df.y.values.max()+2*h)
181 plt.show()

```