

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**SÍNTESE DA ZEÓLITA BETA USANDO PLANEJAMENTO  
EXPERIMENTAL E EMPREGO NA ISOMERIZAÇÃO DO *N*-HEXANO**

KÁTIA DIONÍSIO DE OLIVEIRA

**SÃO CARLOS (SP)**

**2012**

**SÍNTESE DA ZEÓLITA BETA USANDO PLANEJAMENTO  
EXPERIMENTAL E EMPREGO NA ISOMERIZAÇÃO DO *N*-HEXANO**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**SÍNTESE DA ZEÓLITA BETA USANDO PLANEJAMENTO  
EXPERIMENTAL E EMPREGO NA ISOMERIZAÇÃO DO *N*-HEXANO**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química na área de concentração Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

**Orientação:** Prof. Dr. Dilson Cardoso

**SÃO CARLOS (SP)**

**2012**

Dionísio de Oliveira, Kátia

Síntese da zeólita Beta usando planejamento experimental e emprego na isomerização do n-hexano / Kátia Dionísio de Oliveira. -- 2012.  
136 f. : 30 cm.

Tese (doutorado)-Universidade Federal de São Carlos, campus São Carlos,  
São Carlos

Orientador: Dilson Cardoso

Banca examinadora: Dilson Cardoso, Patrícia Moreira Lima, Elisabete  
Moreira Assaf, Renato Lajarim Carneiro, Adriana Paula Ferreira, Ernesto  
Antônio Urquieta-González

Bibliografia

1. Planejamento experimental. 2. Síntese da zeólita Beta. 3. Isomerização  
do n-hexano. I. Orientador. II. Universidade Federal de São Carlos. III.  
Título.

Ficha catalográfica elaborada pelo Programa de Geração Automática da Secretaria Geral de Informática (SIn).

DADOS FORNECIDOS PELO(A) AUTOR(A)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **KÁTIA DIONÍSIO DE OLIVEIRA**, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS EM 14 DE SETEMBRO DE 2012.

BANCA EXAMINADORA:

Dilson Cardoso  
**Orientador / UFSCar**

Patrícia Moreira Lima  
**UNB**

Elisabete Moreira Assaf  
**USP**

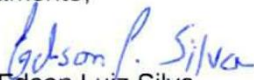
Renato Lajarim Carneiro  
**UFSCar**

Adriana Paula Ferreira  
**UFSCar**

Ernesto Antonio Urquieta-González  
**UFSCar**

A Comissão de Pós-Graduação em Engenharia Química (CPG-EQ), em Reunião Extraordinária realizada em 02/10/2017, considerando o Processo Judicial no 0000838-52.2013.4.03.6115, o Parecer no 265/2017/PF/UFSCar/PGF/AGU, de 11/09/2017, da Procuradoria-Geral Federal e a carta de 29/10/2012, encaminhada pela Sra. Kátia Dionísio de Oliveira com as correções sugeridas pela banca examinadora, homologa a defesa de tese de doutorado da Sra. Kátia Dionísio de Oliveira, ocorrida em 14/09/2012.

Atenciosamente,

  
Prof. Dr. Edson Luiz Silva  
Coordenador do PPGEQ-UFSCar



*Dedico esta tese ao meu eterno companheiro, amigo e namorado, **Cícero Naves de Ávila Neto**, cuja presença e sabedoria constantes em minha vida fizeram deste doutorado uma etapa especialmente alegre e tranquila.*

*Dedico não só esta tese como minha caminhada acadêmica aos meus pais **Otávio Rosado de Oliveira e Maria Filomena Martins Dionísio**, pelos valores e princípios que me fizeram chegar até aqui.*

## AGRADECIMENTOS

---

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) da UFSCar, em especial ao coordenador, Roberto Giordano, e ao vice coordenador, José Maria Corrêa Bueno, pelo esforço na tentativa de manter um nível de excelência do curso de pós-graduação.

Ao professor e orientador Dilson Cardoso pela paciência e por todo seu conhecimento repassado durante estes quatro anos.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro.

Aos professores doutores Dilson Cardoso, José Maria Corrêa Bueno, Alberto Colli, Mônica Aguiar, Ivan Nunes, Alberto Moreira, Kerstenbach, Adriana Ferreira, Patrícia Lima, Miriam Tokumoto, Valmor Mastelaro, Peter Hammer pelas contribuições significativas sobre minha formação acadêmica.

Aos membros da banca examinadora pelas sugestões e contribuições na versão final deste trabalho.

Ao Laboratório de Preparação do *LabCat*, em especial à Ediane, Ana Paula, Rucilana e Cristhiane, pela manutenção da infraestrutura do laboratório, no qual grande parte deste trabalho foi desenvolvida. Ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) da UFSCar, em especial aos técnicos, Helena, Manoel, Vitor e Diego, pelas análises de caracterização estrutural realizadas neste trabalho. À Central de Análises Químicas Instrumentais (CAQI) do Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP), em especial ao Msc. Carlos Bento, pelas análises químicas realizadas neste trabalho. A toda equipe do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), no qual foi possível a obtenção dos dados de Espectroscopia de Espectroscopia de Absorção de Raios X. Em especial, ao aluno de doutorado Jaílson Araújo pela sua grande colaboração neste trabalho. Ao Laboratório de Materiais e Combustíveis (LMC) da Universidade de Brasília pelas análises de fisissorção de nitrogênio e dessorção de amônia. Às secretárias do PPGEQ e do DEQ, em especial à Luciana (*in memoriam*) e à Hérica, pela paciência e gentileza com as quais eu sempre fui tratada.

Às amigas da Tatiana, Marcelo, Adriana, Patrícia, Letícia, Ivana, Jaílson, Fagner, Taiguara, Dani e Gustavo Sato, Renata Uema, Janete, Demian, Isabel, Adriano, Eduardo, Cristhiane.

A minha família e à família Naves, em especial à Carmem e ao Cícero Júnior, pelo apoio, amizade e tranquilidade emocional.



Agradeço a pessoa mais importante da minha vida, ao Cícero Naves de Ávila Neto, meu companheiro, amor, namorado, noivo, marido e antes de tudo amigo por simples afinidade. Obrigada pela sua paciência, sabedoria, atenção, compaixão, conhecimento, mas principalmente ao seu amor que me manteve forte e íntegra.

## BREVE CURRÍCULO DA AUTORA

---

Kátia Dionísio de Oliveira nasceu na cidade de Uberlândia, Estado de Minas Gerais, no dia 16 de junho de 1980. Em 1999 ingressou no curso de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa. Durante o período que foi aluna de graduação participou de projetos de iniciação científica na área de celulose e papel, tendo seus resultados posteriormente publicados em periódicos nacionais e internacionais. Concluiu o curso de graduação em dezembro de 2003.

Em março de 2004 ingressou no curso de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), na área de simulação de processos. Defendeu sua dissertação intitulada: “Desenvolvimento de uma Metodologia para Redução do Consumo de Água na Etapa de Branqueamento do Processo *Kraft*”, em fevereiro de 2006. Posteriormente alguns dos seus resultados foram publicados em periódicos internacionais.

Em março de 2008 ingressou no curso de doutorado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) na área de Catálise Heterogênea sob a orientação do Prof. Dr. Dilson Cardoso. Em 04 de fevereiro de 2011, a autora foi submetida ao exame de qualificação de Doutorado intitulada: “Otimização da Síntese da Zeólita Beta Rica em Alumínio e uso na Isomerização do *n*-Hexano”, na qual foi aprovado seu doutoramento.

## PUBLICAÇÕES DECORRENTES DO TRABALHO

---

### Publicações em Anais de Congressos

FABIANO, D.P., OLIVEIRA, K.D., CARDOSO, D. *Otimização da Síntese de Catalisador com Propriedades Básicas, via Planejamento Estatístico. Livro de Resumos - 15° Congresso Brasileiro de Catálise e 5° Congresso Mercosul de Catálise.* Armação de Búzios, RJ, v.1. p. 146-147, 2009.

TOKUMOTO, M., OLIVEIRA, K.D., CARDOSO, D. *Síntese da Zeólita MFI utilizando Planejamento de Experimentos. Livro de Resumos - 15° Congresso Brasileiro de Catálise e 5° Congresso Mercosul de Catálise.* Armação de Búzios, RJ, v.1. p. 581-582, 2009.

GUIMARÃES, T.S.L., OLIVEIRA, K.D., CARDOSO, D. *Síntese e Caracterização da Zeólita Beta utilizando o Planejamento Experimental. Proceedings - XVIII Congresso de Iniciação Científica e 8° Jornada Científica e Tecnológica da UFSCar,* São Carlos, SP, v.1. p. 1, 2009.

OLIVEIRA, K.D., CARDOSO, D. *Síntese da zeólita Beta com alto teor de alumínio (Al-BEA) utilizando a metodologia de Planejamento Estatístico. Proceedings - IX Encontro Regional de Catálise, Lavras, MG, v.1, p.1-2, 2010.*

GUIMARÃES, T.S.L., OLIVEIRA, K.D., CARDOSO, D. *Synthesis of Beta Zeolite by Design of Experiments. Proceedings - 16<sup>th</sup> International Zeolite Conference joint with the 7<sup>th</sup> International Mesostructured Materials Symposium,* Sorrento, Itália, v.1. p. 493-494, 2010.

OLIVEIRA, K.D., ARAÚJO, J.A., CRUZ, I., CRUZ, F.T., CARDOSO, D. *Avaliação da cinética de redução de nanopartículas de Pt e Ni suportadas em zeólita HBEA. Proceedings - 21<sup>a</sup> Reunião Anual de Usuários do LNLS,* Campinas, SP, v.1. p. 212, 2011.

OLIVEIRA, K.D., BARSÍ, F., LIMA, P.M., ARAÚJO, J., CHAVES, T.F., CRUZ, I., CRUZ, F.T., CARDOSO, D. *Redução in situ de nanopartículas de Pt e Ni suportadas em zeólitas HUSY e HBEA. Proceedings - 21<sup>a</sup> Reunião Anual de Usuários do LNLS,* Campinas, SP, v.1 p. 211, 2011.

OLIVEIRA, K.D., BARSÍ, F., LIMA, P.M., ARAÚJO, J., CARDOSO, D. *Study of the in situ reduction of Pt<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> cations supported on Zeolite Beta. Activity Report: Brazilian Synchrotron Light Laboratory.* v.1 p. 126, 2010.

OLIVEIRA, K.D., CARDOSO, D. *Redução in situ de nanopartículas de Pt e Ni suportadas em zeólitas HUSY e HBEA. Proceedings - 16° Congresso Brasileiro de Catálise,* Campos do Jordão, SP, v.1 p. 211, 2011.

## SUMÁRIO

---

<b>SUMÁRIO.....</b>	<b>xi</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>xiii</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>xiv</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS.....</b>	<b>xv</b>
<b>CAPÍTULO 1 . INTRODUÇÃO .....</b>	<b>16</b>
1.1. OBJETIVOS.....	19
<b>CAPÍTULO 2 . REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>20</b>
2.1. ZEÓLITAS.....	20
2.1.1. <i>Propriedades das zeólitas</i> .....	21
2.1.2. <i>Zeólita Beta</i> .....	22
2.2. SÍNTESE HIDROTÉRMICA E APLICAÇÃO DAS ZEÓLITAS NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO .....	23
2.3. OCTANAGEM DE COMBUSTÍVEIS .....	24
2.4. CATALISADORES BIFUNCIONAIS .....	25
2.4.1. <i>Sítios metálicos</i> .....	25
2.4.2. <i>Sítios ácidos de Brønsted</i> .....	27
2.5. ISOMERIZAÇÃO DE HIDROCARBONETOS UTILIZANDO CATALISADORES BIFUNCIONAIS .....	28
2.6. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL APLICADO À CATÁLISE.....	29
<b>CAPÍTULO 3 . METODOLOGIA.....</b>	<b>32</b>
3.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS .....	32
3.2. PLANEJAMENTOS EXPERIMENTAIS .....	33
3.2.1. <i>Planejamento Fatorial Fracionado</i> .....	33
3.2.2. <i>Delineamento Composto Central</i> .....	34
3.3. SÍNTESE HIDROTÉRMICA: MATERIAIS E REAGENTES .....	34
3.4. DEFINIÇÃO DA VARIÁVEL RESPOSTA.....	35
3.4.1. <i>Variável resposta: intensidade de difração relativa (<math>I_{DR}</math>)</i> .....	35
3.4.2. <i>Variável resposta: rendimento em Beta (<math>R_{Z\beta}</math>)</i> .....	36
3.5. ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS EFEITOS DAS VARIÁVEIS (TESTE <i>T-STUDENT</i> ).....	36
3.6. DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DO MODELO ESTATÍSTICO .....	39
3.7. ESTUDO DE CALCINAÇÃO DA ZEÓLITA BETA RICA EM ALUMÍNIO.....	42
3.8. CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS SINTETIZADAS .....	43
3.8.1. <i>Difração de raios X</i> .....	43
3.8.2. <i>Análise termogravimétrica</i> .....	43
3.8.3. <i>Análise química elementar</i> .....	43
3.9. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES BIFUNCIONAIS.....	44
3.9.1. <i>Troca amoniacal</i> .....	44
3.9.2. <i>Troca metálica competitiva</i> .....	45
3.10. ATIVAÇÃO DOS CATALISADORES BIFUNCIONAIS .....	46

3.11. CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES E DOS CATALISADORES BIFUNCIONAIS .....	47
3.11.1. <i>Análise química elementar</i> .....	47
3.11.2. <i>Difração de raios X</i> .....	48
3.11.3. <i>Microscopia eletrônica de varredura com EDS</i> .....	48
3.11.4. <i>Fisissorção de nitrogênio</i> .....	49
3.11.5. <i>Microscopia eletrônica de transmissão</i> .....	49
3.11.6. <i>Espectroscopia de absorção de raios X</i> .....	50
3.12. TESTES CATALÍTICOS .....	50
<b>CAPÍTULO 4 . RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>54</b>
4.1. PLANEJAMENTO FATORIAL FRACIONADO 2 <sup>5-1</sup> .....	54
4.2. TESTES PRELIMINARES COM ADIÇÃO DE CÁTIOS NA <sup>+</sup> .....	61
4.2.1. <i>Estudo de calcinação da zeólita Al-Beta</i> .....	65
4.3. DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL (DCC) .....	67
4.3.1. <i>Modelos para a intensidade de difração relativa</i> .....	71
4.3.2. <i>Modelos para o rendimento em Beta</i> .....	74
4.3.3. <i>Conclusões parciais sobre os modelos obtidos pelo DCC</i> .....	81
4.4. PREPARAÇÃO DE CATALISADORES BIMETÁLICOS .....	82
4.4.1. <i>Troca amoniacal</i> .....	82
4.4.2. <i>Troca metálica competitiva</i> .....	84
4.4.3. <i>Conclusões parciais sobre a etapa de preparação</i> .....	85
4.5. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES BIMETÁLICOS .....	85
4.5.1. <i>Caracterização dos suportes</i> .....	85
4.5.2. <i>Caracterização dos catalisadores bimetálicos</i> .....	89
4.5.3. <i>Conclusões parciais sobre a etapa de caracterização</i> .....	96
4.6. TESTES CATALÍTICOS .....	97
4.7. ESTUDO SOBRE A TEMPERATURA DE REDUÇÃO DOS CATALISADORES .....	102
<b>CAPÍTULO 5 . CONCLUSÕES.....</b>	<b>106</b>
<b>CAPÍTULO 6 . SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>108</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>110</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>117</b>
<b>LISTA DE QUADROS.....</b>	<b>118</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>119</b>
<b>APÊNDICE A. PLANEJAMENTOS E ANÁLISE ESTATÍSTICA.....</b>	<b>121</b>
<b>APÊNDICE B. PREPARAÇÃO DE CATALISADORES .....</b>	<b>125</b>
<b>APÊNDICE C. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X.....</b>	<b>127</b>
<b>APÊNDICE D. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO .....</b>	<b>130</b>
<b>ANEXO 1. DISTRIBUIÇÃO DE PROBABILIDADES STUDENT (TESTE-T).....</b>	<b>134</b>
<b>ANEXO 2. DISTRIBUIÇÃO DE PROBABILIDADES DE FISHER .....</b>	<b>135</b>

## RESUMO

---

Este trabalho teve como objetivo a utilização da metodologia de planejamento experimental como uma ferramenta auxiliar para avaliar as condições de síntese da zeólita Beta rica em alumínio. Catalisadores bimetálicos com 50% de platina e 50% de níquel (50Pt50Ni) com teor de metal total de  $130 \mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$  e suportados em zeólitas com diferentes razões Si/Al foram sintetizados, caracterizados e avaliados na reação de isomerização do *n*-hexano. Na primeira parte do trabalho, cinco variáveis da síntese da zeólita Beta foram avaliadas por uma série de planejamentos estatísticos, nos quais as variáveis respostas analisadas foram a intensidade de difração relativa dos difratogramas de raios X e o rendimento à fase BEA obtida. Os resultados obtidos a partir do teste *t* demonstraram que a razão TEAOH/SiO<sub>2</sub> não foi significativa para o processo de cristalização e formação da zeólita Beta. No entanto, a interação desta variável com a razão Si/Al apresentou significância estatística. Para a obtenção da zeólita Beta rica em alumínio, amostras foram sintetizadas com a substituição parcial dos cátions TEA<sup>+</sup> por cátions Na<sup>+</sup>. Nos difratogramas de raios X destas amostras foi possível identificar a fase BEA para valores de Si/Al de 5,0 e 7,5. Estes baixos valores de Si/Al nas amostras sintetizadas foram confirmados pelas técnicas de espectroscopia por emissão de plasma indutivo (ICP) e análise dispersiva de raios X (EDS). Informações a respeito das principais propriedades dos catalisadores bimetálicos 50Pt50Ni tais como atividade, conversão e seletividade a isômeros birramificados na isomerização do *n*-hexano, foram obtidas através da realização de testes catalíticos. Com relação a estas propriedades, os catalisadores suportados na zeólita Beta sintetizada (Si/Al = 7,5) apresentaram melhores desempenhos catalíticos quando comparados aos catalisadores suportados na zeólita Beta comercial (Si/Al = 9,0). Paralelamente, um estudo sobre a cinética de redução dos cátions metálicos Pt<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup> destes catalisadores foi realizado através da técnica de espectroscopia de absorção de raios X (XAS). As análises de XAS aliadas aos resultados dos testes catalíticos sugeriram a importância de se manter um sistema bimetálico de platina e níquel de maneira a se obter um desempenho satisfatório dos catalisadores aplicados à isomerização do *n*-hexano. Os resultados de XAS sugeriram que temperaturas menores são necessárias para reduzir os cátions metálicos Pt<sup>2+</sup> quando comparados aos cátions Ni<sup>2+</sup>, e que a adição de cátions Pt<sup>2+</sup> contribui consideravelmente para a redução dos cátions Ni<sup>2+</sup>, diminuindo a temperatura de redução deste último. Os resultados apresentados neste trabalho sugeriram a existência de um equilíbrio entre a proporção de sítios ácidos e metálicos durante a isomerização do *n*-hexano e que o entendimento deste equilíbrio é de fundamental importância para se tentar aumentar o rendimento e a seletividade a isômeros birramificados.

Palavras-chave: Planejamento Experimental; Síntese da Zeólita Beta; Alumínio; Isomerização do *n*-Hexano.

## ABSTRACT

---

This work aimed to apply the Design Of Experiment (DOE) methodology as an auxiliary tool to evaluate the conditions of synthesis of the aluminum-rich zeolite Beta. Bimetallic catalysts with 50% platinum and 50% nickel (50Pt50Ni) supported on zeolites with various Si/Al ratios were synthesized, characterized and evaluated in the isomerization of *n*-hexane. In the first part of this work, five variables related to the synthesis of zeolite Beta were evaluated by a series of statistical designs, in which the response variables were the relative intensities of the X-ray patterns and the yield of phase BEA. The results of the *t*-test showed that the ratio TEAOH/SiO<sub>2</sub> is not significant for the formation and crystallization of zeolite Beta. However, the interaction of this variable with the Si/Al ratio was statistically significant. In order to obtain the aluminum-rich zeolite Beta, the samples were synthesized with partial substitution of cations TEA<sup>+</sup> by cations Na<sup>+</sup>. The XRD patterns of these samples showed that BEA phase was formed using a Si/Al ratio of 5,0 and 7.5. These low values of Si/Al ratio were confirmed by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). Information about the main properties of the 50Pt50Ni catalysts such as activity, conversion and selectivity to di-branched isomers in the isomerization of *n*-hexane were obtained by performing catalytic tests. Concerning these properties, the catalysts supported on the synthesized zeolite Beta (Si/Al = 7.5) showed better catalytic performance compared with catalysts supported on commercial zeolite Beta (Si/Al = 9.0). Additionally to these tests, a study on the kinetics of reduction of ions Pt<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> on these catalysts was conducted using X-ray absorption spectroscopy (XAS). The combination of XAS analysis and catalytic tests showed the importance of maintaining a bimetallic platinum and nickel system in order to obtain satisfactory performance of catalysts applied to the isomerization of *n*-hexane. The XAS results suggested that Pt<sup>2+</sup> ions are reduced in lower temperatures compared to Ni<sup>2+</sup> ions, and that the addition of platinum to the nickel-based samples promoted the reduction of Ni<sup>2+</sup> ions. The catalytic results suggested that equilibrium between acid and metal sites exists during the isomerization of *n*-hexane. The understanding of this equilibrium is of major importance to increase the yield and selectivity to di-branched isomers.

Keywords: Design of Experiment; Synthesis of Zeolite Beta; Aluminum; Isomerization of *n*-Hexane.

LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

---

<b>ATG</b>	Análise Termogravimétrica
<b>DRX</b>	Difração de Raios X
<b>DXAS</b>	Espectroscopia de absorção de raios X dispersiva <i>Dispersive X-ray Absorption Spectroscopy</i>
<b>EDS</b>	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia <i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i>
<b>FID</b>	Detector de ionização de chama <i>Flame Ionization Detector</i>
<b>HRTEM</b>	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução <i>High-Resolution Transmission Electron Microscopy</i>
<b>ICP-AES</b>	Espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente <i>Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy</i>
<b>MET</b>	Microscopia Eletrônica de Transmissão
<b>MEV</b>	Microscopia Eletrônica de Varredura
<b>RMN</b>	Ressonância Magnética Nuclear
<b>RTP</b>	Redução à Temperatura Programada
<b>SAXS</b>	Espalhamento de raios X a baixo ângulo <i>Small Angle X-ray scattering</i>
<b>XAS</b>	Espectroscopia de absorção de raios X <i>X-ray Absorption Spectroscopy</i>
<b>XPS</b>	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>



## CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

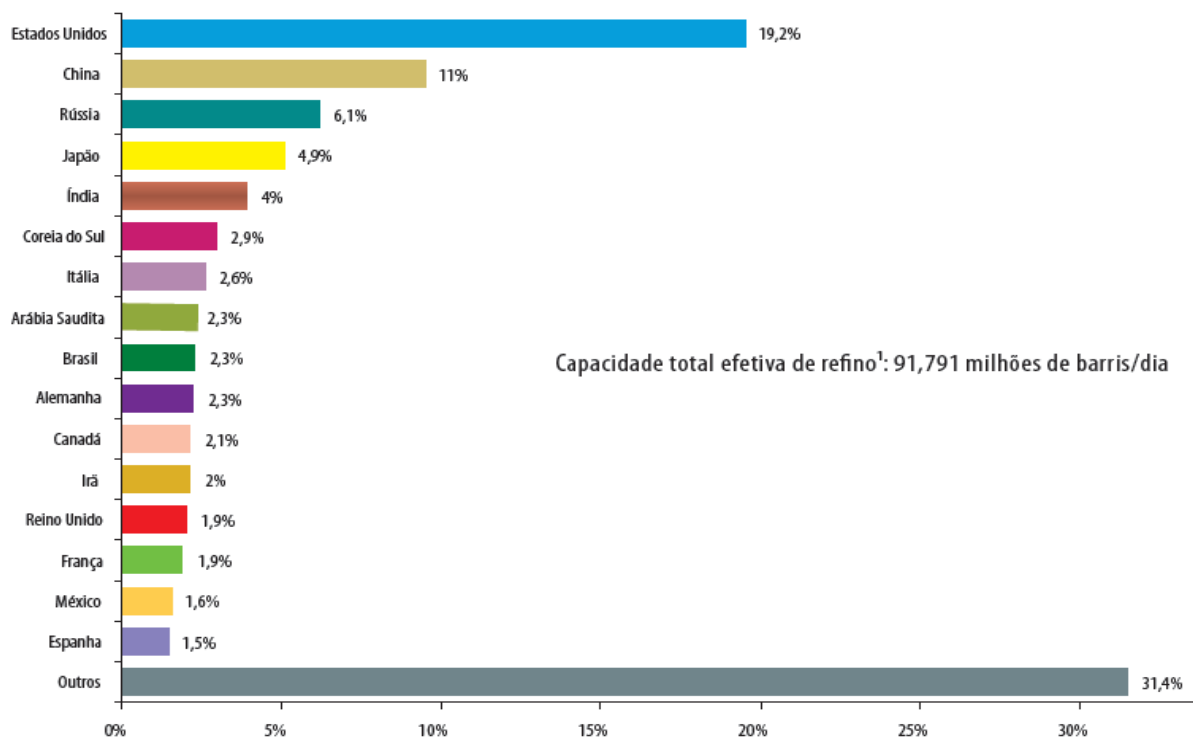
---

De acordo com o Anuário Estatístico Brasileiro da Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis (ANP, 2011), as reservas provadas de petróleo no mundo atingiram em 2010 a marca de 1,38 trilhões de barris, após um aumento de 0,5% em relação ao ano anterior. Continentes como Ásia, África e América do Sul vêm apresentando um aumento relativo da produção interna de petróleo. Na América do Sul, esta alta foi impulsionada por países como Colômbia, Brasil e Peru, cujas reservas cresceram aproximadamente 39,7%, 10,7% e 10,6%, respectivamente. No Brasil, grande parte deste incremento está vinculada às descobertas de petróleo na camada pré-sal, que chegaram à quantia de 14,2 bilhões de barris de petróleo e colocaram o país na 15ª posição do ranking mundial em termos de reservas petrolíferas. Com relação à capacidade efetiva de refino instalada no mundo, o valor calculado foi de 91,8 milhões de barris/dia, para uma produção mundial de 82,1 milhões de barris/dia. Neste cenário altamente competitivo, os Estados Unidos se mantêm em primeiro lugar no ranking, com uma capacidade total de refino de 19,2%, seguido da China (11%), Rússia (6,1%), Japão (4,9%) e Índia (4%). O Brasil, por sua vez, se encontra em nono lugar no ranking mundial com uma capacidade de refino de 2,1 milhões de barris/dia ou 2,3% da capacidade mundial (Figura 1.1).

Dentre os produtos derivados do petróleo, faz-se destaque neste trabalho à gasolina utilizada em motores com ciclo Otto. A gasolina é um dos combustíveis mais consumidos mundialmente e, dentre outros parâmetros, sua qualidade é mensurada através do índice de octanagem. Este índice confere ao combustível sua capacidade de resistência à autoignição (PETROBRÁS DISTRIBUIDORA, 2010). A propriedade antidetonante de um combustível está diretamente relacionada à sua composição química. Na década de 1920, os elevados índices de octanagem na gasolina eram obtidos através da introdução de compostos cancerígenos, com elevado impacto ambiental, tais como o chumbo tetraetila e compostos aromáticos. No entanto, estes compostos foram retirados do mercado a partir da década de 1970, o que viabilizou a

busca de processos alternativos para substituí-los, mantendo uma gasolina de boa qualidade com índice de octanagem alto.

**Figura 1.1** Participação dos países em relação à capacidade total de refino de petróleo em 2010.



**Fonte:** ANP (2011)

No Brasil, a alternativa mais apropriada para substituição dos compostos mencionados anteriormente é o etanol oriundo do processamento da cana-de-açúcar, cujas monoculturas provocam um considerável impacto ambiental. Por outro lado, de acordo com a União da Indústria da Cana-de-açúcar (2012), o potencial de produção de etanol no Brasil não é suficiente para suprir a demanda interna. Na safra 2011/2012, por exemplo, foi necessário importar aproximadamente 1,45 bilhões de litros de etanol para suprir o consumo brasileiro, o que representa aproximadamente 6,4% da produção interna total de etanol (22,685 bilhões de litros) daquela safra.

Diante deste cenário altamente consumista, a isomerização de hidrocarbonetos (*n*-alcanos) vem se tornando uma alternativa promissora e de menor impacto ambiental para elevar a octanagem da gasolina (BITENCOURT, 2004; SIMÕES, 1999; JORDÃO, 2001; BARSÍ, 2005; YOSHIOKA, 2003). A isomerização de *n*-alcanos com cadeias de cinco ou seis carbonos (C5 e C6) é um processo estabelecido industrialmente, tendo vários processos comerciais como exemplos: “ISAL” da Intevp/UOP; “once-through”, “Ipsorb” e “Hexorb” do IFP; “TIP” e

“Permex” da UOP; “Hysomer” da Shell (BITENCOURT, 2004). O processo consiste basicamente em transformar um alcano linear de baixo índice de octanagem em um alcano ramificado de elevado índice de octanagem mediante a utilização de catalisadores. De acordo com diversos trabalhos desenvolvidos anteriormente no laboratório de catálise da UFSCar (SIMÕES, 1999; JORDÃO, 2001; BARSI, 2005, 2009; YOSHIOKA, 2003, 2008; LIMA, 2008), os catalisadores aplicados à isomerização de *n*-alcenos são denominados bifuncionais, por apresentarem dois tipos de sítios ativos. Um desses sítios é o sítio metálico com funções desidrogenante e hidrogenante (comumente platina, níquel ou uma combinação de ambos os metais). Estes metais são suportados em materiais tais como sílicas, aluminas, aluminas modificadas com halogênios (alumina clorada).

Anteriormente, os catalisadores bifuncionais utilizados na indústria de refino do petróleo eram preparados utilizando-se platina suportada em alumina clorada. Atualmente, estes suportes vêm sendo substituídos por zeólitas, por apresentarem maior resistência à desativação por impurezas presentes na carga (como água e enxofre), não apresentarem problemas de corrosão devido à perda de halogênios e/ou a necessidade de adição contínua de cloretos para manter a atividade do catalisador (CUSHER, 1990). Além disso, comparadas aos suportes de alumina ou sílica-alumina amorfos, as zeólitas apresentam uma maior densidade de sítios ácidos e maior concentração de reagentes em volta dos sítios ativos devido à condensação capilar nos poros (RIBEIRO, 1984). Catalisadores industriais utilizados na isomerização de alcenos C5 e C6 são geralmente compostos de platina suportada em zeólita Mordenita (Pt/H-MOR), devido à elevada força ácida de seus sítios. Porém, comparados a catalisadores suportados em zeólita Faujasita (Pt/H-FAU), catalisadores Pt/H-MOR são menos ativos devido à rápida desativação ocasionada pelo sistema unidimensional de poros da zeólita Mordenita (LIMA, 2008; BARSI, 2009). Por outro lado, catalisadores suportados em zeólita Beta (Pt/H-BEA) são mais ativos e mais seletivos a isômeros birramificados que o catalisador Pt/H-FAU na isomerização do *n*-hexano e do *n*-heptano. Estes resultados são devidos (i) à resistência à difusão de massa do sistema de poros tridimensional da zeólita Faujasita e (ii) à elevada força ácida da zeólita Beta quando comparada à zeólita Faujasita.

No que diz respeito à acidez das zeólitas, esta pode ser controlada através da manipulação da razão molar Si/Al utilizada na síntese das mesmas. De modo geral, a quantidade de sítios ácidos aumenta na medida em que a razão Si/Al diminui, ou seja, na medida em que mais átomos de alumínio são inseridos na rede da zeólita (CUNDY; COX, 2005; BORADE; CLEARFIELD, 1995; BITENCOURT, 2004). No entanto, poucos são os trabalhos que relatam a influência da razão Si/Al assim como de outras várias de síntese no processo de formação da

estrutura BEA (BORADE; CLEARFIELD, 1995; VAUDRY *et al.*, 1997; MAJANO, 2009; MACEDO, 2007).

Com relação ao sítio metálico, a platina vem sendo usualmente estudada e aplicada como sítio hidrogenante e desidrogenante na isomerização do *n*-hexano, conferindo ao catalisador alta atividade e estabilidade. Porém, uma das desvantagens da platina é seu elevado valor econômico. Por outro lado, o níquel possui custo mais baixo e, se utilizado juntamente da platina na proporção correta, o catalisador pode apresentar uma melhor relação custo/benefício sem prejudicar a atividade catalítica (BARSI, 2009; YOSHIOKA, 2008; LIMA, 2008). Apesar os resultados significantes para catalisadores bimetálicos Pt-Ni, ainda não é bem compreendido quais sítios exercem as funções hidrogenantes e desidrogenantes no caminho reacional de isomerização do *n*-hexano. Este trabalho explica as funções de alguns sítios através da técnica de espectroscopia de absorção *in situ* associada a caracterizações *ex situ* e ensaios catalíticos.

## 1.1. Objetivos

Diante do exposto, os principais objetivos deste trabalho são:

- ✓ Sintetizar zeólitas Beta com baixos valores da razão Si/Al. Para observar a influência da razão Si/Al na isomerização do *n*-hexano, as zeólitas Beta sintetizadas serão comparadas com zeólitas comerciais que possuem diferentes valores de Si/Al, ou seja, zeólitas Beta (Si/Al = 9,0) e Faujasita (Si/Al = 3,0);
- ✓ Aplicar a metodologia de planejamento de experimentos para avaliar estatisticamente as variáveis de síntese em relação ao processo de formação e cristalização da estrutura BEA;
- ✓ Preparar catalisadores bifuncionais de platina e níquel suportados em zeólitas com diferentes valores da razão Si/Al e comparar o desempenho catalítico destes catalisadores na isomerização do *n*-hexano;
- ✓ Determinar como as propriedades estruturais tais como morfologia do suporte e proporção entre sítios metálicos e ácidos influenciam o desempenho de catalisadores bimetálicos na isomerização do *n*-hexano.

## CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

Neste capítulo foi realizada uma breve revisão sobre os principais conceitos sobre zeólitas, fazendo uma contextualização dentro da indústria do refino do petróleo. Para finalizar, uma abordagem específica foi dada à importância desta estrutura na isomerização do *n*-hexano fazendo um paralelo com a metodologia de planejamento de experimentos.

### 2.1. Zeólitas

Em 1756, o mineralogista sueco Axel Fredrick Cronstedt descobriu uma nova classe de minerais que visivelmente perdiam água quando aquecidos (MACEDO, 2007; TURRO, 1986; GIANNETTO, 1990). Estes minerais foram denominados “zeólitas”, cujo nome tem origem nas palavras gregas *zein* e *lithos* (“pedra que ferve”). No entanto, esta nova classe de minerais permaneceu no obscuro por aproximadamente 200 anos e somente em 1930, após avanços na descrição de novas estruturas e descoberta de novas propriedades, estes materiais tornaram-se mundialmente conhecidos.

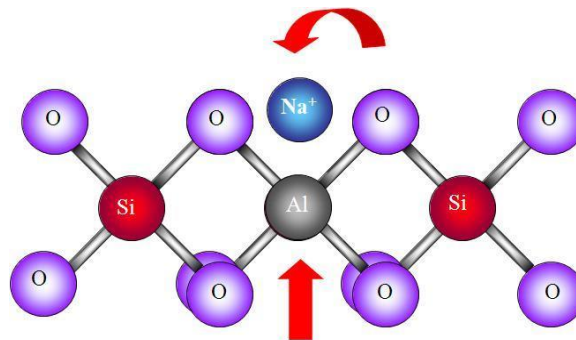
Zeólitas são classificadas como aluminossilicatos cristalinos formados pela combinação tridimensional de tetraedros  $TO_4$  ( $T = Si, Al, B, Ga, Ge, Fe, P, Co, etc.$ ) unidos entre si por átomos de oxigênio (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003). Os átomos Al ou Si ocupam o centro do tetraedro e os átomos de oxigênio ocupam os vértices da estrutura. De acordo com a regra de Loewenstein, quando um átomo Si (4 elétrons na camada de valência) é substituído por um átomo Al (3 elétrons na camada de valência), ocorre uma instabilidade química na estrutura da zeólita, formando assim uma carga residual sobre o átomo Al, que passa a ser neutralizada por íons de carga positiva, denominados cátions de compensação ou contra-cátions (Figura 2.1).

Em relação à fórmula química desta estrutura, a zeólita apresenta a seguinte composição por cela unitária (Equação 2.1):



M representa o cátion de compensação;  $n$  representa o número de elétrons na camada de valência do cátion de compensação;  $x + y$  é o número total de tetraedros na cela unitária da zeólita;  $w$  é o número de moléculas de água por cela unitária (SIMÕES, 1999; JORDÃO, 2001; YOSHIOKA, 2003).

**Figura 2.1** Rede tridimensional da zeólita e a neutralização pelo cátion de compensação ( $\text{Na}^+$ ).



### 2.1.1. Propriedades das zeólitas

Inicialmente, as zeólitas foram classificadas em zeólitas naturais e sintéticas. Além de apresentarem a vantagem de serem obtidas com composição pura, as zeólitas sintéticas também apresentam a possibilidade de terem suas propriedades otimizadas, o que permite sua aplicação em diversos tipos de reações químicas (MACEDO, 2007; CUNDY; COX, 2005; TURRO, 1986; GIANNETTO, 1990; CORMA, 1995). Dentre estas propriedades, algumas merecem destaque:

- ✓ Estrutura microporosa, formando uma estrutura de canais e cavidades com dimensões de poros uniformes, conferindo a esses materiais a propriedade de seletividade de forma;
- ✓ Capacidade de troca iônica, devido à mobilidade dos cátions de compensação;
- ✓ Acidez interna e alta estabilidade térmica.

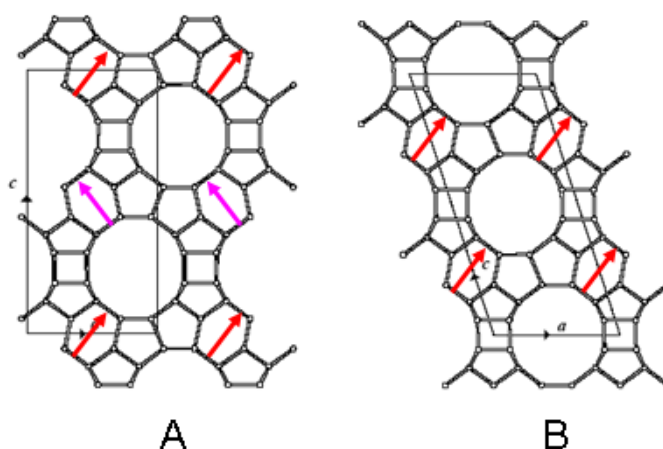
Dentre as zeólitas sintetizadas, a zeólita Beta apresenta propriedades estruturais e químicas específicas e por este motivo, atualmente é considerada uma das estruturas mais

interessantes a serem estudadas pela indústria do refino do petróleo (LIMA, 2008; BORADE; CLEARFIELD, 1995; VAUDRY *et al.*, 1997; MAJANO, 2009).

### 2.1.2. Zeólita Beta

Wadlinger *et al.* (1967) sintetizaram a estrutura BEA pela primeira vez em 1967. A zeólita Beta é uma estrutura resultante do crescimento de dois polimorfos A e B (Figura 2.2) que possuem um sistema de canais tridimensional constituído de microporos com anéis de doze membros. O polimorfo A representa uma sequência de empilhamento à direita (D) ou à esquerda (E), constituído por dois enantiomorfos com simetria tetragonal. O polimorfo B tem uma sequência de empilhamento alternado (DEDEDE). Os canais que formam o sistema tridimensional podem ser visualizados nas direções do plano [010] e [100], os quais são retos e ortogonais com abertura dos poros de  $0,73 \times 0,67$  nm. Já os canais na direção do plano [001] são tortuosos com abertura dos poros de  $0,56 \times 0,56$  nm, conforme a Figura 2.3.

Figura 2.2 Polimorfos A e B da Zeólita Beta.

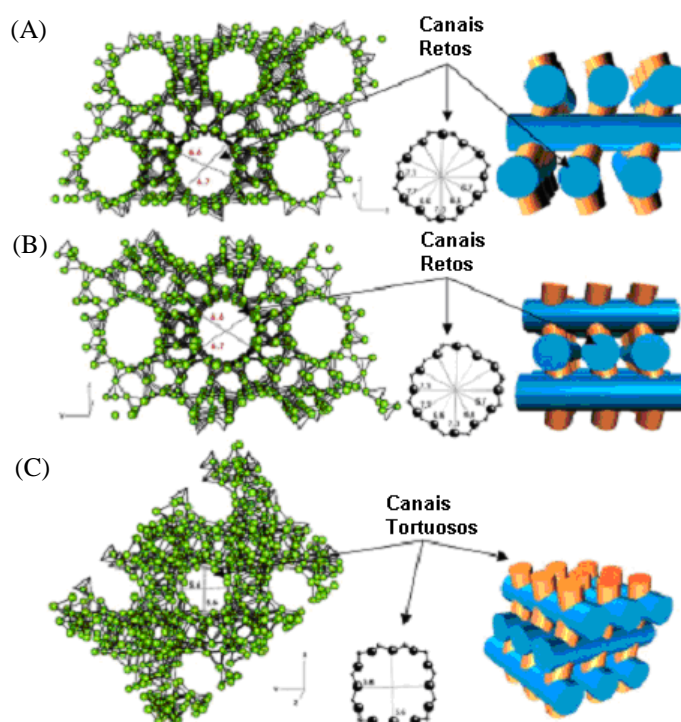


Fonte: Lima (2008)

Estudos recentes (LIMA *et al.*, 2008; BARSI; CARDOSO, 2009; LIMA *et al.*, 2011) descrevem a superioridade das propriedades catalíticas da zeólita Beta se comparada às zeólitas USY (Faujasita) e ZSM-5. Os autores atribuem esta superioridade (i) à resistência à difusão de massa do sistema de poros tridimensional da zeólita USY e (ii) à elevada força ácida da zeólita Beta quando comparada à zeólita USY. Phatanasri *et al.* (2000, p. 281) e Marques *et al.* (2005, p. 726) compararam os catalisadores Pt/H-Y e Pt/HBEA na isomerização do *n*-hexano e verificaram a superioridade da atividade catalítica da zeólita Beta. Além disso, esta zeólita

possui uma estrutura com grande estabilidade térmica, força ácida e hidrofobicidade. Desta maneira, devido à importância industrial da zeólita Beta e demais estruturas semelhantes, consideráveis esforços vem sendo empregados na síntese deste tipo de material. Dentre os métodos de síntese aplicados à preparação de catalisadores, a síntese hidrotérmica é a mais comumente utilizada na obtenção da zeólita Beta (CUNDY; COX, 2005).

**Figura 2.3** Vistas em perspectiva da estrutura da zeólita Beta ao longo dos planos (A) [010], (B) [100] e (C) [001].



Fonte: Treacy e Newsam (1988)

## 2.2. Síntese hidrotérmica e aplicação das zeólitas na indústria do petróleo

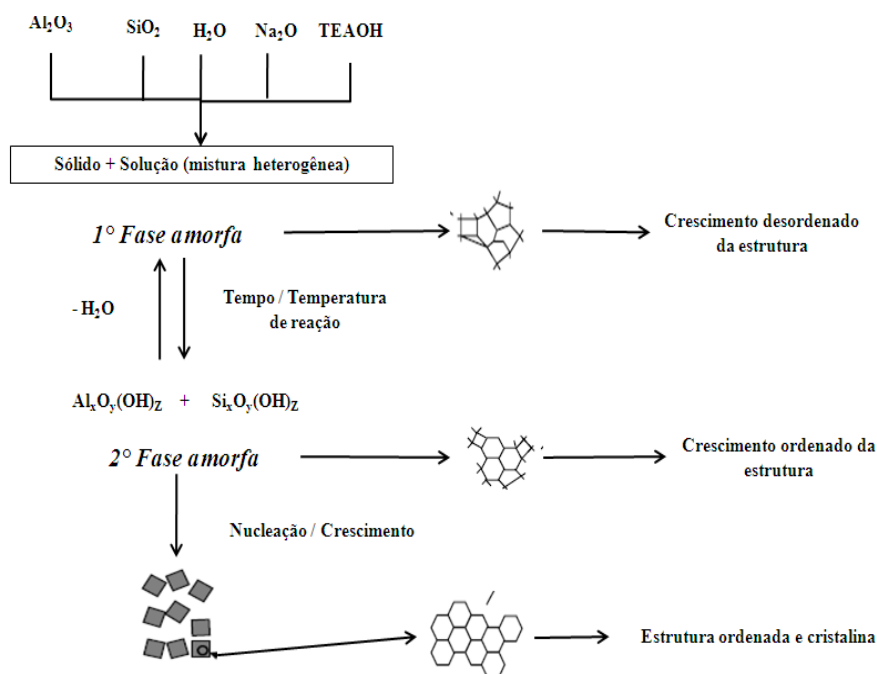
O primeiro mecanismo para síntese de zeólitas foi proposto por Flanigen e Breck *apud* Cundy e Cox (2003), cuja formação do gel, as etapas de nucleação e o crescimento dos cristais da zeólita foram descritos de modo informal e resumido para uma síntese típica de zeólitas (Figura 2.4). O interesse na compreensão do mecanismo de síntese e processos de cristalização de materiais microporosos como as zeólitas está diretamente relacionado à sua aplicação no setor industrial, especificamente na indústria do refino do petróleo.

Durante as últimas três décadas, a introdução de catalisadores zeolíticos em processos industriais tem trazido relevantes benefícios econômicos e ambientais. Atualmente, mais de



90% destes catalisadores são destinados à indústria petroquímica e de refino de petróleo (CĚJKA; CORMA; ZONESERLT, 2010). Adicionalmente, países mundialmente reconhecidos pelo potencial industrial têm crescido continuamente acarretando assim, um aumento considerável de recursos energéticos e, conseqüentemente, sofrendo pressão de órgãos governamentais no sentido de reduzir os impactos ambientais causados pela geração de resíduos, emissões de gases e o controle na utilização de compostos tóxicos. Neste contexto a isomerização de *n*-alcanos tem se tornado uma alternativa em potencial para a substituição de compostos ambientalmente incorretos, no processo de melhoria da octanagem da gasolina.

**Figura 2.4** Esquema demonstrando as etapas principais da síntese de zeólitas.



Fonte: Cundy e Cox (2005)

### 2.3. Octanagem de combustíveis

O petróleo possui uma quantidade elevada de *n*-alcanos e a isomerização é uma reação química que consiste em convertê-los em isômeros ramificados. As parafinas altamente ramificadas, cujo número de átomos de carbono varia de seis a oito, podem ser definidas como o melhor tipo de gasolina, partindo da premissa que este tipo de combustível seja uma mistura de isômeros (AKHMEDOV; AL-KHWAITER, 2006).

O cumprimento das necessidades futuras para uma gasolina de alta octanagem tem sido reforçado por um caminho ambiental viável de modo a melhorar a atividade, a seletividade e estabilidade dos catalisadores industriais. Vários grupos licenciados, como UOP, ABB

Lummus Global, Exxon Mobil e Gulf utilizam a reação de isomerização na obtenção de alguns derivados do petróleo. As finalidades da introdução desse mecanismo de reação vão desde a produção de combustíveis para aeronaves até o aumento da octanagem da gasolina automotiva e, conseqüentemente, do seu desempenho (AKHMEDOV; AL-KHWAITER, 2006). Neste contexto e de acordo com a literatura (CĚJKA; CORMA; ZONESERLT, 2010, p. 356), um dos processos de conversão dos *n*-alcanos em isômeros envolve a aplicação de catalisadores bifuncionais.

## 2.4. Catalisadores bifuncionais

Os catalisadores aplicados à isomerização de hidrocarbonetos são denominados catalisadores bifuncionais, pois são constituídos por dois tipos de sítios, ou seja, um sítio metálico, cuja função é a desidrogenação e hidrogenação, e um sítio ácido, responsável pela isomerização ou craqueamento. A compreensão do desempenho do catalisador durante a reação é de extrema importância para os processos nos quais este tipo de material é empregado. De modo geral, a ação de um catalisador depende das condições reacionais, da taxa de reação e da quantidade e força dos sítios ácidos nos quais ocorre a reação (BOND, 2005).

### 2.4.1. Sítios metálicos

Na isomerização do *n*-hexano, os sítios metálicos são responsáveis pelas etapas de desidrogenação e hidrogenação do *n*-alcano e da *iso*-olefina, respectivamente. De acordo com Barcza (2005, p. 9) a reação de hidrogenação é uma reação química na qual um composto é obtido a partir da adição de hidrogênio molecular a uma cadeia carbônica. No caso específico da isomerização do *n*-hexano, a hidrogenação acontece através do sítio metálico do catalisador.

Alguns trabalhos concluíram que sistemas bimetálicos contribuem para uma elevada atividade catalítica. Metais com distribuições eletrônicas diferentes como, por exemplo, combinações Pt-Sn e Pt-Re, podem ter funções distintas no mecanismo reacional devido à diferentes potenciais de redução (BOND, 2005). De acordo com Kotz e Treichel (1999), a facilidade de um metal sofrer redução está diretamente relacionada com seu potencial de redução, ou seja, sua capacidade de receber elétrons. Os potenciais de redução de diversos metais podem ser visualizados no Quadro 2.1.

O sistema Ni-Pt suportado em zeólitas tem apresentado um bom desempenho na isomerização do *n*-hexano (SIMÕES, 1999; JORDÃO, 2001; LIMA *et al.*, 2008 e 2011). A

platina possui grande potencial de redução e, por isto, ela pode promover a redução de um segundo metal em contato direto, como o níquel, através do chamado efeito *spillover* (ROZANOV; KRYLOV, 1997). O conceito do efeito de *spillover* foi introduzido por Boudart e está relacionado ao transporte de átomos (em fase gasosa) por espécies ativas (em fase sólida) formadas durante uma reação (ROZANOV; KRYLOV, 1997). De acordo com alguns estudos, a promoção da redução do Ni ao adicionar Pt detectada por ensaios de RTP com catalisadores de Ni/SiO<sub>2</sub>, pode ser atribuída ao fenômeno *spillover*, no qual o hidrogênio dissociado facilmente pela Pt segue em direção ao Ni ainda não reduzido, facilitando assim a redução deste metal.

**Quadro 2.1** Tabela de potencial de redução de metais em ordem crescente.

Semi-reação	E <sup>0</sup> (V)	Semi-reação	E <sup>0</sup> (V)
Ag <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → Ag	+0,80	2Hg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	+0,92
Ag <sup>2+</sup> + e <sup>-</sup> → Ag <sup>+</sup>	+1,98	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → 2Hg	+0,79
AgCl + e <sup>-</sup> → Ag + Cl <sup>-</sup>	+0,22	I <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> → 2I <sup>-</sup>	+0,54
Al <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> → Al	-1,66	K <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → K	-2,93
Au <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> → Au	+1,40	La <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> → La	-2,52
Ba <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Ba	-2,91	Li <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → Li	-3,05
Bi <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> → Bi	+0,20	Mg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Mg	-2,36
Br <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> → 2Br	+1,09	Mn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Mn	-1,18
Ca <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Ca	-2,87	MnO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Mn <sup>2+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	+1,23
Cd <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Cd	-0,40	MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 8H <sup>+</sup> + 5e <sup>-</sup> → Mn <sup>2+</sup> + 4H <sub>2</sub> O	+1,51
Ce <sup>4+</sup> + e <sup>-</sup> → Ce <sup>3+</sup>	+1,61	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + e <sup>-</sup> → MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+0,56
Cl <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> → 2Cl <sup>-</sup>	+1,36	Na <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → Na	-2,71
Co <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Co	-0,28	Ni <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Ni	-0,23
Co <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> → Co <sup>2+</sup>	+1,81	NO <sup>3-</sup> + 4H <sup>+</sup> + 3e <sup>-</sup> → NO + 2H <sub>2</sub> O	+0,96
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> + 14H <sup>+</sup> + 6e <sup>-</sup> → 2Cr <sup>3+</sup> + 7H <sub>2</sub> O	+1,33	O <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O + 4e <sup>-</sup> → 4OH <sup>-</sup>	+0,40
Cr <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> → Cr	-0,74	O <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup> → 2H <sub>2</sub> O	+1,23
Cr <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> → Cr <sup>2+</sup>	-0,41	Pb <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Pb	-0,13
Cs <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → Cs	-2,92	PbO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Pb <sup>2+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	+1,46
Cu <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → Cu	+0,52	PbO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 2e <sup>-</sup> → PbSO <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O	+1,69
Cu <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Cu	+0,34	PbSO <sub>4</sub> + 2e <sup>-</sup> → Pb + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0,35
Cu <sup>2+</sup> + e <sup>-</sup> → Cu <sup>+</sup>	+0,16	Pt <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Pt	+1,20
F <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> → 2F <sup>-</sup>	+2,87	Ra <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Ra	-2,92
Fe <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Fe	-0,44	Rb <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → Rb	-2,93
Fe <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> → Fe	-0,04	Sn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Sn	-0,14
Fe <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> → Fe <sup>2+</sup>	+0,77	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 4H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	+0,17
Ga <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → Ga	-0,53	Te + 2e <sup>-</sup> → Te <sup>2-</sup>	-0,84
2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub>	0,00	Ti <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Ti	-1,63
2H <sub>2</sub> O + 2e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> O + 2OH <sup>-</sup>	-0,83	Tl <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → Tl	-0,34
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → 2H <sub>2</sub> O	+1,78	Zn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Zn	-0,76

Fonte: Kotz e Treichel (1999)

A primeira evidência do efeito *spillover* foi realizada por Khoobiar (1964) com a reação de redução com o composto WO<sub>3</sub> sob atmosfera de H<sub>2</sub>. O autor verificou que a temperatura de redução para este composto é de aproximadamente 200 °C e que ao final, um óxido de cor azul é formado (W<sub>4</sub>O<sub>11</sub>). No entanto, este mesmo composto na presença de 0,5% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi reduzido em temperatura ambiente. Desta forma, foi possível concluir que a presença da Pt

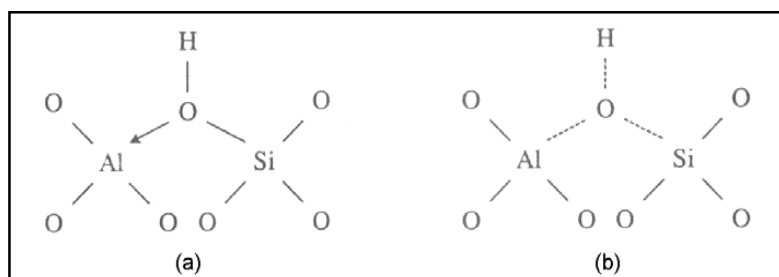
facilitava a adsorção de H<sub>2</sub> e sua dissociação, assim como sua migração através do suporte de catalisador na forma de íons H<sup>+</sup> (ROZANOV; KRYLOV, 1997). De acordo com o trabalho desenvolvido por Rozanov e Krylov (1997), metais como a Pt dentre outros, são considerados iniciadores do fenômeno *spillover* na reação de hidrogenação. A presença de pequenas quantidades desses metais (da ordem de 10<sup>-4</sup>%) em SiO<sub>2</sub> pode induzir uma adsorção apreciável de hidrogênio a 1000°C (o número de átomos de hidrogênio adsorvidos ultrapassa em 100 em relação ao número de átomos do metal). Adicionalmente, é importante mencionar que a distância entre os átomos de metais reduzidos e não reduzidos não deve ser muito longa, de forma que o efeito do fenômeno seja mais pronunciado quando os dois metais estão sobre o mesmo suporte (DIAS, 2005).

Estudos realizados com olefinas para formação de parafinas demonstraram que, a 100 °C, a hidrogenação do pent-1-eno à pentano a partir de catalisadores Pt/SiO<sub>2</sub>, é muito mais rápida inicialmente, seguida por uma queda da taxa de reação. Isto sugere que na primeira etapa da reação, a hidrogenação ocorre pela adsorção do hidrogênio sobre a Pt, e na segunda etapa, o hidrogênio é adsorvido pela SiO<sub>2</sub> (ROZANOV; KRYLOV, 1997).

#### 2.4.2. Sítios ácidos de Brønsted

A acidez de Brønsted é definida para espécie química capaz de doar ou parcialmente transferir prótons, associando aos ânions presentes na superfície de um catalisador (CORMA, 1995, p. 559). Pela teoria de Lewis, um ácido é um composto com capacidade de aceitar um par de elétrons.

Os catalisadores ácidos possuem algumas vantagens, tais como: ampla aplicação, ou seja, podem ser empregados com maior faixa de intervalo de temperatura; maior seletividade e grande potencial ambiental, devido à maior possibilidade de reutilização. Particularmente nas zeólitas, os sítios ácidos de Brønsted correspondem aos sítios doadores de prótons e são representados por um átomo de hidrogênio ligado ao oxigênio formando grupos OH<sup>-</sup> ligados à rede da estrutura, conforme a Figura 2.5.

**Figura 2.5** Sítios ácidos de *Brønsted* em (a) sílica-alumina e (b) em zeólitas.**Fonte:** Guisnet e Ribeiro (2004)

No caso deste trabalho, o principal objetivo de sintetizar uma zeólita Beta com baixa razão Si/Al foi verificar se a diminuição da razão Si/Al favoreceria a força ácida da zeólita e se esta propriedade contribui de maneira positiva na isomerização do *n*-hexano. Especificamente neste caso, a justificativa para estudo está diretamente relacionada à formação do carbocátion na reação de isomerização, etapa esta, assim como a desidrogenação/hidrogenação, limitante na formação de isômeros do *n*-hexano.

## 2.5. Isomerização de hidrocarbonetos utilizando catalisadores bifuncionais

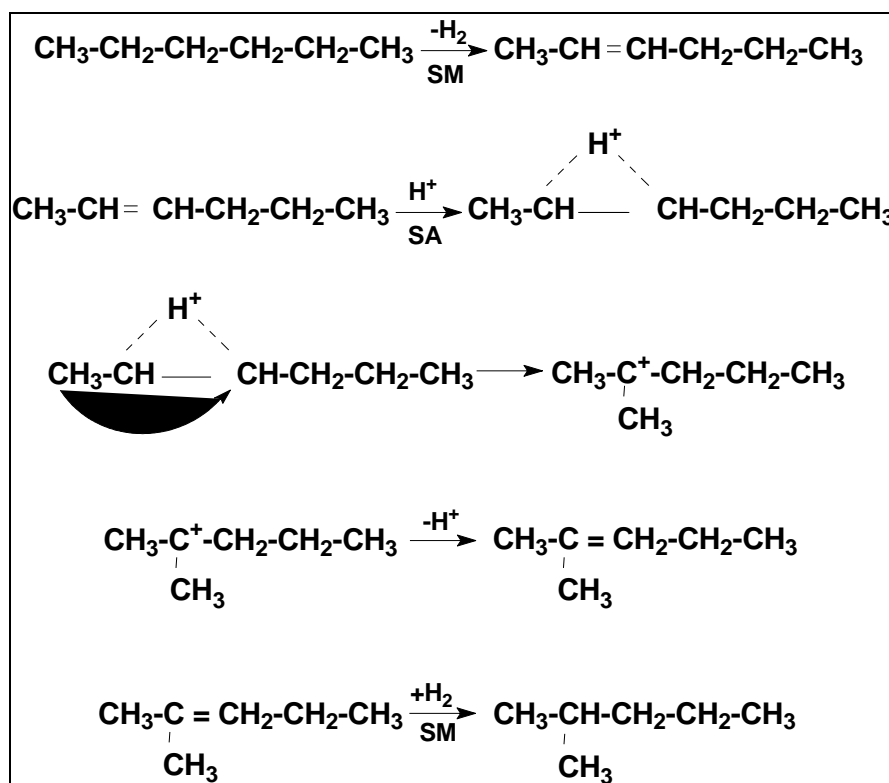
Diante do que foi apresentado anteriormente, é evidente que isomerização de hidrocarbonetos é um mecanismo reacional que depende dos tipos de sítios metálicos e ácidos. Portanto, os catalisadores usados em processos de isomerização de alcanos lineares são tipicamente bifuncionais. A isomerização de olefinas é reversível e o equilíbrio favorece a formação de moléculas mais ramificadas ou mais compactas, tendo também grande importância às etapas de transporte dos intermediários químicos entre os sítios (BARSÍ, 2009; LIMA, 2008) as quais podem ser visualizadas na Figura 2.6.

De modo geral, após as etapas de preparação e ativação dos catalisadores, a isomerização de *n*-alcanos pode ser resumida nas seguintes etapas (BORONAT; VIRUELA; CORMA, 1996, p.207):

- (i) Adsorção do *n*-alcano sobre a superfície metálica do catalisador;
- (ii) Desidrogenação do *n*-alcano pelo sítio metálico e formação de uma *n*-olefina;
- (iii) Ao interagir com o sítio ácido da zeólita, a *n*-olefina forma isômeros insaturados que se rearranjam em isômeros *cis* e *trans*. Estes rearranjos de ligações C-C, sobre ou próximas às ligações insaturadas, é favorecido pelo sítio ácido. Quando a acidez é muito alta, ocorre a adição de prótons à ligação dupla com a formação do íon carbocátion;

- (iv) Em seguida, ocorre a desprotonação e a formação da *iso*-olefina;
- (v) A *iso*-olefina se adsorve no sítio metálico, sofre hidrogenação e forma o *iso*-alcano.

**Figura 2.6** Mecanismo bifuncional da isomerização do *n*-hexano.



\*M (Sítio metálico) e A (Sítio ácido)

Fonte: Lima (2008)

## 2.6. Planejamento experimental aplicado à catálise

Diante do exposto anteriormente, sabe-se que a síntese, preparação e caracterização de catalisadores aplicados à indústria do refino do petróleo são processos que envolvem um número significativo de variáveis, tais como: temperatura de cristalização, tempo de cristalização, temperatura de redução, temperatura de reação, entre outras. Como o número de variáveis é muito grande, a coleta de dados para se validar um modelo pode ser bastante onerosa e requerer muito tempo. Desta forma, é preciso planejar os experimentos sistematicamente com o intuito de obter o máximo de informações possíveis de cada experimento e diminuir a quantidade de análises, o custo de materiais utilizados e o tempo de coleta de dados. A utilização de *softwares* computacionais aliados à Estatística tem facilitado o estudo sistemático destas variáveis, possibilitando uma melhor compreensão do processo de síntese de zeólitas e,

consequentemente, viabilizando a manipulação destas variáveis de forma a otimizar custo, tempo, entre outros parâmetros, sem prejudicar a formação da estrutura desejada. Dentre as metodologias empregadas, faz-se destaque à metodologia de planejamento de experimentos<sup>1</sup>.

As primeiras ideias sobre planejamento de experimentos foi introduzida por Fisher (1935), que descreveu um experimento como sendo uma ligação entre entradas (fatores) e saídas (respostas). Por isto, este tipo de metodologia foi convencionalmente chamado “caixa preta<sup>2</sup>”. Após a evolução computacional a partir da década de 80, a metodologia de planejamento de experimentos vem sendo utilizada em diversos setores industriais, tais como a indústria de alimentos, farmacêutica, química, etc. (FRANCESCHINI; MACCHIETTO, 2008).

Na catálise, a metodologia de planejamento de experimento tem tido grande aceitação, abrangendo diversas aplicações. Øye *et al.* (2000, p. 291) utilizaram um planejamento fatorial  $2^{8-4}$  para estudar a influência de oito variáveis sobre a síntese de materiais porosos. A matriz do planejamento foi desenvolvida com 20 ensaios e as amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX). Com a análise dos resultados foi possível distinguir dois grupos de materiais: porosos e não-porosos. Nele *et al.* (2006, p. 641) utilizaram um planejamento fatorial para estudar o efeito das variáveis e suas possíveis interações nos perfis de redução a temperatura programada (RTP). A taxa de aquecimento e a concentração do agente redutor foram consideradas as variáveis mais importantes, apresentando efeitos contrários e, assim, determinando a resolução e sensibilidade da técnica. Klimova *et al.* (2006, p. 331) prepararam séries de sílicas mesoporosas SBA-15 e fizeram caracterizações por fisissorção de nitrogênio, difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão. As condições de síntese e as propriedades estruturais dos materiais foram avaliadas utilizando um planejamento experimental  $2^3$  manipulando as seguintes variáveis: temperatura do processo de formação do gel, tempo de formação do gel e temperatura do tratamento hidrotérmico do gel formado. A análise estatística revelou que as condições de síntese tiveram uma influência significativa sobre as propriedades texturais e estruturais dos materiais SBA-15. Mashed *et al.* (2003, p. 2712) investigaram a atividade e estabilidade de um catalisador industrial em condições de reforma seca do metano para produção de gás de síntese. A cinética da reação foi estudada em diferentes condições através do emprego de planejamento experimental, abrangendo temperaturas entre 500 e 600 °C. Os parâmetros do modelo foram estimados com sucesso a partir dos dados experimentais.

---

<sup>1</sup> Do inglês *Design of Experiments* (DOE)

<sup>2</sup> Do inglês *black-box experiment design*

Este trabalho aborda dois tipos de planejamentos estatísticos: Planejamento Fatorial Fracionado e Delineamento Composto Central (DCC). Uma explicação detalhada sobre estas duas metodologias pode ser encontrada no Apêndice A.



## CAPÍTULO 3. METODOLOGIA

---

Neste capítulo será feita uma breve descrição das metodologias e dos procedimentos experimentais empregados para o alcance dos objetivos propostos neste trabalho.

### 3.1. Considerações iniciais

Na etapa inicial deste trabalho foi realizado um levantamento bibliográfico (BORADE; CLEARFIELD, 1995; VAUDRY *et al.*, 1997; MAJANO, 2009; MYAMOTO *et al.*, 2000; SIMON-MASSERON *et al.*, 2006; MINTOVA *et al.*, 2006; JON *et al.*, 2006; BRIGDEN; WILLIAMS, 2007) que teve como objetivo identificar na literatura relatos sobre a síntese de zeólita Beta rica em átomos de Al. A partir deste levantamento, algumas informações importantes foram consideradas:

- ✓ A zeólita Beta padrão utilizada neste trabalho foi a zeólita Beta comercial de código CP814N da Zeolyst, cuja razão Si/Al é igual a 9;
- ✓ Baseado em um dos principais objetivos deste trabalho, ou seja, sintetizar uma zeólita Beta com razão Si/Al menor que 9, os primeiros planejamentos estatísticos foram conduzidos com a variável Si/Al igual a, no máximo, 16,5. Este valor foi estipulado após a revisão dos valores reportados na literatura especializada;
- ✓ A título de viabilidade experimental, somente cinco variáveis de síntese foram avaliadas neste trabalho. De acordo como levantamento bibliográfico, estas variáveis foram consideradas as mais importantes para este tipo de síntese. Em um dado planejamento, a variável  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  teve seu valor mantido constante. Todavia, valores diferentes desta variável foram adotados em planejamentos distintos;
- ✓ Por ser considerada uma variável dependente, a basicidade (razão  $\text{OH}/\text{SiO}_2$ ) não foi avaliada nos planejamentos experimentais conduzidos neste trabalho;

- ✓ Com a finalidade de evitar erros sistemáticos, os reagentes utilizados, a forma de manipulação das amostras e as condições operacionais dos equipamentos foram padronizadas em todos os procedimentos experimentais;
- ✓ Os experimentos foram realizados em sequência aleatória, de acordo com a metodologia estatística adotada.

### 3.2. Planejamentos experimentais

No Quadro 3.1 estão expostas as variáveis de síntese avaliadas nos primeiros planejamentos experimentais e suas respectivas notações estatísticas. Os valores experimentais utilizados em cada planejamento estatístico serão abordados no Capítulo 4.

**Quadro 3.1** Variáveis de síntese avaliadas nos primeiros planejamentos experimentais.

Variáveis de síntese	Codificação estatística	Codificação experimental
Temperatura (°C)	X <sub>1</sub>	x <sub>1</sub>
Tempo (h)	X <sub>2</sub>	x <sub>2</sub>
TEAOH/SiO <sub>2</sub> (adimensional)	X <sub>3</sub>	x <sub>3</sub>
Si/Al (adimensional)	X <sub>4</sub>	x <sub>4</sub>
H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub> (adimensional)	X <sub>5</sub>	x <sub>5</sub>

#### 3.2.1. Planejamento Fatorial Fracionado

Como mencionada ao final do capítulo anterior um dos planejamentos empregados na avaliação das variáveis da síntese da zeólita Beta rica em alumínio foi o planejamento estatístico do tipo fracionado. De acordo com Teófilo e Ferreira (2006, p. 339), o número de ensaios realizados no planejamento de experimentos deve considerar a possibilidade de estimar o erro experimental, a praticidade e a viabilidade econômica.

No estudo de triagem, os efeitos principais e as interações de segunda ordem das variáveis podem ser obtidos normalmente através dos planejamentos fatoriais, os quais podem ser classificados em completos ou fracionados. Neste trabalho um planejamento experimental do tipo fracionado  $2^{5-1}$  (resolução V) com 16 ensaios e três réplicas no ponto central foi adotado inicialmente para avaliar a importância e a influência das principais variáveis da síntese da zeólita Beta. As principais propriedades e características deste planejamento podem ser visualizadas no Apêndice A.

### 3.2.2. Delineamento Composto Central

Outro tipo de planejamento estatístico utilizado neste trabalho foi o Delineamento Composto Central (DCC). Este tipo de planejamento experimental é aplicado quando se deseja obter um modelo estatístico representativo de um sistema baseado em resultados obtidos experimentalmente (TEÓFILO; FERREIRA, 2006; MONTGOMERY, 1984; FRANCESCHINI; MACCHIETTO, 2008). Neste trabalho foi empregado um DCC com 24 ensaios e 3 réplicas no ponto central com o intuito de ser obter um modelo estatístico que represente a formação da zeólita Beta a partir dos valores de quatro variáveis de síntese selecionadas após a execução do planejamento fracionado. As principais propriedades e características deste planejamento podem ser visualizadas no Apêndice A.

### 3.3. Síntese hidrotérmica: materiais e reagentes

Todas as amostras referentes aos ensaios dos planejamentos estatísticos foram sintetizadas seguindo o procedimento experimental da síntese hidrotérmica. Inicialmente os reagentes químicos (Quadro 3.2) foram pesados em uma balança analítica de acordo com a composição química do gel de síntese pré-estabelecida pelo planejamento estatístico para cada ensaio. Os mesmos reagentes foram misturados em um béquer durante 20 minutos. Em seguida a amostra foi inserida em uma autoclave de aço inox revestida internamente por teflon. Posteriormente, a autoclave foi colocada em estufa (Nova Ética 400/1ND). Após permanência dentro da estufa pelo tempo e temperatura pré-definidos pelo planejamento estatístico, a amostra foi lavada com água deionizada e centrifugada várias vezes (Ciclo CI 6038 *Revan*) com rotação de 5.000 rpm durante 5 minutos. Após a etapa de lavagem, a amostra foi seca em estufa a 80 °C (FANEM 315 SE) durante 24 horas. A amostra seca foi transferida e vedada em frasco de penicilina à temperatura ambiente.

**Quadro 3.2** Reagentes utilizados na síntese hidrotérmica.

Reagentes	Composição	Comercialização*
Aluminato de sódio	41% Na <sub>2</sub> O, 54% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 5% H <sub>2</sub> O	Riedel-de Haën
Aerosil (fonte de sílica)	100% SiO <sub>2</sub>	Aerosil S-80
TEAOH (Hidróxido de tetraetilamônio)	40% TEOH, 60% H <sub>2</sub> O	Sigma/Aldrich

\*Nome das empresas que comercializam os reagentes

### 3.4. Definição da variável resposta

Como já discutido anteriormente a metodologia de planejamento de experimento é empregada com o intuito de avaliar os efeitos e a influência das variáveis em um determinado sistema. Este procedimento estatístico somente torna-se possível se considerarmos esta influência sob uma variável dependente denominada variável resposta ( $y_i$ ). Do ponto de vista experimental, esta variável pode ser escolhida considerando os objetivos e a experiência do pesquisador, desde que sejam mantidas certa coerência e lógica estatística. Desta maneira a determinação da variável resposta foi definida em duas partes, uma vez que algumas informações e dificuldades foram observadas durante o desenvolvimento e execução experimental dos planejamentos estatísticos. Os cálculos utilizados para a quantificação de  $y_i$  são demonstrados nas próximas seções.

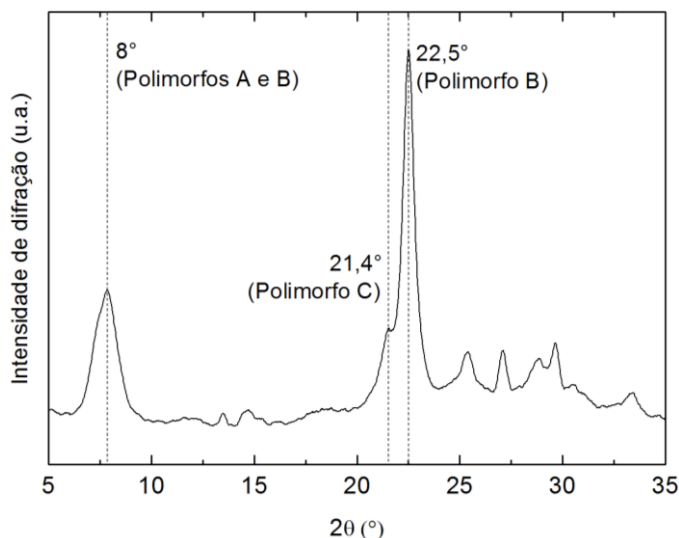
#### 3.4.1. Variável resposta: intensidade de difração relativa ( $I_{DR}$ )

Na primeira parte deste trabalho, na qual foi empregado o planejamento fracionado  $2^v$ <sup>5-1</sup>, a variável resposta foi definida como intensidade de difração relativa ( $I_{DR}$ ), cujo valor é calculado pela Equação 3.1.

$$I_{DR_i} (\%) = \left( \frac{I_{p_i}}{I_{p_{iref}}} \right) \times 100 \quad (3.1)$$

Na equação acima,  $I_{DR_i}$  é a Intensidade de Difração Relativa do ensaio  $i$  do planejamento estatístico;  $I_{p_i}$  é a intensidade de difração do principal pico característico da fase BEA do ensaio  $i$ , compreendido entre 23 a 25° (Figura 3.1);  $I_{p_{iref}}$  é a intensidade de difração deste mesmo pico na amostra de referência. A amostra de referência foi considerada a amostra na qual a fase BEA foi identificada e que, dentre todas as amostras do planejamento, demonstrou a maior intensidade para o pico compreendido entre 23 a 25°.

De acordo com a Figura 3.1, a estrutura BEA possui dois picos característicos localizados nas posições de 8 e 22,5°. O pico em 22,5° é atribuído à formação do polimorfo B (Figura 2.2), ao passo que o pico em 8° é uma contribuição de ambos os polimorfos A e B. Alguns padrões de difração de raios X também apresentam um pico satélite em torno de 21,4°, atribuído à formação do polimorfo C (TREACY; NEWSAM, 1988).

**Figura 3.1** Difratoograma da estrutura BEA na zeólita Beta comercial da Zeolyst (código CP814N).

### 3.4.2. Variável resposta: rendimento em Beta ( $R_{ZBeta}$ )

Na segunda parte deste trabalho, na qual foi empregado o planejamento DCC com 27 ensaios, a determinação da variável resposta foi baseada tanto na caracterização por difração de raios X (Equação 3.1) como também no rendimento em Beta das amostras sintetizadas. O rendimento em Beta do ensaio  $i$  ( $R_{ZBeta_i}$ ) é definido como o produto entre o rendimento bruto ( $R_{B_i}$ ) e a intensidade de difração relativa ( $I_{DR_i}$ ) dividido por cem (Equação 3.2).

$$R_{ZBeta_i} = \frac{(R_{B_i} \times I_{DR_i})}{100} \quad (3.2)$$

O rendimento bruto do ensaio  $i$  é definido como a razão entre a massa seca (pó) obtida após a síntese hidrotérmica ( $m_s$ ) e a massa do gel de síntese ( $m_g$ ) do mesmo ensaio multiplicado por cem (Equação 3.3).

$$R_{B_i} (\%) = \left( \frac{m_s}{m_g} \right) \times 100 \quad (3.3)$$

### 3.5. Análise estatística dos efeitos das variáveis (teste $t$ -Student)

Para a determinação da importância e da influência das variáveis de síntese na formação da estrutura BEA, os seguintes procedimentos estatísticos foram adotados:

- A) O Quadro 3.3 mostra a estrutura geral de uma matriz de planejamento estatístico. Neste quadro, a coluna de cada variável  $x_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) foi multiplicada pela coluna da variável resposta  $y_i$ , linha por linha, referente a cada ensaio  $i$ .

**Quadro 3.3** Estrutura geral de uma matriz de planejamento estatístico.

Nº Ensaio	$x_i$	...	$C_{hen}$	$y_i$	...	$y_n$
1	-1	...	-1	$y_{i1}$	...	$y_{n1}$
2	1	...	-1	$y_{i2}$	...	$y_{n2}$
:	:	...	:	:	...	:
$N$	1	...	1	$y_{iN}$	...	$y_{nN}$

$N$  é o número total de ensaios.

$x_i$  corresponde à variável da síntese ( $i = 1, 2, \dots, n$ ).

$y_i$  corresponde ao valor da variável resposta para cada ensaio do planejamento.

- B) Em seguida os valores obtidos para cada coluna referente a cada ensaio  $i$  são somados e divididos pela metade do número de ensaios do planejamento estatístico, de acordo com a Equação 3.4.

$$e_i = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i}{n/2} \quad (3.4)$$

Na equação acima,  $e_i$  se refere ao efeito da variável  $x_i$  sobre a variável resposta  $y_i$  e  $n$  corresponde ao número total de ensaios do planejamento estatístico.

Posteriormente a análise de significância estatística de cada efeito foi realizada de acordo com a estatística de teste *t-Student*, e os seguintes procedimentos foram adotados:

- i) Primeiramente, o cálculo da variância foi efetuado a partir das réplicas obtidas no ponto central de acordo com a Equação 3.5.

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_i)^2}{n-1} \quad (3.5)$$

Na equação acima,  $s^2$  se refere à variância calculada a partir das réplicas do ponto central;  $y_i$  se refere ao valor da variável resposta na réplica  $i$  do ponto central;  $\bar{y}_i$  se refere à média dos valores da variável resposta obtidas

experimentalmente através das réplicas realizadas no ponto central;  $n$  corresponde ao número total de réplicas realizadas no ponto central.

- ii) De acordo com Montgomery (1984, p. 278) se considerarmos  $n$  réplicas em cada planejamento estatístico  $2^k$ , tem-se que  $s_i^2$  é uma estimativa da variância na  $i$ -ésima réplica. As estimativas das  $2^k$  variâncias podem ser combinadas de modo a fornecer uma estimativa global segundo a Equação 3.6.

$$\hat{\sigma}^2 = \sum_{i=1}^{2^k} \frac{1}{2^k} \times \sum_{j=1}^n \frac{(y_{ij} - \bar{y}_{ij})^2}{n-1}$$

$$\hat{\sigma}^2 = \frac{1}{2^k} \times s_i^2 \quad (3.6)$$

$\hat{\sigma}^2$  é uma estimativa da variância global;  $k$  se refere ao número de variáveis avaliadas pelo planejamento estatístico. Assim, a estimativa de cada efeito pode ser obtida através da Equação 3.7.

$$V(ef.) = V \left[ \frac{Cont.}{n2^{k-1}} \right] \quad (3.7)$$

$V(ef.)$  é uma estimativa da variância do efeito de cada variável.  $V(Cont.)$  corresponde à variância de cada contraste (+1 e -1) e pode ser calculada considerando que cada contraste é uma combinação linear dos  $2^k$  tratamentos totais, sendo que cada total consiste de  $n$  observações (Equação 3.8).

$$V(Cont.) = n2^k \sigma^2 \quad (3.8)$$

Retornando a Equação 3.7, tem-se:

$$V(ef.) = \frac{1}{(n2^{k-1})^2} n2^k \hat{\sigma}^2 = \frac{1}{n2^{k-2}} \hat{\sigma}^2 \quad (3.9)$$

Sendo o erro-padrão de cada efeito dado pela Equação 3.10.

$$ep_i(ef.) = \sqrt{V(ef.)} \quad (3.10)$$

- C) Finalmente, o valor de  $t_{cal}$  para cada efeito correspondente a cada variável do planejamento é calculado a partir da Equação 3.11 e, posteriormente, comparado com o valor de  $t_{\alpha}$  dado pela tabela de distribuição de probabilidades *t-Student* (Anexo 1).

$$t_{cal} = \left| \frac{e_i}{ep_i(ef.)} \right| \quad (3.11)$$

Quando comprado ao valor de  $t_{\alpha}$ , o valor de  $t_{cal}$  deve ser baseado no nível de significância estatística do teste de modo que, se  $t_{cal} \geq t_{\alpha}$ , o efeito da variável tem significado estatístico, ou seja, a variável influencia estatisticamente a variável resposta. Caso contrário, se  $t_{cal} < t_{\alpha}$ , então este efeito não possui significado estatístico. Particularmente neste trabalho, o nível de significância adotado para todos os planejamentos estatísticos foi de 5%, ou seja,  $\alpha = 0,05$ . É importante mencionar que o fato de um efeito não apresentar significado estatístico não implica que este será excluído no próximo planejamento. Em alguns casos, dependendo dos resultados obtidos, o valor da variável que não foi significante pode ser reduzido ao nível inferior dentro do limite experimental analisado.

### 3.6. Desenvolvimento e avaliação do modelo estatístico

A modelagem estatística foi realizada considerando os resultados obtidos a partir do planejamento DCC e a variável resposta determinada a partir da Equação 3.3. A escolha do modelo estatístico foi baseada na análise de significância estatística de regressão de acordo com a análise de variância. Uma estrutura geral deste tipo de análise bem como seus principais cálculos pode ser visualizada no Quadro 3.4.

De acordo com Box e Hunter (1978, p. 356) a análise de variância é um procedimento simples e usual de avaliação de um modelo e é baseado na observação dos desvios dos pontos experimentais em relação à média global. Em um modelo bem ajustado essa diferença necessariamente deveria ser pequena, ou seja, os resultados previstos pelo modelo estão em concordância com os pontos experimentais. Assim, esta comparação pode ser quantificada a partir da Equação 3.12.

$$\sum (y_i - \bar{y})^2 = \sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2 + \sum (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (3.12)$$



Na Equação 3.12,  $y_i$  é o valor experimental,  $\bar{y}$  é a média dos pontos experimentais e  $\hat{y}_i$  é o valor previsto pelo modelo estatístico.

**Quadro 3.4** Estrutura geral da análise de variância.

Fator de variação	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	$F_{cal}$	$F_\alpha$
Regressão	$SQ_R$	$\beta - 1$	$MQ_R$	$MQ_R/MQ_r$	$(gl_R; gl_r)$
Resíduo	$SQ_r$	$n_T - \beta$	$MQ_r$		
Falta de ajuste	$SQ_{Faj}$	$n - \beta$	$MQ_{Faj}$	$MQ_{Faj}/MQ_{Ep}$	$(gl_R; gl_r)$
Erro puro	$SQ_{Ep}$	$gl_r - gl_{Faj}$	$MQ_{Ep}$		
Total	$SQ_T$	$n_T - 1$	$MQ_T$		
$R^2$	$(SQ_R/SQ_T)$	$AIC$	$n \ln(SQ_r) + 2\beta$		

$\beta$  é o número de parâmetros do modelo

$n_T$  é o número total de ensaios do planejamento estatístico incluindo as réplicas do ponto central

$n$  é o número de ensaios do planejamento estatístico sem as réplicas do ponto central

$gl_r$  é o grau de liberdade correspondente ao resíduo do modelo

$gl_{Faj}$  é o grau de liberdade correspondente à falta de ajuste do modelo

$AIC$  é o critério de Akaike (ver Equação 3.19)

Em uma abordagem mais específica, os somatórios da Equação 3.12 são denominados somas quadráticas e podem ser reescritos de acordo com a Equação 3.13.

$$SQ_T = SQ_R + SQ_r \quad (3.13)$$

$SQ_T$  se refere à soma quadrática total,  $SQ_R$  é a soma quadrática da equação de regressão e  $SQ_r$  é a soma quadrática dos resíduos. Na avaliação mais apurada da análise de variância além dos cálculos anteriores a soma quadrática do erro puro e da falta de ajuste do modelo estatístico em relação aos dados experimentais também pode ser calculada através das Equações de 3.14 a 3.17.

$$SQ_R = \sum (\hat{y}_i - \bar{y}_T)^2 \quad (3.14)$$

$$SQ_r = \sum (\hat{y}_i - y_i)^2 \quad (3.15)$$

$$SQ_{Faj} = \sum (\hat{y}_i - \bar{y}_{IPC})^2 \quad (3.16)$$

$$SQ_{Ep} = \sum (y_{IPC} - \bar{y}_{IPC})^2 \quad (3.17)$$

Nas equações acima,  $y_i$  é o valor da variável resposta do  $i$ -ésimo ensaio do planejamento estatístico,  $\bar{y}_T$  é a média de todos os valores das variáveis resposta observadas nos ensaios do planejamento, incluindo as réplicas no ponto central,  $\hat{y}_i$  corresponde ao valor estimado pelo modelo da variável resposta do  $i$ -ésimo ensaio,  $y_{iPC}$  é o valor correspondente a cada réplica no ponto central e  $\bar{y}_{iPC}$  é a média dos valores das réplicas.

Conforme o Quadro 3.4, os valores das médias quadráticas são obtidos dividindo as somas quadráticas ( $SQ$ ) pelos seus respectivos graus de liberdade, e utilizados posteriormente no cálculo do valor de  $F$  segundo a estatística de teste *Fisher* ou Teste  $F$ . Desta maneira, a significância do modelo estatístico é determinada a partir da comparação entre os valores de  $F_{cal}$  e  $F_\alpha$  (ver a tabela de distribuição de probabilidade de *Fischer* no Anexo 2) considerando um nível de significância de 5%. Sendo assim, se  $F_{cal} \geq F_\alpha$ , então o modelo proposto tem significado estatístico.

De modo geral, um dos critérios comumente utilizados nas engenharias para verificar a representatividade de um modelo é baseado no coeficiente de determinação ( $R^2$ ), representado pela razão  $SQ_R/SQ_T$ , de modo que quanto maior for o valor de  $R^2$ , mais representativo o modelo seria. Entretanto, o valor de  $R^2$  é uma grandeza que pode ser aumentada com a adição de termos polinomiais, de modo a subestimar ou superestimar os dados experimentais. Diante deste contexto, para verificar a adequação de um modelo, a Estatística faz uso da análise dos resíduos padronizados. De acordo com este procedimento, os resíduos podem ser normalizados de acordo com a Equação 3.18, sugerindo que seus novos valores obrigatoriamente devem estar distribuídos ao longo do eixo  $y$  no intervalo de -2 a +2 (MONTEGOMERY; RUNGER, 1999).

$$d_i = \frac{r_i}{\sigma} \quad (3.18)$$

Na equação acima,  $r_i$  corresponde ao resíduo referente ao ensaio  $i$  do DCC,  $\sigma$  corresponde ao erro padrão obtido através dos dados experimentais e  $d_i$  corresponde ao resíduo normalizado do ensaio  $i$ .

Outro tipo de abordagem estatística comumente utilizada para avaliar o ajuste de um modelo obtido através de dados experimentais é o critério de Akaike (AKAIKE, 1974). Nesta abordagem, são considerados não somente a variância do erro como também o tamanho da amostra e os valores estimados dos parâmetros. A Equação 3.19 descreve o cálculo utilizado para a determinação do critério de Akaike, de forma que quanto menor o valor obtido para este critério, mais ajustado estará o modelo estatístico.

$$AIC = n \ln(SQ_r) + 2\beta \quad (3.19)$$

Na Equação 3.19,  $AIC$  é o valor do critério de *Akaike*,  $n$  se refere ao número de observações utilizadas para obter o modelo,  $SQ_r$  é a soma dos resíduos ao quadrado do modelo e  $\beta$  se refere ao número de parâmetros do modelo.

### 3.7. Estudo de calcinação da zeólita Beta rica em alumínio

Após a determinação das condições ótimas de síntese da zeólita rica em alumínio pelo planejamento estatístico, algumas amostras foram submetidas a um estudo das condições de calcinação. Amostras com valores de Si/Al igual a 5,0 e 7,5 foram submetidas às condições experimentais descritas na Tabela 3.1, escolhidas a partir de trabalhos reportados na literatura (BORADE; CLEARFIELD, 1995; VAUDRY *et al.*, 1997; MAJANO, 2009).

**Tabela 3.1** Condições experimentais\* da etapa de calcinação das amostras sintetizadas.

Nº Ensaio	Si/Al	Temperatura (°C)	Tempo (h)
1	5,0	450	5
2	7,5	450	5
3	5,0	550	5
4	7,5	550	5
5	5,0	450	15
6	7,5	450	15
7	5,0	550	15
8	7,5	550	15
9	5,0	500	10
10	7,5	500	10

\*Gás de arraste: ar comprimido. Taxa de aquecimento: 10 °C min<sup>-1</sup>.

Após as calcinações, a perda de cristalinidade de cada amostra foi calculada de acordo com a Equação 3.20.

$$y_{CPI} = \frac{(I_{p_{si}} - I_{p_{ci}})}{I_{p_{si}}} \times 100 \quad (3.20)$$

Na Equação 3.20,  $y_{CPI}$  é a perda de cristalinidade da amostra  $i$  após a etapa de calcinação,  $I_{p_{si}}$  é a intensidade do pico característico da fase BEA da amostra  $i$  não calcinada e  $I_{p_{ci}}$  a intensidade deste mesmo pico da amostra  $i$  calcinada.

## 3.8. Caracterização das zeólitas sintetizadas

### 3.8.1. Difração de raios X

As amostras foram caracterizadas por difração de raios X utilizando um difratômetro Siemens D5005 com radiação  $K\alpha$  do cobre ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ) com filtro de níquel. As amostras foram colocadas sobre um suporte, e este foi posicionado no difratômetro. O ângulo  $2\theta$  foi varrido de 5 a  $45^\circ$  com velocidade de varredura de  $0,5^\circ \text{ min}^{-1}$ .

### 3.8.2. Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) da UFSCar utilizando um equipamento TGA modelo 2050. O sistema cadinho/amostra foi aquecido de 25 a  $550^\circ\text{C}$  com taxa de  $10 \text{ K min}^{-1}$  sob vazão de ar sintético. A perda de massa foi monitorada pelo analisador térmico durante o aquecimento.

### 3.8.3. Análise química elementar

Análises de espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES<sup>3</sup>) foram realizadas na Central de Análise Química e Instrumental (CAQI) do Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP) utilizando um equipamento Perkin Elmer/Optima 3000DV, cujos gráficos de calibração podem ser visualizados no Apêndice B.

As análises foram realizadas para determinar e comprovar as quantidades de alumínio e sódio presentes nas amostras. As amostras foram preparadas de acordo com a metodologia proposta por Fernandez (2003, p. 35). Aproximadamente 100 mg de zeólita foi pesada e colocada em um cadinho de teflon com posterior adição de 1 mL de ácido fluorídrico para evitar perda de Al através da formação de  $\text{AlF}_3$ . Sucessivamente, cinco gotas de ácido sulfúrico foram adicionadas no cadinho que foi colocado em banho de areia em temperatura de  $150^\circ\text{C}$  durante 24 h para exaurir o silício presente na amostra. Finalmente, a amostra foi diluída em solução de ácido nítrico (1 vol.%). As proporções molares dos elementos foram determinadas a partir dos cálculos demonstrados no Apêndice B.

---

<sup>3</sup> Do inglês *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy*

### 3.9. Preparação dos catalisadores bifuncionais

Diferentes zeólitas foram utilizadas como suportes de catalisadores bifuncionais na tentativa de comparar o desempenho dos mesmos na reação de isomerização do *n*-hexano. As principais características desses catalisadores podem ser visualizadas no Quadro 3.5.

**Quadro 3.5** Características dos catalisadores bifuncionais.

Suporte	Origem do suporte	Si/Al	Forma nominal do cátion	Pt-Ni (%)	Teor metálico total ( $\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$ )
Zeólita Beta CP 814-C	<i>Zeolyst</i>	9,0	Amônio	50-50	130
					180
					230
Zeólita USY EZ-190P	<i>Engelhard</i>	3,0	Hidrogênio	50-50	130
					180
					230
Al-Beta sintetizada	<i>LabCat</i>	7,5	Amônio	50-50	130
					180
					230

#### 3.9.1. Troca amoniacal

A etapa de troca iônica das zeólitas com a solução de cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) teve como objetivo o favorecimento das propriedades ácidas das mesmas. De acordo com os estudos realizados por Simões (1999), se a troca iônica com a solução dos metais for realizada diretamente com a zeólita na sua forma protônica, a eficiência de troca é baixa devido à redução do valor do pH reacional. Fazendo-se a troca dos prótons com os cátions amônio, a eficiência de troca dos cátions metálicos com a zeólita é aumentada. Apesar das zeólitas  $\text{NH}_4$ - Beta CP 814-C (Si/Al = 9,0) e  $\text{NH}_4$ - Al-Beta (Si/Al = 7,5) estarem na forma amoniacal, estas foram submetidas ao processo de troca iônica com solução de cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). Esse procedimento foi realizado para garantir que toda a zeólita esteja na sua forma amoniacal, pois é possível a presença de eventuais prótons, devido à troca incompleta no material e/ou cátions  $\text{Al}^{+3}$  extra reticulares, formados durante a calcinação da zeólita recém-sintetizada (que podem conter cátions orgânicos).

Para se realizar a troca amoniacal, foram utilizadas as condições experimentais apresentadas no Quadro 3.6. Inicialmente, uma solução de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $1\text{mol L}^{-1}$ ) foi preparada e deixada sob agitação durante 4 horas com monitoramento constante do pH. Em seguida a massa

de zeólita foi pesada e colocada em um Becker mantendo uma proporção de, aproximadamente, 14 mL de solução de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  por grama de zeólita. Esta etapa foi realizada com monitoramento do pH. Posteriormente o sistema foi deixado sob agitação constante durante 24 horas à temperatura ambiente. Após o tempo de agitação, o pH do sistema foi novamente monitorado e o primeiro filtrado foi retirado para a quantificação do alumínio lixiviado via análise química elementar (ICP). Posteriormente, a amostra foi lavada com água deionizada e filtrada com um filtro de Büchner para remoção completa dos íons  $\text{Cl}^-$ . Neste procedimento, algumas gotas de nitrato de prata ( $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ) são adicionadas ao filtrado. Se o filtrado se tornar turvo é porque ocorreu a precipitação de cloreto de prata ( $\text{AgCl}_2$ ), o que indica que o filtrado ainda contém íons  $\text{Cl}^-$ . Lavagens sucessivas são então realizadas para certificar que a amostra está livre de íons  $\text{Cl}^-$ . Após a lavagem, a amostra foi seca em estufa à temperatura de  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 horas.

**Quadro 3.6** Condições experimentais da etapa de troca amoniacal.

Concentração da Solução de $\text{NH}_4\text{Cl}$	$1 \text{ mol L}^{-1}$
$\text{NH}_4\text{Cl}$ (Chemco)	79,4 g
Massa de zeólita	3 g
Volume da solução de $\text{NH}_4\text{Cl}$	1000 mL
pH da solução de $\text{NH}_4\text{Cl}$	4,9
Temperatura	$\sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$

### 3.9.2. Troca metálica competitiva

A platina e o níquel foram incorporados às zeólitas via troca metálica utilizando precursores amin-metálicos. Para a realização deste procedimento, soluções dos complexos amin-metálicos  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  (cloreto de tetramin platina) e  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$  (cloreto de hexamin níquel) foram previamente preparados de acordo com a metodologia sugerida por JORDÃO (2001, p. 50). As principais características dos catalisadores bifuncionais podem ser visualizadas na Tabela 3.2.

Como pode ser visualizado nesta tabela, a proporção metálica entre Pt-Ni (50%-50%) foi mantida a mesma para todos os catalisadores. Este procedimento foi adotado com o objetivo de avaliar apenas a influência da razão Si/Al durante a reação catalítica. Para cada suporte foram efetuadas três trocas competitivas variando o teor metálico total de acordo com a Tabela 3.2, o qual foi estabelecido segundo o procedimento adotado por Yoshioka (2003, p. 36). Previamente à realização desta etapa, soluções estoques de cada metal com concentração de  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  foram preparadas considerando as seguintes relações:  $\text{NH}_4^+/\text{Pt}^{2+} = 10$  para a platina e

$\text{NH}_4^+/\text{Ni}^{2+} = 20$  para o níquel. Simões (1999) apresentou um estudo sobre a eficiência de troca do níquel com diferentes razões  $\text{NH}_4^+/\text{Ni}^{2+}$  na zeólita  $\text{NH}_4\text{Y}$ . O autor utilizou razões de 20 e 50 e observou que a razão mais indicada é a primeira, em virtude do elevado número de cátions amônio presentes na solução para a segunda. Para a platina, foi observado que uma razão molar  $\text{NH}_4^+/\text{Pt}^{2+}$  igual a 10 foi adequada para uma eficiência de troca acima de 99%.

**Tabela 3.2** Características dos catalisadores bimetálicos\*.

Suporte	Pt-Ni (%)	Teor metálico total ( $\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$ )	Pt-Ni ( $\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$ )	Pt-Ni (% massa)
NH <sub>4</sub> -zeólita	50-50	130	65 - 65	1,27 - 0,38
		180	90 - 90	1,75 - 0,53
		230	115 - 115	2,24 - 0,67

\*Valores calculados considerando 50 mg de catalisador utilizados na reação.

Dando continuidade, a quantidade de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  desejada foi pesada e dissolvida em água deionizada. O complexo amin-metálico do metal desejado também foi pesado e dissolvido em água deionizada. A solução de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) foi adicionada à solução metálica até completar um balão volumétrico de 250 mL.

A quantidade de massa de zeólita calculada para realizar a troca metálica foi pesada e dispersa em água deionizada dentro de Becker e colocada sob agitação constante. Especificamente no caso da solução estoque do níquel, gotas de uma solução concentrada ( $2,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) de hidróxido de amônio foi adicionada à amostra com o objetivo de manter o pH em torno de 10. De acordo com Lima (2008, p. 32), esta faixa de pH favorece a eficiência de troca metálica do níquel.

Em seguida, o sistema foi mantido sob agitação durante 5 horas e posteriormente filtrado a vácuo. O primeiro filtrado foi analisado via análise química elementar (ICP) para verificar a eficiência de troca metálica. Finalmente, a amostra foi seca em estufa a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 horas.

Os cálculos desta seção são descritos detalhadamente no Apêndice B.

### 3.10. Ativação dos catalisadores bifuncionais

O processo de ativação de catalisadores consistiu de duas etapas: calcinação e redução. Na etapa de calcinação espera-se que ocorra a remoção de água e amônia da zeólita amoniacal, deixando prótons  $\text{H}^+$  compensando a estrutura de modo a torná-la ácida. De acordo com Jordão (2001), também se espera que ocorra a decomposição dos complexos amin  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  e  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , deixando cátions  $\text{Pt}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  compensando cargas na estrutura da zeólita. A

calcinação foi realizada da seguinte maneira: os precursores foram inseridos em um reator de vidro borossilicato e aquecidos até 200 °C (10 °C min<sup>-1</sup>) sob fluxo de 100 mL min<sup>-1</sup> g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> de N<sub>2</sub> durante 60 minutos. Em seguida, o fluxo de N<sub>2</sub> foi trocado por 100 mL min<sup>-1</sup> g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> de ar sintético e o reator foi aquecido até 500 °C (2°C min<sup>-1</sup>) durante 120 minutos.

Na redução, os cátions metálicos Pt<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup> são reduzidos a íons Pt<sup>0</sup> e Ni<sup>0</sup>, responsáveis pela desidrogenação do *n*-alcano e posterior hidrogenação da *iso*-olefina durante a isomerização de hidrocarbonetos (SIMÕES, 1999; JORDÃO, 2001; BARSÍ, 2005; BARSÍ, 2009; YOSHIOKA, 2003; LIMA, 2008; YOSHIOKA, 2008). No procedimento de redução deste trabalho, 50 mg de amostra de catalisador bimetálico foram inseridos em um reator de quartzo e aquecidos a 400 °C sob vazão de 50 mL min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub> com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, permanecendo nesta temperatura por 120 minutos.

### 3.11. Caracterização dos suportes e dos catalisadores bifuncionais

Durante a etapa de preparação dos catalisadores bifuncionais (subitem 3.9), uma sequência de técnicas de caracterização foi empregada com o objetivo de comprovar e/ou obter maiores informações a respeito dos mesmos.

#### 3.11.1. Análise química elementar

Após a etapa de troca iônica amoniacal (subitem 3.9.1), todos os suportes foram lavados e filtrados de acordo com o procedimento estabelecido no mesmo subitem. Após a troca, 50 ml do filtrado foi guardado e analisado por ICP-AES (subitem 3.8.3), com o intuito de se obter o teor de alumínio presente no filtrado. O mesmo procedimento foi adotado na etapa da troca metálica competitiva (subitem 3.9.2) para quantificação dos elementos Pt e Ni presentes no filtrado. A eficiência da troca metálica foi determinada a partir da Equação 3.21.

$$Ef_{TMC} (\%) = \left[ \frac{(tm_s - tm_f)}{tm_s} \right] \times 100 \quad (3.21)$$

Na Equação 3.21,  $Ef_{TMC}$  é a eficiência da troca iônica competitiva,  $tm_s$  é o teor metálico presente na solução (mg L<sup>-1</sup>) e  $tm_f$  é o teor metálico presente no filtrado (mg L<sup>-1</sup>).



### 3.11.2. Difração de raios X

Os catalisadores bifuncionais foram caracterizados por difração de raios X com o objetivo de identificar se houve ou não perda de cristalinidade da fase BEA e/ou USY após o processo de calcinação. Todas as amostras foram caracterizadas utilizando as condições operacionais mencionadas no subitem 3.8.1.

### 3.11.3. Microscopia eletrônica de varredura com EDS

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS<sup>4</sup>) foi utilizada com o objetivo de obter informações sobre a morfologia e sobre a razão Si/Al presentes nos catalisadores bifuncionais. A Tabela 3.3 mostra as principais características dos catalisadores submetidos a esta análise.

**Tabela 3.3** Características dos catalisadores submetidos à análise de MEV-EDS.

Suporte	Si/Al	Pt-Ni (%)	Teor metálico total ( $\mu\text{mol/g}_{\text{cat.}}$ )*	Pt-Ni (% massa)
H-Beta	9,0			
H-Al-Beta	7,5	50-50	130	1,27 - 0,38
H-USY	3,0			

\*A escolha do teor de metal total foi baseado nas informações obtidas através dos primeiros testes catalíticos realizados com a zeólita H-Al-Beta e de acordo com resultados mostrados em trabalhos anteriores desenvolvidos no Laboratório de Catálise da UFSCar (LIMA, 2008; BARSÍ, 2009).

Todas as amostras foram caracterizadas em um MEV modelo Phillips XL30 TMP no LCE da UFSCar utilizando voltagem de 30 KV, filamento de tungstênio e resolução de 4 nm. Alguns miligramas de zeólita calcinada sem e/ou com metal foram dispersos em acetona utilizando um banho de ultrassom durante, aproximadamente, 10 minutos. Algumas gotas dessa suspensão foram depositadas através de uma pipeta de Pasteur em um porta amostra de alumínio com 2,5 cm de diâmetro dividido em cinco partes iguais. Previamente à realização das análises, a amostra foi mantida em um dessecador a vácuo durante 24 horas. É importante mencionar que, de modo a obter um espaço amostral mais próximo da composição real do catalisador, cada uma das partes do porta amostra foi analisada.

<sup>4</sup> Do inglês *Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*

#### 3.11.4. Fisissorção de nitrogênio

As análises de fisissorção de nitrogênio foram realizadas no Laboratório de Materiais e Combustíveis (LMC) do Instituto de Química da Universidade de Brasília (IQ/UNB), utilizando um equipamento Quantachrome Instruments NOVA 2200.

Todas as amostras foram previamente mantidas a uma temperatura de 200 °C em vácuo durante 2 horas. As isotermas das amostras foram determinadas a uma temperatura de 196 °C negativos sob atmosfera de nitrogênio pressurizado de 0,1 a 69 kPa ( $0,05 \leq P/P_0 \leq 1,0$ ). O volume de poros ( $V_p$ ) assim como as áreas específicas interna ( $S_{int}$ ) e externa ( $S_{ext}$ ) das amostras foram determinados pelo método “*t*-plot”, proposto por De Boer (1964). Este método é baseado no fato de que, após os microporos serem completamente preenchidos pelo adsorbato, apenas a área externa aos poros influencia a isoterma de adsorção. Por isto, a inclinação da reta que correlaciona o volume de adsorbato com a espessura da camada adsorvida (*t*) é diretamente proporcional à área externa do material analisado. O ponto da interseção onde  $t = 0$  é exatamente o volume do adsorbato dentro dos microporos.

#### 3.11.5. Microscopia eletrônica de transmissão

Para determinação das dimensões das partículas metálicas de Pt e Ni presentes nos catalisadores bifuncionais foi empregada a técnica de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM<sup>5</sup>). As análises foram realizadas no LCE da UFSCar utilizando um microscópio FEI TECNAI G<sup>2</sup> F20 HRTEM com feixe de elétrons de 200 kV e resolução de, aproximadamente, de 0,2 nm. O tratamento das micrografias foi realizado com o software SizeMeter.

Alguns miligramas da amostra calcinada foram dispersos em acetona utilizando um banho de ultrassom por, aproximadamente, 10 minutos. Algumas gotas dessa suspensão foram depositadas com a utilização de uma pipeta de Pasteur em um porta amostra de alumínio de 2,5 cm de diâmetro dividido em cinco partes iguais. Antes das análises, o conjunto porta amostra/amostra foi submetido a um revestimento de ouro e mantido durante 24 horas em um dessecador a vácuo. É importante mencionar que, de modo a obter um espaço amostral mais próximo da composição real do catalisador, três partes do porta amostra foram analisadas.

---

<sup>5</sup> Do inglês *High-Resolution Transmission Electron Microscopy*

### 3.11.6. Espectroscopia de absorção de raios X

Os catalisadores bimetálicos foram caracterizados por espectroscopia de absorção de raios X (XAS<sup>6</sup>) durante redução em atmosfera de uma mistura 5% H<sub>2</sub>/He. As análises foram realizadas nas linhas de luz D08B-XAFS2 e D06A-DXAS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), localizado em Campinas/SP. A descrição desta técnica pode ser visualizada no Apêndice C. O procedimento operacional utilizado neste trabalho é demonstrado no Quadro 3.7.

**Quadro 3.7** Condições experimentais empregadas na caracterização por XAS durante redução dos catalisadores.

Linha	Borda	Energia da borda	<sup>(a)</sup> Fluxo de H <sub>2</sub>	<sup>(b)</sup> Temperatura	Espectro	Nº espectros
XAFS-02	Pt → L <sub>III</sub>	11564 eV	50 mL min <sup>-1</sup>	25 - 450 °C	XANES/EXAFS	3 passo / contagem
DXAS	Ni → K	8333 eV		25 - 800 °C	XANES	100 ac / 360 ms

<sup>(a)</sup> Atmosfera de 5% H<sub>2</sub>/He

<sup>(b)</sup> Taxa de aquecimento de no máximo 15 °C min<sup>-1</sup>.

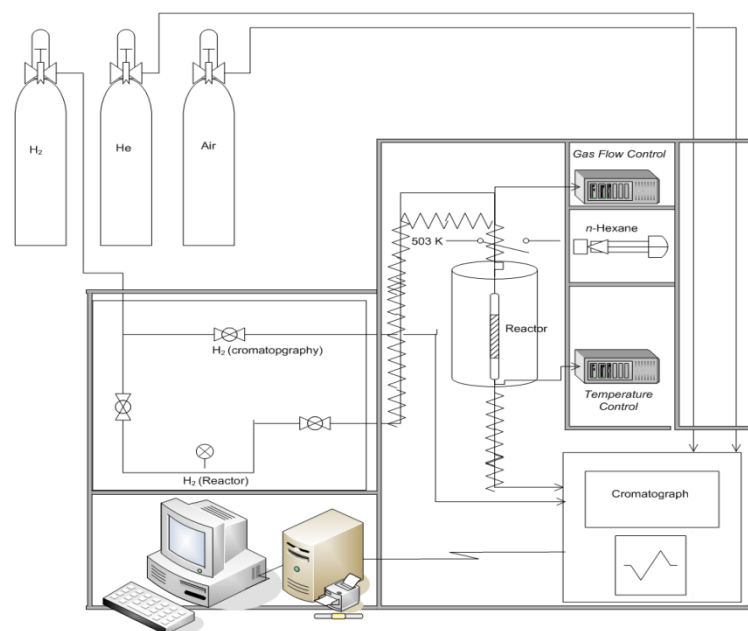
### 3.12. Testes catalíticos

O desempenho dos catalisadores bifuncionais foi avaliado por cromatografia gasosa. Os ensaios catalíticos foram realizados no Laboratório de Catálise (LabCat) do Departamento de Engenharia Química (DEQ) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). O esquema da linha de reação é mostrado na Figura 3.2. O procedimento experimental dos testes catalíticos é descrito a seguir.

Primeiramente, o catalisador calcinado (50 mg) foi colocado dentro de um reator de quartzo. Este reator foi conectado à unidade experimental (Figura 3.2) e um teste de vazamento foi efetuado com gás nitrogênio.

Posteriormente, o catalisador foi reduzido a 400 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> durante 120 minutos sob fluxo de 50 mL min<sup>-1</sup> de hidrogênio puro. Após a redução, a temperatura do forno foi diminuída a 230 °C e, após estabilização da temperatura, a bomba de injeção de *n*-hexano foi acionada. Vale ressaltar que, durante a reação, o fluxo de hidrogênio foi mantido igual à etapa de redução, ou seja, 50 mL min<sup>-1</sup>. As condições experimentais da reação são descritas no Quadro 3.8.

<sup>6</sup> Do inglês *X-ray Absorption Spectroscopy*

**Figura 3.2** Esquema da linha de reação utilizada na isomerização do *n*-hexano.**Quadro 3.8** Condições experimentais empregadas na reação de isomerização do *n*-hexano.

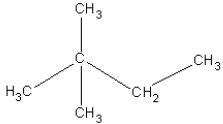
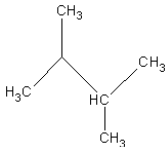
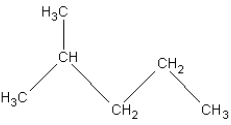
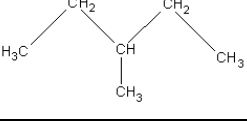
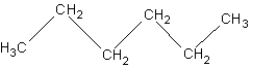
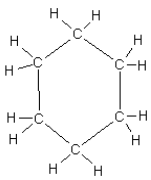
Massa de catalisador ( <i>W</i> )	50 mg
Temperatura de reação	230 °C
Pressão	1 atm
Fluxo de H <sub>2</sub>	50 mL min <sup>-1</sup>
Características do reagente	(Aldrich 99%; $\rho = 0,66 \text{ g mL}^{-1}$ ; $M = 86 \text{ g mol}^{-1}$ )
Vazão de <i>n</i> -hexano ( <i>F</i> )	2 mL h <sup>-1</sup> ou 6,3 mL min <sup>-1</sup>
Volume de alimentação da bomba injetora	50 mL
<i>W/F</i>	~ 8 mg min mL <sup>-1</sup>
Razão H <sub>2</sub> / <i>n</i> -hexano	~ 8 (adimensional)
Tempo de residência	~ 2,3 min

As injeções foram realizadas manualmente. O cronômetro foi acionado após a visualização da primeira gota de *n*-hexano dentro do reator, e a injeção dos efluentes do reator no cromatógrafo foi efetuada dois minutos após a visualização da primeira gota. A injeção do efluente no cromatógrafo foi programada para durar 30 segundos, tempo no qual a válvula de injeção foi fechada e a injeção de *n*-hexano foi interrompida. O mesmo procedimento foi adotado na obtenção dos quatro pontos remanescentes.

Em seguida, cinco injeções automáticas foram realizadas com injeção constante de *n*-hexano ao reator. Os principais isômeros do *n*-hexano podem ser visualizados na Tabela 3.4. Estes isômeros são separados dentro da coluna cromatográfica e analisados utilizando-se um

detector por ionização de chama (FID<sup>7</sup>). As condições operacionais do cromatógrafo a gás VARIAN Star 3400 utilizado nos testes catalíticos assim como as especificações da coluna cromatográfica são descritas no Quadro 3.9.

**Tabela 3.4** Isômeros do *n*-hexano.

Estrutura química	Nome do composto	Ponto de ebulição <sup>(a)</sup> (°C)	Tempo de retenção <sup>(a)</sup> (min)
	2,2-dimetilbutano	49,73	9,1
	2,3-dimetilbutano	56,5	10,3
	2-metilpentano	58,8	10,5
	3-metilpentano	64,7	11,1
	hexano	67,2	12,2
	cicloexano	69,0	13,5

<sup>(a)</sup> Valores obtidos no banco de dados sul-coreano de propriedades termofísicas (KOREA UNIVERSITY, 2012).

A conversão global, atividade catalítica, fração molar e seletividade a isômeros birramificados são calculados pelas Equações 3.22 a 3.25 (ver Quadro 3.10).

<sup>7</sup> Do inglês *Flame Ionization Detector*

**Quadro 3.9** Condições operacionais do cromatógrafo VARIAN Star 3400 e especificações da coluna cromatográfica utilizada para analisar os isômeros do *n*-hexano.

Especificações da coluna	Coluna cromatográfica	CPSil CB5
	Temperatura da coluna	45 °C
	Comprimento da coluna	50 m
	Diâmetro interno da coluna	0,25 mm
	Espessura da coluna	0,6 mm
Condições operacionais do cromatógrafo	Pressão da coluna	14 psi
	Temperatura de injeção	200°C
	Detector	Ionização de chama (FID)
	Temperatura do FID	210 °C
	Gás de arraste	He
	Vazão de He	30 mL min <sup>-1</sup>
	Vazão de Ar	300 mL min <sup>-1</sup>
	Vazão de H <sub>2</sub>	50 mL min <sup>-1</sup>
	Nº de injeções manuais	5 pontos
	Nº de injeções automáticas	5 pontos
Tempo de obtenção do cromatograma	~ 20 min	
Tempo de reação	~ 6 horas	

**Quadro 3.10** Equações utilizadas na avaliação das propriedades catalíticas da reação de isomerização do *n*-hexano.

Variável	Equação	Notações
Conversão	$C_g (\%) = \left( \sum_{i=1}^6 f_i - f_{hexano} \right) \times 100$	(3.22) $f_i$ Fração molar da espécie <i>i</i> $C_g$ Conversão molar global
Atividade catalítica	$AT = \left( \frac{C_g \times Q}{100} \right) \times \frac{1}{m_{cat}}$	(3.23) $AT$ Atividade catalítica $Q$ Vazão de <i>n</i> -hexano $m_{cat}$ Massa de catalisador
Fração molar	$f_i = \frac{A_i}{(M_i \times RMR_i)} \bigg/ \sum_{i=1}^6 \left( \frac{A_i}{M_i \times RMR_i} \right)$	(3.24) $A_i$ Área integrada do pico referente à espécie <i>i</i> $M_i$ Massa molar da espécie <i>i</i> $RMR_i$ Fator de resposta molar da espécie <i>i</i>
Seletividade a isômeros birramificados	$S_{bi} = \frac{f_{2,2-dim} + f_{2,3-dim}}{\sum_{i=1}^6 f_i}$	(3.25) $S_{bi}$ Seletividade a isômeros birramificados $f_{2,2-dim}$ Fração molar do 2,2 dimetilbutano $f_{2,3-dim}$ Fração molar do 2,3 dimetilbutano

## CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

São apresentados neste capítulo os principais resultados obtidos neste trabalho. A discussão dos mesmos foi dividida em partes, descritas a seguir.

### 4.1. Planejamento fatorial fracionado $2^{5-1}$

A primeira parte deste trabalho teve como objetivo a síntese de zeólita Beta com razão Si/Al menor que 9. Para o alcance deste objetivo, conforme mencionado no capítulo anterior (subitem 3.2.1) um planejamento do tipo fracionado  $2^{5-1}$  foi desenvolvido, no qual as variáveis de síntese assim como seus respectivos valores experimentais foram baseados em informações obtidas na literatura (BORADE; CLEARFIELD, 1995; VAUDRY *et al.*, 1997; MYAMOTO *et al.*, 2000; ABRAHAM *et al.*, 2004; CUNDY; COX, 2003, 2005; SIMON-MASSERON *et al.*, 2006; MINTOVA *et al.*, 2006; KANTAMA *et al.*, 2006; JON *et al.*, 2006; BRIGDEN; WILLIAMS, 2007; MAJANO *et al.*, 2009; HOULD *et al.*, 2011; TABORDA *et al.*, 2011). As variáveis escolhidas para serem avaliadas pelo planejamento fracionado, bem como seus respectivos valores experimentais inferiores e superiores podem ser visualizados na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1** Valores experimentais utilizados no planejamento fatorial fracionado  $2^{5-1}$ .

Variáveis*	Limites e valores experimentais		
	Inferior (-1)	Central (0)	Superior (+1)
Temperatura - °C ( $X_1$ )	170	175	180
Tempo - h ( $X_2$ )	24	48	72
TEAOH/SiO <sub>2</sub> ( $X_3$ )	0,17	0,42	0,67
Si/Al ( $X_4$ )	5	10	15
H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub> ( $X_5$ )	12	13,5	15

\*Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1,8

A Tabela 4.2 mostra a matriz do planejamento fracionado  $2^{5-1}$  construída com o intuito de se obter zeólitas Beta com razão Si/Al menor que 9. Na mesma tabela são mostradas as estruturas cristalinas predominantes em cada uma das dezenove sínteses assim como as intensidades de difração relativa ( $I_{DR}$ ) (Equação 3.1) obtidas nas sínteses nas quais a fase BEA foi formada. Os difratogramas das amostras sintetizadas neste planejamento podem ser visualizados na Figura 4.1. Nesta mesma figura também podem ser visualizadas os difratogramas padrões da zeólita Beta comercial CP814N da Zeolyst, da zeólita ZSM-5, que possui fase MFI (código 154917 do ICSD) e de um silicato de sódio hidratado, obtido por Grose *et al.* (1978). O difratograma da zeólita ZSM-5 foi obtido no Banco de Dados de Estruturas Cristalográficas Inorgânicas (ICSD<sup>8</sup>).

**Tabela 4.2** Matriz dos valores experimentais e codificados (entre parênteses) do planejamento fatorial fracionado  $2^{5-1}$ . As duas últimas colunas mostram a fase formada e a intensidade de difração relativa ( $I_{RD}$ ) de cada ensaio.

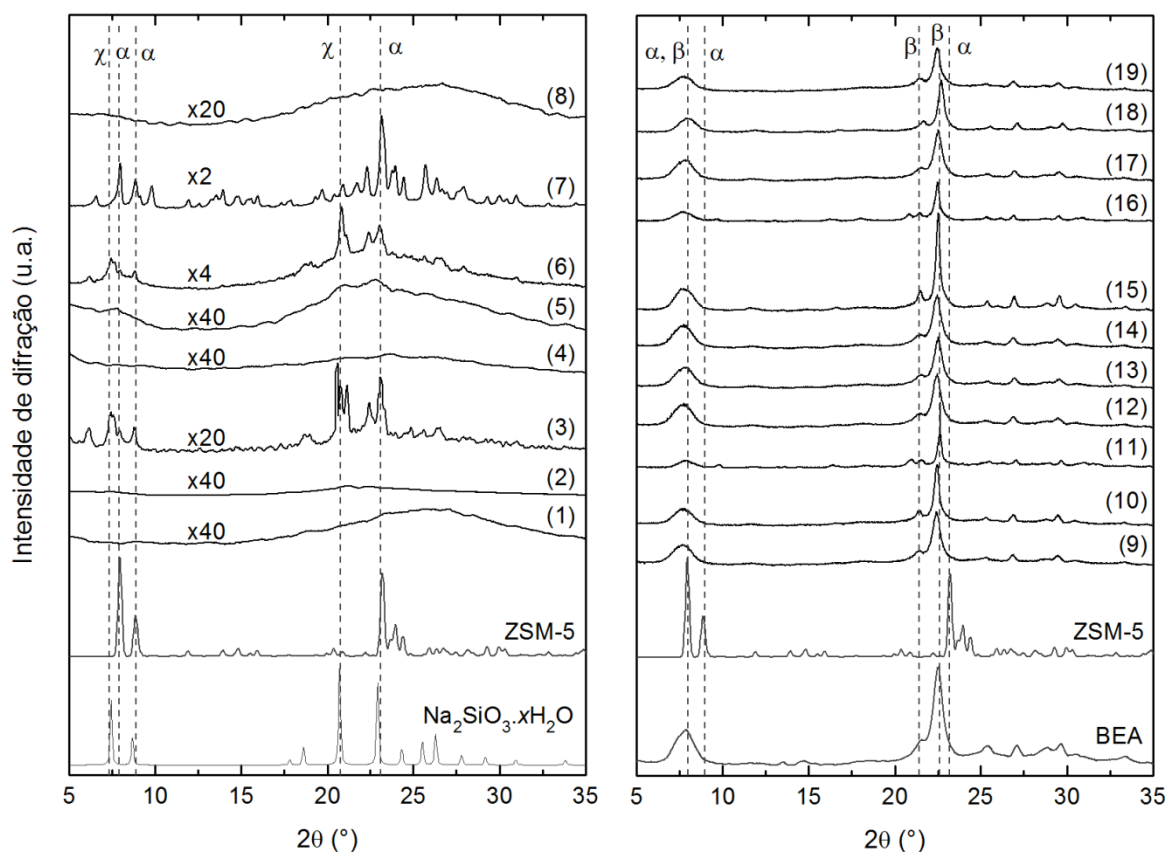
Ensaio	Temperatura (°C)	Tempo (h)	TEAOH/SiO <sub>2</sub> (adimensional)	Si/Al (adimensional)	H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub> (adimensional)	Fase	$I_{DR}$ (%)
	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	x <sub>4</sub>	x <sub>5</sub>		
1	170 (-1)	24 (-1)	0,17 (-1)	5 (-1)	15 (1)	Amorfo	-
2	180 (1)	24 (-1)	0,17 (-1)	5 (-1)	12 (-1)	Amorfo	-
3	170 (-1)	72 (1)	0,17 (-1)	5 (-1)	12 (-1)	MFI	-
4	180 (1)	72 (1)	0,17 (-1)	5 (-1)	15 (1)	Amorfo	-
5	170 (-1)	24 (-1)	0,67 (1)	5 (-1)	12 (-1)	Amorfo	-
6	180 (1)	24 (-1)	0,67 (1)	5 (-1)	15 (1)	MFI	-
7	170 (-1)	72 (1)	0,67 (1)	5 (-1)	15 (1)	MFI	-
8	180 (1)	72 (1)	0,67 (1)	5 (-1)	12 (-1)	Amorfo	-
9	170 (-1)	24 (-1)	0,17 (-1)	15 (1)	12 (-1)	BEA	57,7
10	180 (1)	24 (-1)	0,17 (-1)	15 (1)	15 (1)	BEA	65,6
11	170 (-1)	72 (1)	0,17 (-1)	15 (1)	15 (1)	BEA	67,9
12	180 (1)	72 (1)	0,17 (-1)	15 (1)	12 (-1)	BEA	72,6
13	170 (-1)	24 (-1)	0,67 (1)	15 (1)	15 (1)	BEA	54,7
14	180 (1)	24 (-1)	0,67 (1)	15 (1)	12 (-1)	BEA	57,6
15	170 (-1)	72 (1)	0,67 (1)	15 (1)	12 (-1)	BEA	100
16	180 (1)	72 (1)	0,67 (1)	15 (1)	15 (1)	BEA	41,5
17	175 (0)	48 (0)	0,42 (0)	10 (0)	13,5 (0)	BEA	54,7
18	175 (0)	48 (0)	0,42 (0)	10 (0)	13,5 (0)	BEA	54,9
19	175 (0)	48 (0)	0,42 (0)	10 (0)	13,5 (0)	BEA	47,7

<sup>8</sup> Do inglês *Inorganic Crystal Structure Database*



De acordo com os resultados apresentados na Tabela 4.2 e na Figura 4.1, somente a partir do ensaio 9 do planejamento fracionado foi identificada a fase BEA. De acordo com a Tabela 4.2 este conjunto de ensaios se refere àqueles em que a variável Si/Al ( $X_4$ ) passa do nível inferior (Si/Al = 5) para o superior (Si/Al = 15). Tal fato comprova a importância da razão Si/Al para síntese da zeólita Beta. Dentre os ensaios nas quais foi identificada a fase BEA, o difratograma referente ao ensaio 15 apresentou a maior intensidade de difração do pico compreendido entre os ângulos 23 a 25° e por esta razão este ensaio foi definido como a referência para o cálculo de  $I_{DRi}$  na Equação 3.1.

**Figura 4.1** Difratogramas das amostras sintetizadas no planejamento fatorial fracionado  $2^{5-1}$ . Picos: ( $\alpha$ ) ZSM-5, ( $\beta$ ) BEA e ( $\chi$ )  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .



Nos demais ensaios do planejamento foram identificadas fases amorfas (que não possuem grau de organização detectável pela técnica de DRX) ou de silicatos de sódio hidratados. Borade e Clearfield (1995) e Majano *et al.* (2009) também detectaram a presença de materiais amorfos ou com misturas de outras fases, tais como ANA, MOR e GIS, na tentativa de sintetizar uma zeólita Beta rica de alumínio. Em contra partida, a fase predominante nos difratogramas dos ensaios 3, 6 e 7 pertence à estrutura MFI, mais especificamente à zeólita

ZSM-5. Borade e Clearfield (1995) e Hould *et al.* (2011) também identificaram esta mesma estrutura ao tentar incorporar mais átomos de alumínio na rede da zeólita Beta.

De acordo com as condições experimentais apresentadas na Tabela 4.2, os ensaios nos quais foi identificado material amorfo diferem daqueles nos quais foi identificada a fase BEA apenas no que diz respeito à alcalinidade do sistema ( $\text{OH}^-/\text{SiO}_2$ ), não mostrado neste trabalho. Na maioria dos ensaios cuja identificação foi material amorfo, a alcalinidade do sistema foi mantida próximo de 0,53. Por outro lado, nos ensaios em que a estrutura MFI foi identificada, a alcalinidade foi mantida em um valor de, aproximadamente, 1,03. Segundo Vaudry *et al.* (1997) temperaturas e alcalinidades baixas favorecem a formação da zeólita Beta, pois a decomposição do direcionador estrutural TEAOH em cátions  $\text{TEA}^+$  é mais lenta, permitindo uma orientação mais efetiva destes cátions durante o mecanismo de crescimento da fase BEA. Duas faixas de alcalinidade (0,29 e 0,79) foram identificadas como as mais favoráveis para a síntese da zeólita Beta (Tabela 4.2).

Para avaliar o erro experimental do planejamento fatorial fracionado  $2^{5-1}$ , foram realizadas três réplicas nos valores experimentais centrais das variáveis estudadas. Estas réplicas correspondem aos ensaios 17, 18 e 19 da Tabela 4.2 e da Figura 4.1. A fase BEA foi identificada em todos estes ensaios, e as intensidades de difração relativa utilizadas para o cálculo do erro experimental foi da ordem de 4,9%. Comparado ao valor de 0,6% obtido por Cordeiro (2008) ao sintetizar catalisadores heterogêneos aplicados a reações de transesterificação metílica, e de 1,3% obtido por Foletto *et al.* (2000) ao sintetizar a zeólita ZSM-5 de 1,3%, o erro obtido neste trabalho pode ser considerado alto. No entanto, devido à grande variabilidade experimental atribuída tanto ao método de síntese hidrotérmica quanto às caracterizações por DRX, e devido à complexidade da síntese da zeólita Beta, um erro de 4,9% pode ser considerado razoável.

Após a caracterização e cálculo das intensidades de difração relativa das amostras sintetizadas, foram realizadas análises estatísticas dos efeitos principais e de algumas interações. Devido às limitações do planejamento fatorial fracionado  $2^{5-1}$  (ver Apêndice A, subitem A.1), foram considerados neste trabalho apenas os efeitos principais e as interações entre variáveis de segunda ordem. Os valores dos efeitos principais e das interações de segunda ordem, calculados de acordo com o procedimento descrito no subitem 3.5, podem ser visualizados na Tabela 4.3. De acordo com a estatística de teste *t-student* considerando um nível de significância de 5%, dentre as cinco variáveis avaliadas pelo planejamento fracionado, apenas a variável  $\text{TEAOH}/\text{SiO}_2$  ( $X_3$ ) não apresentou significado estatístico em relação à variável resposta  $I_{DR}$ .

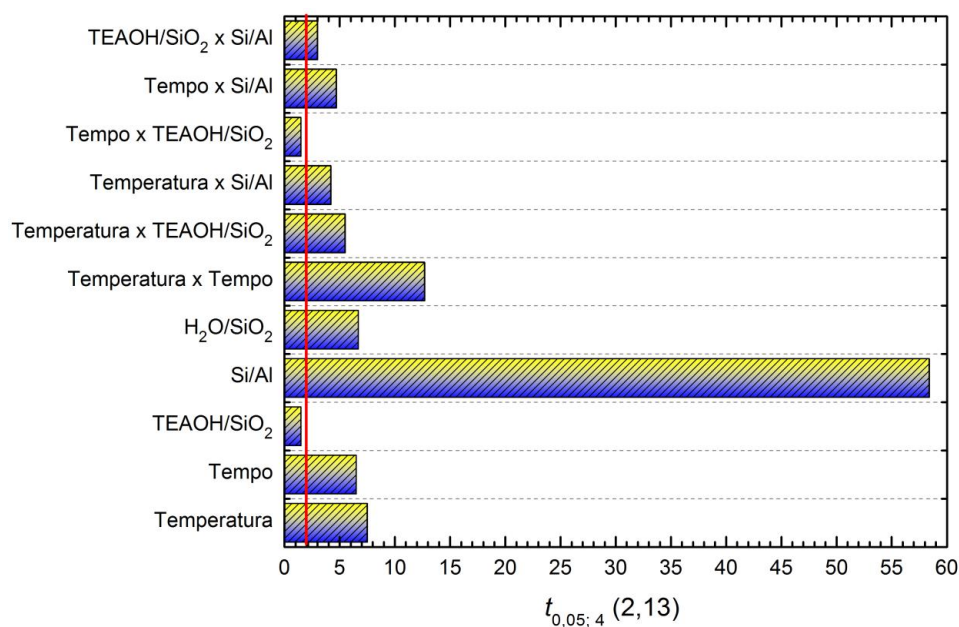
A importância na síntese da zeólita Beta das demais variáveis e suas respectivas interações de segunda ordem pode ser visualizada através do gráfico *Pareto* (Figura 4.2).

**Tabela 4.3** Valores dos efeitos calculados para variáveis e interações do planejamento fatorial fracionado  $2^{5-1}$ .

Variáveis	Notação estatística	Efeito calculado	Erro do efeito	<i>t</i> -valor*
Temperatura	X <sub>1</sub>	-7,5	1,0	7,5
Tempo	X <sub>2</sub>	6,9	1,0	6,9
TEAOH/SiO <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	1,5	1,0	1,5
Si/Al	X <sub>4</sub>	58,4	1,0	58,4
H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	X <sub>5</sub>	-6,7	1,0	6,7
Interações	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	-12,7	1,0	12,7
	X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	-5,5	1,0	5,5
	X <sub>1</sub> X <sub>4</sub>	-4,2	1,0	4,2
	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	-1,5	1,0	1,5
	X <sub>2</sub> X <sub>4</sub>	4,7	1,0	4,7
	X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>	3,0	1,0	3,0

\* $t_{(0,05;4)} = 2,13$

**Figura 4.2** Gráfico *Pareto* do planejamento fatorial fracionado  $2^{5-1}$ .



De acordo com o teste-*t*, a variável tempo (X<sub>2</sub>) e razão H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> (X<sub>5</sub>) apresentaram efeitos similares na formação da zeólita Beta (**Tabela 4.3**). A razão H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> teve um efeito negativo no valor de *I*<sub>DR</sub>, demonstrado por uma redução de 6,7% em média. Este efeito pode ser visualizado comparando-se os valores de *I*<sub>DR</sub> dos ensaios 15 e 11 (Tabela 4.2). Nestes ensaios,

quando os valores das demais variáveis de síntese foram mantidas os mesmos, observou-se que ao variar o valor da razão  $H_2O/SiO_2$  do nível inferior ( $H_2O/SiO_2 = 12$ , ensaio 15) para o nível superior ( $H_2O/SiO_2 = 15$ , ensaio 11), a intensidade de difração relativa diminuiu de 100% para 67,9%, respectivamente. Recentemente, Majano *et al.* (2009) mencionou que a incorporação de Al na rede da zeólita Beta exige quantidades proporcionais de água durante o procedimento de síntese. De acordo com Goretsky *et al.* (1999), a característica hidrofóbica dos agentes direcionadores da síntese da zeólita Beta, sugere que durante o período de indução desta zeólita uma energia maior é necessária para substituir as moléculas de água por oligômeros de aluminossilicatos, unidade fundamental deste tipo de material. Segundo este trabalho, a interação hidrofílica entre os cátions  $TEA^+$  e as moléculas de água é mais forte na zeólita Beta quando comparada a outros tipos de zeólita como, por exemplo, a zeólita ZSM-5. Desta maneira, pode-se supor que, quanto menor o número de moléculas de água, menor será a energia necessária para substituí-las por oligômeros, o que facilitaria a formação da fase BEA. Simultaneamente, a decomposição lenta dos cátions  $TEA^+$  também estaria sendo favorecida em temperaturas mais baixas, facilitando a formação da zeólita Beta.

Ao contrário da razão  $H_2O/SiO_2$ , a variável tempo de cristalização ( $X_2$ ) apresentou um valor positivo na intensidade difração relativa, representado por um acréscimo médio de 6,9% no valor de  $I_{DR}$ . Este comportamento corrobora com o trabalho desenvolvido por Auerbach *et al.* (2003). Os autores deste livro reportam que, independentemente da composição química e da estrutura da zeólita, o núcleo de cristalização da mesma é formado por uma solução homogênea contendo silicato de alumínio, e que o crescimento dos cristais aumenta linearmente com o tempo. Por esta razão, é preciso haver um tempo suficientemente longo de indução, e é preciso considerar a taxa de dissolução de componentes amorfos, como a sílica, e a taxa de formação de espécies precursoras tais como  $Al_xO_y(OH)$  e  $Si_xO_y(OH)$ . Neste trabalho, a síntese em questão envolve a formação de uma estrutura cristalina (zeólita Beta) comumente conhecida pela sua complexidade estrutural devido à formação de dois polimorfos (Figura 2.2). Desta maneira, como previsto pela literatura (MAJANO, 2009), um tempo mínimo de 24 horas é necessário para formação da zeólita Beta.

A análise estatística (Tabela 4.3) também demonstrou que a variável tempo apresentou interação significativa com duas outras variáveis: temperatura e razão Si/Al. A interação entre o tempo ( $X_2$ ) e a temperatura ( $X_1$ ) teve um efeito negativo com relação à variável resposta, ou seja, quando o valor da interação entre estas duas variáveis (tempo e temperatura) variou do nível inferior (-1) para o superior (+1), foi observado um decréscimo médio de 12,7% no valor de  $I_{DR}$ . Este efeito pode ser observado comparando-se os ensaios 9 e 15. O ensaio 9 do

planejamento fatorial fracionado  $2^{5-1}$  foi executado com os seguintes valores experimentais: temperatura de cristalização de 170 °C; tempo de cristalização de 24 horas, razão Si/Al igual a 15 e de H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> igual a 12. Para este ensaio, foi observado um valor de  $I_{DR}$  igual a 57,7%. Já no ensaio 15, as seguintes condições experimentais foram utilizadas: temperatura de cristalização de 170 °C; tempo de cristalização de 72 horas, razão Si/Al igual a 15 e de H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> igual a 12. Para este ensaio, foi observado um valor de  $I_{DR}$  igual a 100%. A interação entre a variável tempo ( $X_2$ ) e a razão Si/Al ( $X_4$ ) também apresentou significado estatístico e foi representado por uma redução média de 4,7% no valor de  $I_{DR}$ .

A variável temperatura ( $X_1$ ) também apresentou significado estatístico enquanto efeito principal, evidenciado por um comportamento negativo na síntese da zeólita Beta. Este efeito é representado na Tabela 4.3 por um decréscimo médio de 7,5% no valor de  $I_{DR}$ . Na Tabela 4.2, quando o valor experimental desta variável é alterado do nível inferior (170 °C) para o superior (180 °C), foi observada uma redução de 100% (ensaio 15) para 72,6% (ensaio 12) no valor de  $I_{DR}$ .

De forma geral, dentre as variáveis avaliadas estatisticamente pelo planejamento fatorial fracionado  $2^{5-1}$ , a variável que apresentou maior significado estatístico para a síntese da zeólita Beta foi a razão Si/Al ( $X_4$ ). Esta variável teve importância não só enquanto efeito principal, mas também apresentou contribuições na formação da zeólita Beta quando interage com outras variáveis, tais como: temperatura, tempo de cristalização e razão TEAOH/SiO<sub>2</sub>. Como efeito principal, a razão Si/Al influenciou consideravelmente a síntese da zeólita Beta, com um acréscimo médio de 58,4% na variável resposta. Este resultado é claramente visível nos difratogramas de raios X (Figura 4.1), evidenciando que somente foi possível sintetizar a zeólita Beta com valores de razão Si/Al entre 10 e 15. Abaixo destes valores, apenas a estrutura MFI e materiais amorfos foram formados.

Os resultados e informações obtidas a partir do planejamento fatorial fracionado  $2^{5-1}$  possibilitaram selecionar as variáveis mais importantes para a síntese da zeólita Beta. Este estudo permitiu identificar não somente a influência de cada variável na formação da estrutura BEA, mas também a influência de suas respectivas interações de segunda ordem. Algumas informações consideráveis foram obtidas, dentre as quais se destaca a importância da razão TEAOH/SiO<sub>2</sub>, discutida no parágrafo seguinte.

Considerando um nível de significância de 5%, apenas a razão TEAOH/SiO<sub>2</sub> não apresentou significância estatística para a formação da estrutura BEA. Esta é uma informação de grande relevância econômica, pois o direcionador TEAOH é um dos reagentes que encarecem o processo de fabricação das zeólitas Beta. Entretanto, apesar desta variável não

apresentar significância estatística enquanto efeito principal, a mesma demonstrou ser importante quando interage com outras variáveis, principalmente com a variável Si/Al. Estes resultados corroboram com alguns trabalhos da literatura (BORADE; CLEARFIELD, 1995; VAUDRY *et al.*, 1997; CUNDY; COX, 2005; HOULD *et al.*, 2011). De acordo com os autores, o principal problema em se sintetizar uma zeólita Beta rica em alumínio está no fato da inserção deste átomo na rede desencadear um desequilíbrio de cargas e, conseqüentemente, uma competição pelas demais espécies químicas presentes no processo de cristalização. Isto acontece, pois na grande maioria das vezes, o cátion TEA<sup>+</sup>, de raio iônico consideravelmente grande, é utilizado como direcionador estrutural. Traçando um paralelo à síntese de zeólitas, Dutta e Barco (1988) estudaram a influência da razão Si/Al na formação da zeólita A. De acordo com os dados obtidos neste estudo, a cela unitária da zeólita decresce consideravelmente em tamanho quando átomos de alumínio são inseridos na rede e esta redução pode estar relacionada a dois fatores: (i) alteração do ângulo do arranjo T-O-T (T = Si, Al) e (ii) diminuição do comprimento de ligação T-O devido à substituição dos átomos Si por Al na rede da zeólita. De acordo com Vaudry *et al.* (1997), a síntese da zeólita rica em alumínio somente é possível com a utilização de cátions com raio iônico menor, como, por exemplo, cátions Na<sup>+</sup>. No entanto, a incorporação destes cátions na rede favorecerá a formação de outras estruturas como ANA, MOR, GIS e MFI.

Baseado nas informações dos parágrafos anteriores, a etapa seguinte deste trabalho envolveu a síntese de zeólitas Beta com cátions de compensação menores que o direcionar TEA<sup>+</sup>, neste caso o cátion Na<sup>+</sup>.

#### 4.2. Testes preliminares com adição de cátions Na<sup>+</sup>

De acordo com Vaudry *et al.* (1997), a síntese de uma zeólita Beta rica em alumínio somente é possível a partir da substituição parcial dos cátions TEA<sup>+</sup> por um cátion de raio iônico menor, como por exemplo, o cátion Na<sup>+</sup>. Neste trabalho, esta substituição foi feita mediante uma solução de hidróxido de sódio (3 mol L<sup>-1</sup>) utilizando pastilhas sódicas da Chemist (97%) dissolvidas em água deionizada. As condições experimentais das demais variáveis de síntese foram mantidas constantes para todos os testes e seus respectivos valores foram baseados no ensaio 15 do planejamento anterior no qual foi obtida uma zeólita Beta com valor de  $I_{DR}$  igual a 100%. Como mencionado anteriormente, a variável TEAOH/SiO<sub>2</sub> não apresentou significado estatístico e, por esta razão, seu valor experimental foi mantido no valor correspondente ao ponto central. Na Tabela 4.4 podem ser visualizadas as condições experimentais utilizadas nos

testes preliminares com cátions  $\text{Na}^+$ . O procedimento de síntese foi o mesmo utilizado no planejamento anterior, descrito no subitem 3.3 do Capítulo 3.

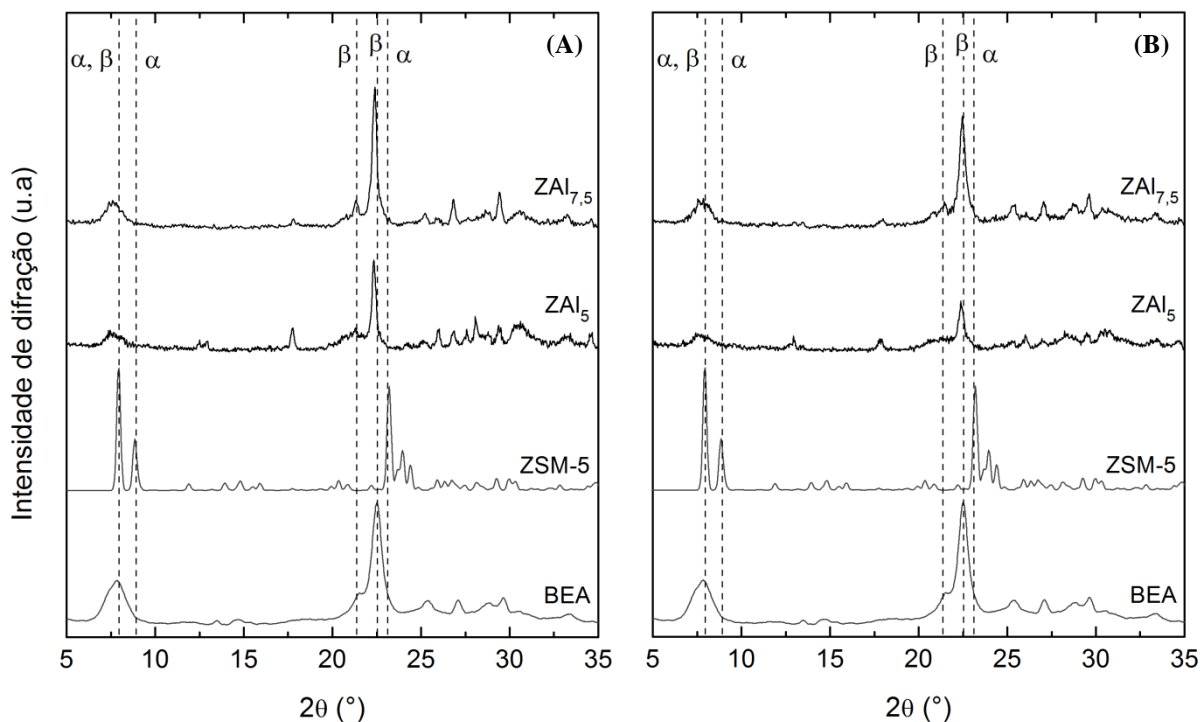
**Tabela 4.4** Condições experimentais utilizadas nas sínteses com substituição parcial dos cátions  $\text{TEA}^+$  por cátions  $\text{Na}^+$ .

Teste	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Tempo (h)	TEAOH/ $\text{SiO}_2$	$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	Si/Al
Zeólita Beta ( $\text{ZB}_{15,0}$ )	170	72	0,42	12	15,0
Zeólita Al-Beta ( $\text{ZAl}_{7,5}$ )	170	72	0,42	12	7,5
Zeólita Al-Beta ( $\text{ZAl}_{5,0}$ )	170	72	0,42	12	5,0

\* $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,80$

Na Figura 4.3-A estão apresentados os difratogramas referentes às sínteses das zeólitas  $\text{ZAl}_{7,5}$  e  $\text{ZAl}_{5,0}$  descritas na Tabela 4.4<sup>9</sup>. A Figura 4.3-B mostra os difratogramas de raios X das mesmas zeólitas após calcinação a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 10 horas com taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  sob atmosfera de ar comprimido. O estudo de calcinação destas zeólitas é descrito detalhadamente no subitem 4.2.1.

**Figura 4.3** Difratogramas das amostras sintetizadas com substituição parcial dos cátions  $\text{TEA}^+$  por cátions  $\text{Na}^+$ . Picos: ( $\alpha$ ) ZSM-5 e ( $\beta$ ) BEA.



<sup>9</sup> Apesar da síntese  $\text{ZAl}_{15,0}$  ter formado a estrutura BEA, os difratogramas de raios X desta amostra não são mostrados na figura.

Os resultados obtidos por DRX comprovaram que a síntese da zeólita Beta é possível mesmo considerando valores da razão Si/Al menor que 15 através da substituição parcial dos cátions TEA<sup>+</sup> pelos cátions Na<sup>+</sup>. As informações obtidas a partir destes testes preliminares evidenciam que, mesmo reduzindo o valor de razão Si/Al para menos que a metade, ou seja, Si/Al = 5,0, ainda é possível identificar a fase BEA, embora esta apresente uma estrutura com impurezas quando comparada àquela na qual foi utilizada uma razão Si/Al = 7,5.

A síntese da zeólita Beta rica em átomos de alumínio já vem sendo reportada desde a década de 90, fazendo-se destaque aos trabalhos desenvolvidos por Borade e Clearfield (1995), que utilizando condições experimentais semelhantes às apresentadas na Tabela 4.4, também conseguiram sintetizar a zeólita Beta com valores da razão Si/Al igual a 5,0 e 7,5. No entanto, já na década de 80, autores que estudaram a síntese da zeólita Beta já relatavam a complexidade desta síntese, no qual mencionavam também que o principal problema estaria relacionado à utilização de cátions grandes como o TEA<sup>+</sup> no direcionamento desta estrutura (PEREZ-PARIENTE *et al.*, 1987, 1988; CAMBLOR *et al.*, 1992, 1993).

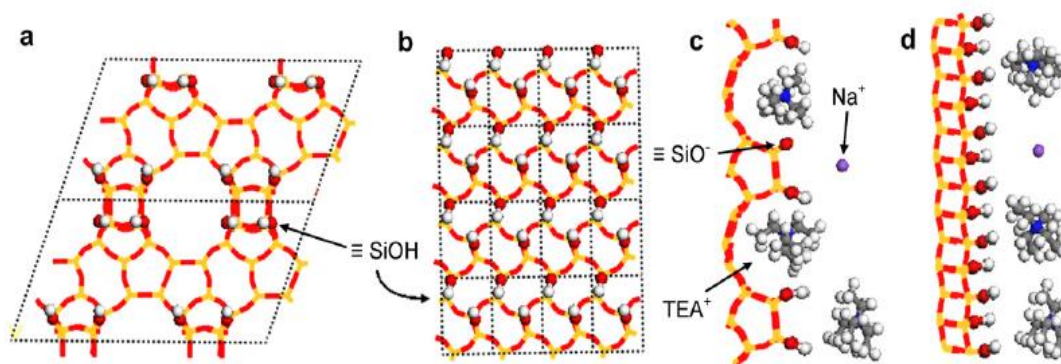
Através de dados obtidos por RMN de Al<sup>27</sup>, Abraham *et al.* (2004) verificaram que a distribuição dos átomos de alumínio na rede da zeólita Beta não é um processo aleatório. Concomitantemente à inserção de alumínio na rede de zeólitas Beta com valor de Si/Al baixas, foi observado um desequilíbrio químico de cargas devido à distribuição ampla e específica das mesmas. Este desequilíbrio de cargas foi identificado pela sobreposição de picos nos espectros e foi atribuído à presença de espécies tetraédricas e octaédricas de alumínio.

Recentemente, Hould *et al.* (2011) demonstraram experimentalmente como a competição entre os cátions TEA<sup>+</sup> e Na<sup>+</sup> pelos sítios (AlO<sub>2</sub>)<sup>-</sup> e (≡SiO)<sup>-</sup> afetam os processos de nucleação e crescimento da zeólita Beta. Na etapa inicial do trabalho, os autores testaram a validade dos modelos clássicos sobre o mecanismo de nucleação da zeólita Beta (no qual alterações na fase amorfa devido a rearranjos de Si-O-Si dão origem a cristais organizados) através da observação da mesma em soluções diluídas. Com este experimento eles observaram que a exposição da sílica supersaturada à temperatura ambiente permitia o rearranjo da mesma em partículas primárias menores que 3 nm. Em seguida, foi observado que, quando submetidas à temperatura de 120 °C, estas mesmas partículas primárias formavam suspensões coloidais estávelmente agregadas dando origem a partículas secundárias com densidade e composição semelhante à da zeólita Beta. Na parte final do trabalho, os autores observaram que, após certo tempo, as partículas secundárias mudaram a estrutura, formando os primeiros núcleos da zeólita Beta e, conseqüentemente, partículas terciárias (zeólita Beta definida morfologicamente), sendo este último um processo mais lento.



Em outro trabalho, Hould *et al.* (2011) utilizaram soluções de concentração crítica preparadas a partir de precursores de nanopartículas de zeólita Beta e medidas por espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS<sup>10</sup>), cujos resultados sugeriram a hipótese de que a suspensão coloidal formada a partir dos precursores da zeólita Beta seja estabilizada estericamente por cátions orgânicos presentes no gel de síntese, e que a inserção de cátions menores, como o Na<sup>+</sup>, estaria diminuindo esta estabilidade coloidal e, conseqüentemente, aumentando a taxa de crescimento das partículas terciárias. Os resultados obtidos através da caracterização por SAXS permitiram visualizar que, na presença de cátions TEA<sup>+</sup> e ausência de cátions Na<sup>+</sup>, apenas a fase de um precursor amorfo é formada. Este resultado confirma a suposição feita por Vaudry *et al.* (1996), na qual foi sugerido que a quantidade de alumínio deve ser proporcional à quantidade de Na<sup>+</sup>. Desta maneira, Hould *et al.* (2011) sugerem que a densidade de carga do sítio T-O estaria sendo alterada devido à competição entre os cátions TEA<sup>+</sup> e Na<sup>+</sup>, podendo aumentar ou diminuir a seletividade da fase BEA formada. Os autores também sugerem que, por apresentarem hidratação (solvatação) maior quando comparados a cátions maiores (TEA<sup>+</sup>), os cátions menores (Na<sup>+</sup>) mantêm-se em solução ao invés de serem adsorvidos pela superfície das partículas secundárias. Por outro lado, já é fato conhecido que alguns silicatos são mantidos em camadas devido a interações eletrostáticas entre sítios ( $\equiv\text{SiO}^-$ ) e cátions de sódio hidratado. Desta forma, Hould *et al.* (2011) sugeriram a possibilidade de que cátions Na<sup>+</sup> tenham a capacidade de ‘unir’ duas partículas secundárias por meio do mecanismo mostrado na Figura 4.4, facilitando a formação da estrutura BEA.

**Figura 4.4** Superfícies externas idealizadas de (a) zeólita Beta e (b) sílica amorfa. As ilustrações (c) e (d) mostram as associações entre cátions TEA<sup>+</sup> e Na<sup>+</sup> à superfície de partículas secundárias que possuem estrutura BEA e amorfa, respectivamente.








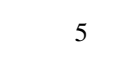
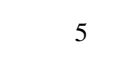
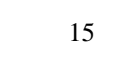
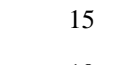
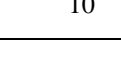
Fonte: Hould *et al.* (2011)

<sup>10</sup> Do inglês *Small Angle X-ray Scattering*

### 4.2.1. Estudo de calcinação da zeólita Al-Beta

O estudo da calcinação das amostras sintetizadas seguiu procedimento experimental descrito no subitem 3.7 do Capítulo 3. A Tabela 4.5 mostra as condições experimentais usadas na calcinação das amostras, bem como os resultados obtidos de perda de cristalinidade ( $Y_{CP}$ ) calculados a partir da Equação 3.20 (Capítulo 3) a partir dos difratogramas mostrados na Figura 4.3-B.

**Tabela 4.5** Condições experimentais utilizadas na calcinação da zeólita Al-Beta.

Si/Al	Temperatura (°C)	Tempo (horas)	$Y_{CP}$ (%)	Escala de cor
5,0	450	5	4,3	
	550	5	21,8	
	450	15	31,6	
	550	15	56,4	
	500	10	44,6	
7,5	450	5	6,4	
	550	5	19,8	
	450	15	21,2	
	550	15	34,0	
	500	10	21,4	

É importante mencionar que, além da perda de cristalinidade, a eficiência de calcinação foi analisada por uma escala visual de cor. Neste método, as amostras calcinadas que apresentaram tonalidades próximas ao marrom são menos cristalinas, devido à presença do direcionador estrutural TEAOH. Amostras com tonalidades mais próximas da cor branca (baseada na amostra comercializada pela Zeolyst) possuem são mais cristalinas. Desta maneira, fazendo a consideração dos dois critérios mencionados anteriormente e baseado nos resultados da Tabela 4.5, as melhores condições de calcinação do material foram: 500 °C durante 10 horas com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> sob atmosfera de ar sintético.

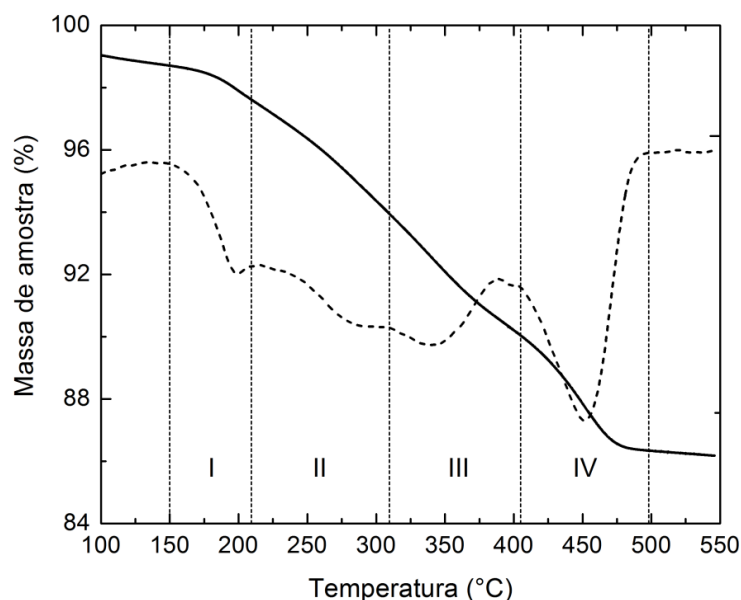
A Tabela 4.6 mostra uma comparação entre as intensidades de difração do pico compreendido entre 23 a 25° das zeólitas ZB<sub>9,0</sub> (zeólita comercial), ZAl<sub>7,5</sub> e ZAl<sub>5,0</sub>, característico do polimorfo B da estrutura BEA. Dentre as zeólitas sintetizadas, a zeólita com razão Si/Al igual a 7,5 apresentou a maior intensidade de difração. Desta forma, paralelamente

ao estudo de calcinação, uma análise termogravimétrica da zeólita  $ZAl_{7,5}$  foi realizada de acordo com o procedimento descrito no subitem 3.8.2 do Capítulo 3. O resultado desta análise pode ser visualizado na Figura 4.5.

**Tabela 4.6** Intensidades de difração entre os ângulos  $2\theta$  de 23 e  $25^\circ$  das amostras calcinadas.

Zeólita Beta	Intensidade de difração (u.a.)
Zeólita Beta ( $ZB_{9,0}$ )	480
Zeólita Al-Beta ( $ZAl_{7,5}$ )	613,3
Zeólita Al-Beta ( $ZAl_{5,0}$ )	283,3

**Figura 4.5** Curva de ATG (linha sólida) e 1ª derivada da curva de ATG (linha tracejada) da zeólita  $ZAl_{7,5}$  (zeólita Beta com razão Si/Al = 7,5).



Como pode ser observado na Figura 4.5, a zeólita  $ZAl_{7,5}$  perdeu aproximadamente 14% da massa total após a análise de termogravimetria. De acordo com a 1ª derivada da curva de ATG, a primeira região corresponde à região de perda de água da zeólita. Na segunda e terceira região acontece a decomposição do direcionador TEAOH em  $TEA^+$  e  $OH^-$ . Na quarta e última região da curva de ATG ocorre a remoção dos resíduos orgânicos (MAJANO *et al.*, 2009).

Após o estudo de calcinação e análise por TG, as amostras da Tabela 4.6 foram submetidas à análise química elementar via úmida de acordo com os procedimentos experimentais estabelecidos no subitem 3.8.3 do Capítulo 3. Os resultados desta análise podem ser visualizados na Tabela 4.7. Nesta tabela, tanto o procedimento de digestão das amostras quanto as análises por ICP foram realizados no mínimo cinco vezes para cada amostra. Os dados mostram que os valores de Na/Al e Si/Al de fato concordam os valores reais.

**Tabela 4.7** Resultados da análise química elementar das amostras calcinadas mostradas na Tabela 4.6.

Amostra	Na (mg L <sup>-1</sup> )	Al (mg L <sup>-1</sup> )	Na/Al	Si/Al
Zeólita Beta (ZB <sub>9,0</sub> )	2,2	331,6	0,8	8,8
Zeólita Al-Beta (ZAl <sub>7,5</sub> )	450,8	636,6	0,8	7,3
Zeólita Al-Beta (ZAl <sub>5,0</sub> )	788,9	984,5	0,9	3,7

Os resultados demonstrados até esta parte do trabalho comprovam que a síntese da zeólita Beta rica em alumínio (Si/Al < 10) somente foi possível com a substituição parcial dos cátions TEA<sup>+</sup> por cátions de tamanho menores, como neste caso, o Na<sup>+</sup>. A inserção deste cátion nas zeólitas Beta com razões Si/Al de 5,0 e 7,5 evidenciou que é possível obter a estrutura BEA nestas condições. Os resultados obtidos do estudo sobre as condições de calcinação sugerem que uma temperatura de 500 °C e um período de 10 horas é suficiente para se obter um material com a organização cristalina da fase BEA e menor perda de cristalinidade, confirmados pela análise de ATG.

Assim, dando continuidade ao trabalho, a próxima etapa envolveu o desenvolvimento de um modelo estatístico para determinar equações que relacionem a intensidade de difração relativa e o rendimento em Beta com os valores das variáveis de síntese. Este modelo foi obtido a partir da utilização de um planejamento experimental denominado Delineamento Composto Central (DCC).

### 4.3. Delineamento Composto Central (DCC)

A otimização da síntese da zeólita Al-Beta foi realizada através da aplicação de um planejamento estatístico do tipo Delineamento Composto Central (DCC), descrito mais detalhadamente no Apêndice A. Este planejamento é constituído de 27 ensaios, dos quais 16 ensaios (2<sup>4</sup> ensaios) são do planejamento fatorial completo, 8 ensaios (2 x 4 ensaios) são realizados nos pontos axiais e ensaios são as réplicas no ponto central. Os valores experimentais deste planejamento, mostrados na Tabela 4.8, foram baseados tanto nas informações obtidos no planejamento anterior (subitem 4.1) como também em alguns dados relatados pela literatura (BORADE; CLEARFIELD, 1995; VAUDRY *et al.*, 1997).

**Tabela 4.8** Valores experimentais do Delineamento Composto Central.

Variáveis	Limites e valores experimentais				
	Axial (-2)	Inferior (-1)	Central (0)	Superior (+1)	Axial (+2)
Temperatura - °C ( $X_1$ )	155	160	165	170	175
Tempo - horas ( $X_2$ )	24	48	72	96	120
H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub> ( $X_3$ )	10.5	12	13.5	15	16.5
Si/Al ( $X_4$ ) <sup>(a)</sup>	3.8	5,0	6.3	7,5	8.8

<sup>(a)</sup>Os valores experimentais foram arredondados para primeira casa após a vírgula  
 Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1,8; TEOH/SiO<sub>2</sub> = 0,42

A Tabela 4.9 mostra a matriz dos valores experimentais e codificados (entre parênteses) respectivos às sínteses realizadas no DCC. No DCC foram desenvolvidos dois modelos matemáticos em função de duas variáveis respostas distintas, ou seja, a intensidade de difração relativa ( $I_{RD}$ ), calculada pela Equação 3.1, e o rendimento em Beta ( $R_{ZBeta}$ ), calculado pela Equação 3.2. A Figura 4.6 mostra os difratogramas de raios X das amostras obtidas nestas sínteses. Nesta mesma figura também podem ser visualizadas os difratogramas padrões da zeólita Beta comercial CP814N da Zeolyst, da zeólita ZSM-5, que possui fase MFI (código 154917 do ICSD), de uma cancrinita sintética (código 28521 do ICSD) e de um aluminossilicato de sódio hidratado (VON BALLMOOS, 1984).

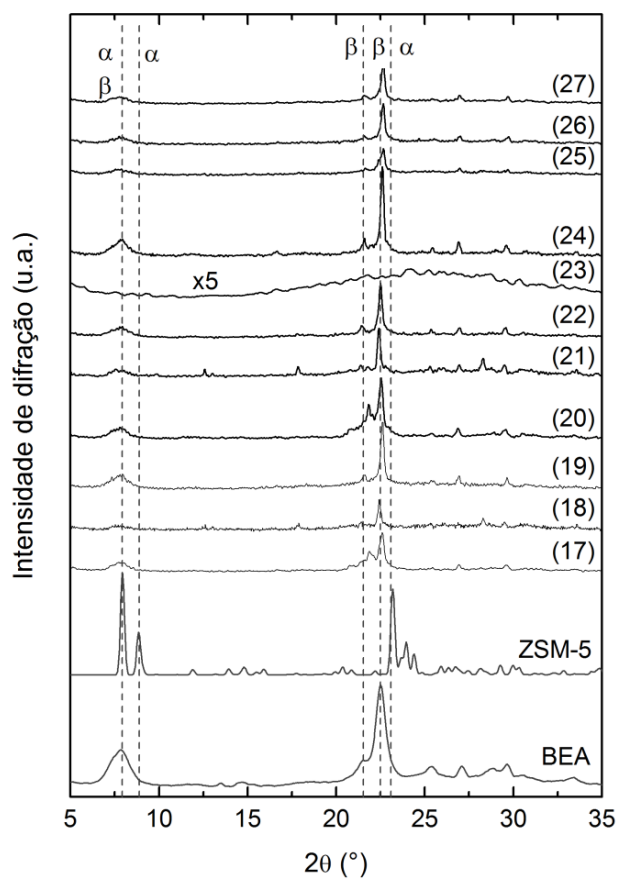
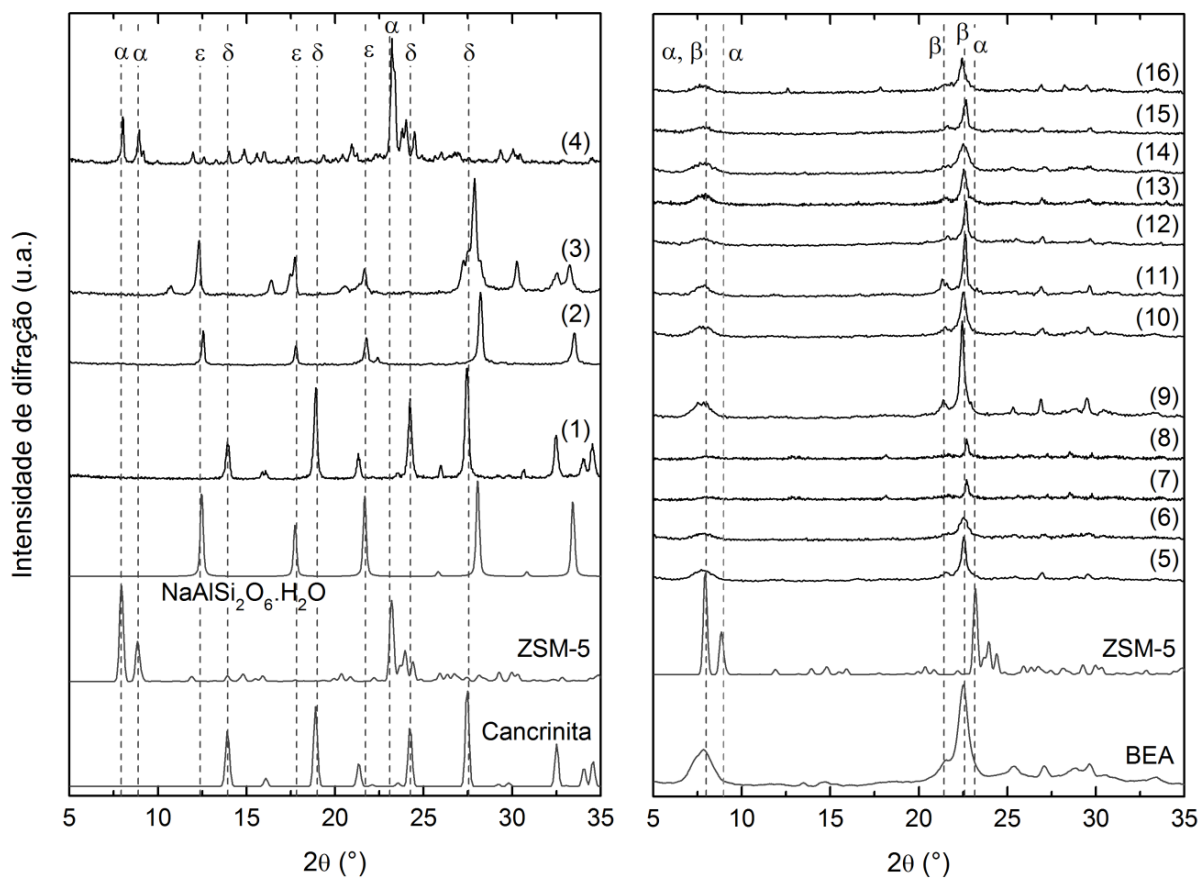
No DCC a fase BEA foi formada a partir do ensaio 5 (com exceção do ensaio 23 que gerou um material amorfo). Dentre as amostras nas quais a estrutura BEA foi formada, aquela referente ao ensaio 9 apresentou a maior intensidade de difração do pico compreendido entre os ângulos 23 a 25° e por esta razão este ensaio foi definido como a referência para o cálculo de  $I_{DR}$  na Equação 3.1 e de  $R_{ZBeta}$  na Equação 3.2.

**Tabela 4.9** Matriz dos valores experimentais e codificados (entre parênteses) do Delineamento Composto Central. As três últimas colunas mostram a fase formada, a intensidade de difração relativa ( $I_{DR}$ ) e o rendimento em Beta ( $R_{ZBeta}$ ) de cada ensaio.

Ensaio	Temperatura	Tempo	H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	Si/Al	Fase	$I_{DR}$	$R_{ZBeta}$
	(°C)	(h)	(adimensional)	(adimensional)		(%)	(adimensional)
	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	x <sub>4</sub>		y <sub>1</sub>	y <sub>2</sub>
1	160 (-1)	48 (-1)	12 (-1)	5 (-1)	FAU	-	-
2	170 (1)	48 (-1)	12 (-1)	5 (-1)	GIS	-	-
3	160 (-1)	96 (1)	12 (-1)	5 (-1)	GIS	-	-
4	170 (1)	96 (1)	12 (-1)	5 (-1)	MFI	-	-
5	160 (-1)	48 (-1)	15 (1)	5 (-1)	BEA	47,1	4,1
6	170 (1)	48 (-1)	15 (1)	5 (-1)	BEA	25,6	2,4
7	160 (-1)	96 (1)	15 (1)	5 (-1)	BEA	21,9	2,0
8	170 (1)	96 (1)	15 (1)	5 (-1)	BEA	14,0	1,4
9	160 (-1)	48 (-1)	12 (-1)	7,5 (1)	BEA	100,0	9,4
10	170 (1)	48 (-1)	12 (-1)	7,5 (1)	BEA	46,9	4,3
11	160 (-1)	96 (1)	12 (-1)	7,5 (1)	BEA	63,5	6,3
12	170 (1)	96 (1)	12 (-1)	7,5 (1)	BEA	48,0	4,7
13	160 (-1)	48 (-1)	15 (1)	7,5 (1)	BEA	37,4	3,2
14	170 (1)	48 (-1)	15 (1)	7,5 (1)	BEA	33,3	2,9
15	160 (-1)	96 (1)	15 (1)	7,5 (1)	BEA	37,1	3,6
16	170 (1)	96 (1)	15 (1)	7,5 (1)	BEA	38,1	3,7
17	155 (-2)	72 (0)	13,5 (0)	6,3 (0)	BEA	41,1	3,1
18	175 (2)	72 (0)	13,5 (0)	6,3 (0)	BEA	32,8	2,9
19	165 (0)	24 (-2)	13,5 (0)	6,3 (0)	BEA	71,5	6,8
20	165 (0)	120 (2)	13,5 (0)	6,3 (0)	BEA	62,5	5,7
21	165 (0)	72 (0)	10,5 (-2)	6,3 (0)	BEA	52,0	5,2
22	165 (0)	72 (0)	16,5 (2)	6,3 (0)	BEA	56,7	5,4
23	165 (0)	72 (0)	13,5 (0)	3,8 (-2)	Amorfo	-	-
24	165 (0)	72 (0)	13,5 (0)	8,8 (2)	BEA	90,2	8,0
25	165 (0)	72 (0)	13,5 (0)	6,3 (0)	BEA	28,6	2,7
26	165 (0)	72 (0)	13,5 (0)	6,3 (0)	BEA	44,2	4,4
27	165 (0)	72 (0)	13,5 (0)	6,3 (0)	BEA	40,8	4,1

Neste planejamento, o erro experimental foi calculado através das três réplicas no ponto central (ensaios 25, 26 e 27). De acordo com o procedimento descrito no Capítulo 3, o valor do erro experimental calculado para a variável resposta  $I_{DR}$  foi de 8,2%. Já para variável resposta  $R_{ZBeta}$  este erro foi bem menor e da ordem de 0,9. Esta disparidade dos valores dos erros experimentais reflete claramente a dificuldade em se manter a baixa variabilidade do processo de síntese, principalmente quando este depende de uma caracterização qualitativa do material sintetizado, que neste caso é a difração de raios X.

**Figura 4.6** Difratogramas das amostras sintetizadas no Delineamento Composto Central. Picos: ( $\alpha$ ) ZSM-5, ( $\beta$ ) BEA, ( $\delta$ ) cancrinita e ( $\epsilon$ ) aluminossilicato de sódio hidratado.



Quando a intensidade de difração relativa é acrescida da informação do rendimento, ou seja, utilizando a caracterização de difração de raios X juntamente com o valor da massa calculada para cada zeólita Beta sintetizada, verifica-se uma diminuição considerável do erro experimental. Esta diminuição faz sentido uma vez que o rendimento em massa da zeólita Beta não depende de variações externas como, por exemplo, vida útil do feixe de elétrons, manuseio da amostra durante a caracterização, etc.

#### 4.3.1. Modelos para a intensidade de difração relativa

Dando sequência à etapa de otimização da síntese da zeólita Beta rica em alumínio, a próxima etapa foi o desenvolvimento dos modelos matemáticos a partir dos resultados apresentados na Tabela 4.9. Para a obtenção destes modelos, uma série de cálculos matriciais foi efetuada. A análise de variância dos modelos matemáticos desenvolvidos foi realizada segundo o procedimento descrito no subitem 3.6 do Capítulo 3. Nas Tabelas 4.10 a 4.13 podem ser visualizadas as análises de variância dos modelos matemáticos desenvolvidos para descrever a influência das variáveis de síntese na intensidade de difração relativa ( $I_{RD}$ ). De acordo com estas análises o modelo mais apropriado para descrever este sistema foi o modelo linear simples com interação de segunda ordem, representado pela Equação 4.1. A análise de variância deste modelo pode ser visualizada na Tabela 4.11.

$$\hat{y}_1 = 38,3 - 4,9x_1 - 3,6x_2 + 0,2x_3 + 19,8x_4 + 3,5x_1x_2 + 2,3x_1x_3 - 2,6x_1x_4 + 0,2x_2x_3 + 0,4x_2x_4 - 13,8x_3x_4 \quad (4.1)$$

**Tabela 4.10** Análise de variância do modelo linear simples para a variável resposta  $Y_1$  ( $I_{DR}$ ).

Fator de variação	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	$F_{cal}$	$F_{0,05}$
Regressão	10332,7	4	2583,2	7,26	2,76
Resíduo	7824,4	22	355,7		
Falta de ajuste	7689,6	19	404,7	9,01	8,66
Erro puro	134,8	3	44,9		
Total	18157,2	26	698,4		
$R^2$	0,57	$AIC$	225		



**Tabela 4.11** Análise de variância do modelo linear simples com interação de segunda ordem para a variável resposta  $Y_I$  ( $I_{DR}$ ).

Fator de variação	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	$F_{cal}$	$F_{0,05}$
Regressão	13736,4	10	1373,6	5,03	2,24
Resíduo	4366,1	16	272,9		
Falta de ajuste	4233,8	13	325,7	7,25	8,74
Erro puro	134,8	3	44,9		
Total	18102,5	26	696,3		
$R^2$	0,76	$AIC$	211		

**Tabela 4.12** Análise de variância do modelo quadrático para a variável resposta  $Y_I$  ( $I_{DR}$ ).

Fator de variação	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	$F_{cal}$	$F_{0,05}$
Regressão	1019,3	4	254,8	0,33	2,76
Resíduo	17144,1	22	779,3		
Falta de ajuste	17009,3	19	895,2	19,92	8,66
Erro puro	134,8	3	44,9		
Total	18163,4	26	698,6		
$R^2$	0,06	$AIC$	244		

**Tabela 4.13** Análise de variância do modelo cúbico para a variável resposta  $Y_I$  ( $I_{DR}$ ).

Fator de variação	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	$F_{cal}$	$F_{0,05}$
Regressão	5112,1	4	1278,0	2,15	2,76
Resíduo	13064,0	22	593,8		
Falta de ajuste	12929,1	19	680,5	15,14	8,66
Erro puro	134,8	3	44,9		
Total	18176,1	26	699,1		
$R^2$	0,28	$AIC$	237		

A escolha do modelo acima foi baseada nas informações obtidas através da análise de variância do mesmo juntamente com o critério de Akaike ( $AIC$ ), mencionado no capítulo anterior. De acordo a Tabela 4.11, 76% da variação total dos dados experimentais em torno da média foi explicada pela Equação 4.1. Além disso, o modelo matemático tem significado estatístico com 95% confiabilidade, pois o valor de  $F_{cal}$  da regressão é de 5,03, que é maior que o valor de  $F_{0,05}$ , ou seja, 2,24. A Tabela 4.11 também mostra informações importantes para a

escolha de um modelo matemático, tais como (i) a falta de ajuste do modelo, ou seja, a parte do sistema que não está sendo explicada pela equação de regressão e (ii) o critério de Akaike. Conforme mencionado no subitem 3.6, quando vários modelos matemáticos são comparados, aquele que resultar no menor valor para este critério representará melhor os dados experimentais. De acordo com a Tabela 4.11, o valor de  $F_{cal}$  para a falta de ajuste é de 7,25, que é menor que o valor de  $F_{0,05}$ , igual a 8,74. Nesta mesma tabela, o valor de  $AIC$  é da ordem de 211, valor relativamente baixo quando comparado aos valores obtidos nos demais modelos.

Quando os pontos axiais do planejamento DCC foram extraídos, observou-se uma melhora significativa do ajuste do modelo simples com interação de segunda ordem para  $IRD$  (Tabela 4.14). Este novo modelo é descrito pela Equação 4.2.

$$\hat{y}_1 = 33,8 - 6,3x_1 - 4,2x_2 + 0,2x_3 + 20,4x_4 + 3,5x_1x_2 + 2,3x_1x_3 - 2,6x_1x_4 + 0,2x_2x_3 + 0,4x_2x_4 - 13,8x_3x_4 \quad (4.2)$$

**Tabela 4.14** Análise de variância do modelo linear simples com interação de segunda ordem (sem pontos axiais) para a variável resposta  $Y_1$  ( $IRD$ ).

Fator de variação	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	$F_{cal}$	$F_{0,05}$
Regressão	12596,9	10	1259,7	12,05	2,24
Resíduo	1672,2	16	104,5		
Falta de ajuste	1537,4	13	118,3	2,63	8,74
Erro puro	134,8	3	44,9		
Total	14269,1	26	548,8		
$R^2$	0,88	$AIC$	188		

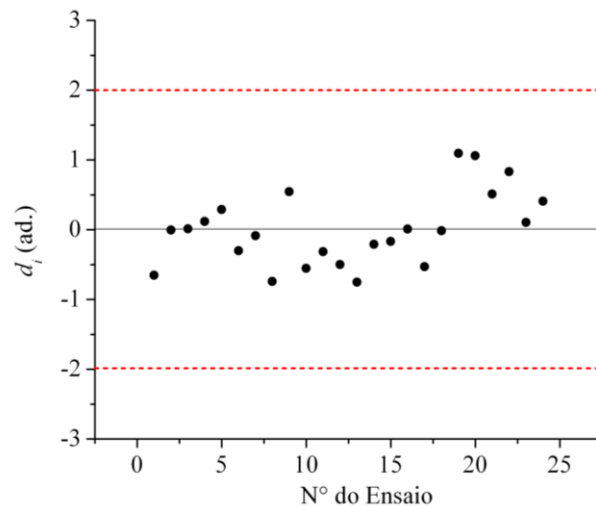
De acordo com a Tabela 4.14, 88% da variação total dos dados experimentais em torno da média é explicada pela Equação 4.2. O modelo matemático tem significado estatístico com 95% de confiabilidade, pois  $F_{cal}$  (12,05) é maior que  $F_{0,05}$  (2,25) para a regressão. Além disto, a falta de ajuste do modelo também não é estatisticamente significativa, pois  $F_{cal}$  (2,63) é menor que  $F_{0,05}$  (8,74). O critério de Akaike deste modelo ( $AIC = 188$ ) é o mais baixo dentre os modelos analisados até o momento.

A padronização dos resíduos é outra forma de verificar a adequação de uma modelo aos dados experimentais (MONTGOMERY; RUNGER, 1999). Neste procedimento, os resíduos são normalizados de acordo com a Equação 3.18. Desta forma, 95% do total dos resíduos devem estar obrigatoriamente distribuídos ao longo do eixo  $y$  no intervalo de -2 a +2. Se menos que 5% dos resíduos estiverem fora deste intervalo, não existem maiores problemas. Porém, se uma

percentagem maior que 5% do total dos resíduos estiverem fora do intervalo de -2 a +2, então a regressão deve ser reanalisada.

Na Figura 4.7 estão representados os resíduos padronizados para o modelo representado pela Equação 4.2. Os resíduos estão distribuídos aleatoriamente em torno do zero e dentro do limite de -2 a +2, o que evidencia que o modelo proposto descreve adequadamente os dados experimentais.

**Figura 4.7** Gráfico dos resíduos padronizados do modelo linear simples com interação de segunda ordem para a variável resposta  $Y_1$  ( $I_{DR}$ ).



#### 4.3.2. Modelos para o rendimento em Beta

Vários modelos matemáticos também foram analisados para a variável resposta  $Y_2$ , ou seja, o rendimento em zeólita Beta ( $R_{ZBeta}$ ). As análises de variância realizadas para os modelos desenvolvidos a partir dos resultados apresentados na Tabela 4.9 podem ser visualizadas nas Tabelas 4.15 a Tabela 4.18. De acordo com estas análises o modelo mais apropriado para descrever o rendimento em zeólita Beta foi o modelo linear simples com interação de segunda ordem, representado pela Equação 4.3. A análise de variância deste modelo pode ser visualizada na Tabela 4.16.

$$\hat{y}_2 = 3,67 - 0,36x_1 - 0,26x_2 - 0,15x_3 + 1,7x_4 + 0,32x_1x_2 + 0,21x_1x_3 - 0,34x_1x_4 + 0,02x_2x_3 + 0,07x_2x_4 - 1,17x_3x_4 \quad (4.3)$$

**Tabela 4.15** Análise de variância do modelo linear simples para a variável resposta  $Y_2$  ( $R_{Z\beta}$ ).

Fator de variação	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	$F_{cal}$	$F_{0,05}$
Regressão	74,6	4	18,7	5,73	2,76
Resíduo	71,6	22	3,3		
Falta de ajuste	70,1	19	3,7	7,16	8,66
Erro puro	1,5	3	0,5		
Total	146,2	26	5,6		
$R^2$	0,51	<i>AIC</i>	113		

**Tabela 4.16** Análise de variância do modelo linear simples com interação de segunda ordem para a variável resposta  $Y_2$  ( $R_{Z\beta}$ ).

Fator de variação	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	$F_{cal}$	$F_{0,05}$
Regressão	100,8	10	10,1	5,59	2,24
Resíduo	39,7	22	1,8		
Falta de ajuste	38,1	19	2,0	3,90	8,74
Erro puro	1,5	3	0,5		
Total	140,5	32	4,4		
$R^2$	0,72	<i>AIC</i>	110		

**Tabela 4.17** Análise de variância do modelo quadrático para a variável resposta  $Y_2$  ( $R_{Z\beta}$ ).

Fator de variação	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	$F_{cal}$	$F_{0,05}$
Regressão	86,5	4	21,6	1,18	2,76
Resíduo	404,4	22	18,4		
Falta de ajuste	402,8	19	21,2	41,14	8,66
Erro puro	1,5	3	0,5		
Total	490,9	26	18,9		
$R^2$	0,18	<i>AIC</i>	162		

De acordo com os resultados da Tabela 4.16, 72% da variação total dos dados experimentais em torno da média pode ser explicada pela Equação 4.3. O modelo matemático tem significado estatístico com 95% de confiabilidade, pois  $F_{cal}$  (5,59) é maior que  $F_{0,05}$  (2,24) para a regressão. A falta de ajuste do modelo não é significativa, pois  $F_{cal}$  (3,90) é menor que  $F_{0,05}$  (8,74). O critério de Akaike deste modelo ( $AIC = 110$ ) é o mais baixo dentre os modelos analisados até o momento para a variável resposta  $Y_2$ . O coeficiente de determinação é

relativamente baixo ( $R^2 = 0,72$ ), o que significa que 72% da variabilidade dos dados experimentais são descritos pela Equação 4.3.

**Tabela 4.18** Análise de variância do modelo cúbico para a variável resposta  $Y_2$  ( $R_{ZBeta}$ ).

Fator de variação	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	$F_{cal}$	$F_{0,05}$
Regressão	443,4	4	110,9	4,61	2,76
Resíduo	528,7	22	24,0		
Falta de ajuste	527,1	19	27,7	53,84	8,66
Erro puro	1,5	3	0,5		
Total	972,1	26	37,4		
$R^2$	0,46	$AIC$	168		

Quando os pontos axiais do planejamento DCC foram extraídos, observou-se uma melhora significativa do ajuste do modelo simples com interação de segunda ordem para  $R_{ZBeta}$  (Tabela 4.19). Este novo modelo é descrito pela Equação 4.4.

$$\hat{y}_2 = 3,16 - 0,52x_1 - 0,26x_2 - 0,24x_3 + 1,61x_4 + 0,32x_1x_2 + 0,21x_1x_3 - 0,34x_1x_4 + 0,02x_2x_3 + 0,07x_2x_4 - 1,17x_3x_4 \quad (4.4)$$

**Tabela 4.19** Análise de variância do modelo linear simples com interação de segunda ordem (sem pontos axiais) para a variável resposta  $Y_2$  ( $R_{ZBeta}$ ).

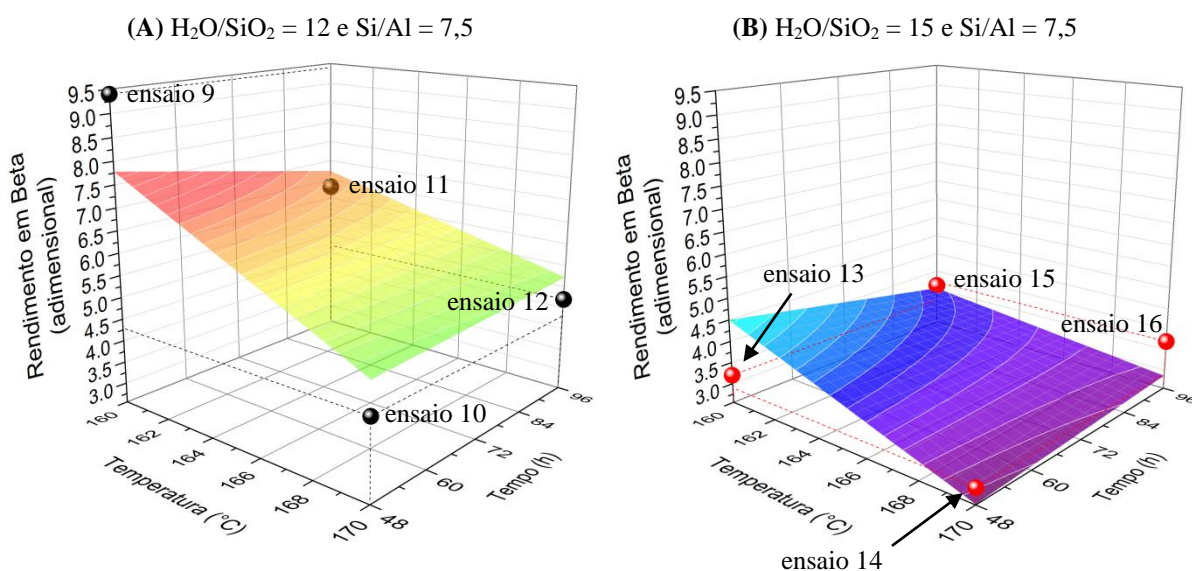
Fator de variação	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	$F_{cal}$	$F_{0,05}$
Regressão	74,0	4	18,5	35,10	2,24
Resíduo	11,6	22	0,5		
Falta de ajuste	10,0	19	0,5	1,03	8,74
Erro puro	1,5	3	0,5		
Total	85,6	26	3,3		
$R^2$	0,86	$AIC$	81		

De acordo com a Tabela 4.19, 86% da variação total dos dados experimentais em torno da média é explicada pela Equação 4.4. O modelo matemático tem significado estatístico com 95% de confiabilidade, pois  $F_{cal}$  (35,10) é maior que  $F_{0,05}$  (2,24) para a regressão. Além disto, a falta de ajuste do modelo também não é estatisticamente significativa, pois  $F_{cal}$  (1,03) é menor que  $F_{0,05}$  (8,74). O critério de Akaike deste modelo ( $AIC = 81$ ) é o mais baixo dentre os modelos analisados até o momento.

A seguir, serão feitas discussões sobre as principais interações de segunda ordem no valor do rendimento em Beta. Estas discussões serão baseadas em gráficos de superfície da Equação 4.4, nos quais o rendimento em Beta aumenta em direção às cores em vermelho e diminui em direção ao roxo. Nos gráficos que seguem, o rendimento em Beta é apresentado no eixo Z, e as duas variáveis independentes são representadas nos eixos X e Y. Para cada interação entre duas variáveis (exemplo: interação temperatura-tempo, Figura 4.8), os valores das duas variáveis restantes foram mantidos fixos (exemplo:  $H_2O/SiO_2$  e  $Si/Al$ , Figura 4.8). Desta maneira, existem quatro combinações possíveis para as duas variáveis restantes, ou seja, (-1,-1), (-1,+1), (+1,-1) e (+1,+1), o que resultaria em quatro gráficos diferentes para cada interação. Porém, como os quatro primeiros ensaios do DCC não resultaram na estrutura BEA, eles não serão representados nos gráficos que seguem. Por isto, serão representadas apenas duas combinações, ou seja, dois gráficos, com valores fixados para cada interação.

A Figura 4.8 mostra o comportamento de  $R_{ZBeta}$  em relação à interação temperatura e tempo para (A)  $H_2O/SiO_2 = 12$  e  $Si/Al = 7,5$  e (B)  $H_2O/SiO_2 = 15$  e  $Si/Al = 7,5$ .

**Figura 4.8** Rendimento em Beta ( $R_{ZBeta}$ ) em função da temperatura e do tempo. Círculos: valores obtidos experimentalmente. Gráficos de superfície: modelo matemático (Equação 4.4). O rendimento em Beta aumenta em direção às cores em vermelho e diminui em direção ao roxo.



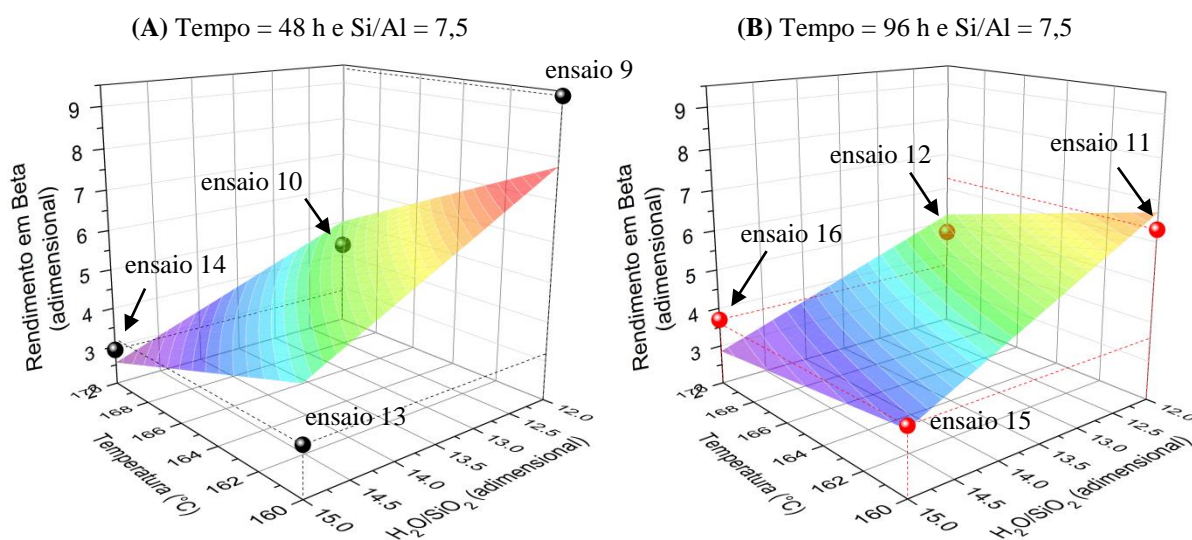
De acordo com a Figura 4.8, os valores maiores de  $R_{ZBeta}$  foram observados nas regiões nas quais o tempo e a temperatura é igual ou menor que 48 horas e a partir de 165 °C, respectivamente. Este resultado corrobora com os dados apresentados por Vaudry *et al.* (1997) que relataram que baixas temperaturas favorecem uma decomposição lenta dos cátions  $TEA^+$

(direcionador estrutural), permitindo uma orientação mais efetiva e, conseqüentemente, a formação de uma zeólita Beta com boa cristalinidade.

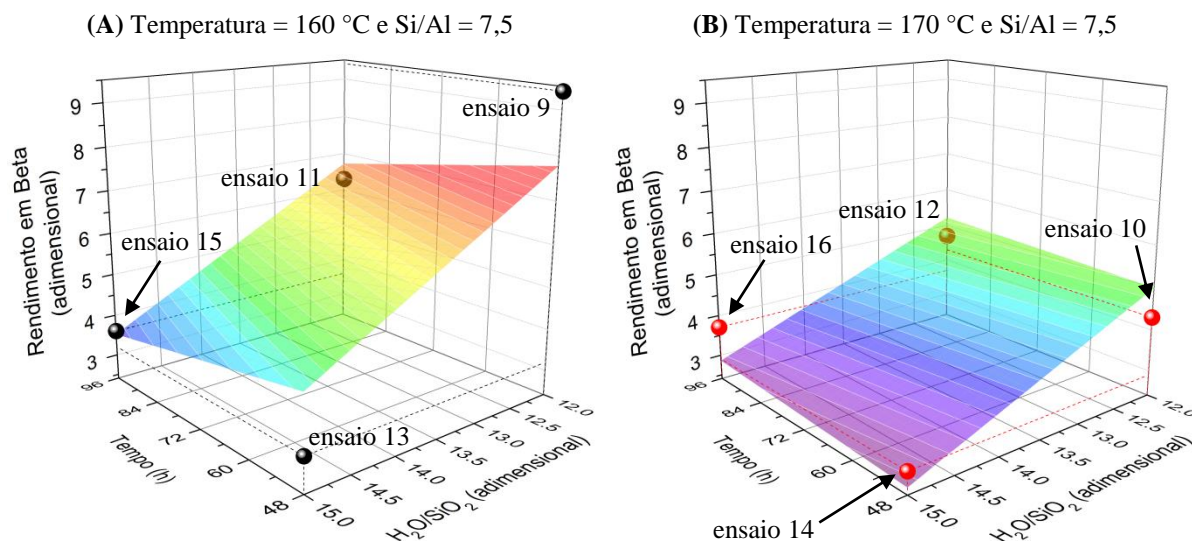
Com relação à variável tempo, Mintova *et al.* (2006) estudaram a cinética de cristalização da zeólita Beta e observaram que após 40 horas as amostras já apresentavam a estrutura BEA. Quantitativamente, a intensidade dos picos de DRX característicos da estrutura BEA aumentou até um tempo máximo de 65 horas. Por outro lado, ao estudarem o comportamento da cristalização da zeólita Beta a seco, Matsukata *et al.* (2002) obtiveram a fase BEA altamente cristalina utilizando uma temperatura de 175 °C e um tempo de 24 horas. Os autores sugeriram que a estrutura da zeólita Beta possui uma periodicidade de desenvolvimento rápida ao longo do período de cristalização entre 21 e 24 horas. Nos resultados do DCC deste trabalho, o maior valor de  $R_{Z\beta}$  foi obtido no ensaio 9, com tempo de 48 horas e temperatura de 160 °C. Assim, sugere-se que valores inferiores a 165 °C e 48 horas poderiam favorecer o rendimento em zeólita Beta.

A Figura 4.9 mostra o comportamento de  $R_{Z\beta}$  em relação à interação temperatura e razão  $H_2O/SiO_2$  para (A) tempo = 48 h e Si/Al = 7,5 e (B) tempo = 96 h e Si/Al = 7,5. Mais adiante, a Figura 4.10 mostra a interação entre tempo e razão  $H_2O/SiO_2$  para (A) temperatura = 160 °C e Si/Al = 7,5 e (B) temperatura = 170 °C e Si/Al = 7,5. Da mesma forma que anteriormente, o rendimento em Beta aumenta em direção as cores em vermelho e diminui em direção ao roxo.

**Figura 4.9** Rendimento em Beta ( $R_{Z\beta}$ ) em função da temperatura e da razão  $H_2O/SiO_2$ . Círculos: valores obtidos experimentalmente. Gráficos de superfície: modelo matemático (Equação 4.4). O rendimento em Beta aumenta em direção as cores em vermelho e diminui em direção ao roxo.



**Figura 4.10** Rendimento em Beta ( $R_{Z\text{Beta}}$ ) em função do tempo e da razão  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ . Círculos: valores obtidos experimentalmente. Gráficos de superfície: modelo matemático (Equação 4.4). O rendimento em Beta aumenta em direção as cores em vermelho e diminui em direção ao roxo.



Goretsky *et al.* (1999) estudaram a característica hidrofóbica dos agentes direcionadores da síntese da zeólita Beta. Os autores sugerem que, durante o período de indução da zeólita Beta, quanto maior o número de moléculas de água presentes na estrutura da zeólita, maior será a energia necessária para substituir estas moléculas de água por oligômeros de aluminossilicatos, unidade fundamental deste tipo de material. A interação hidrofílica entre os cátions  $\text{TEA}^+$  e as moléculas de água é mais forte na zeólita Beta quando comparada a outros tipos de zeólita como, por exemplo, a zeólita ZSM-5. Os resultados apresentados neste trabalho sugerem que temperaturas menores que 160 °C e baixos valores de  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  ( $\leq 12.0$ ) favoreçam o rendimento em zeólita Beta. Simultaneamente, a decomposição dos cátions  $\text{TEA}^+$  também estaria sendo favorecida em temperaturas baixas, o que também poderia estar facilitando a formação da zeólita Beta. Desta forma, conforme os dados da Figura 4.10, o tempo de cristalização necessário para sintetizar zeólitas Beta em temperaturas baixas (160 °C) e com baixos valores de  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  ( $\leq 12.0$ ) deve ser o menor possível, ou seja, 48 horas. Nas condições mencionadas anteriormente, a zeólita perde cristalinidade se o gel é mantido mais tempo na estufa.

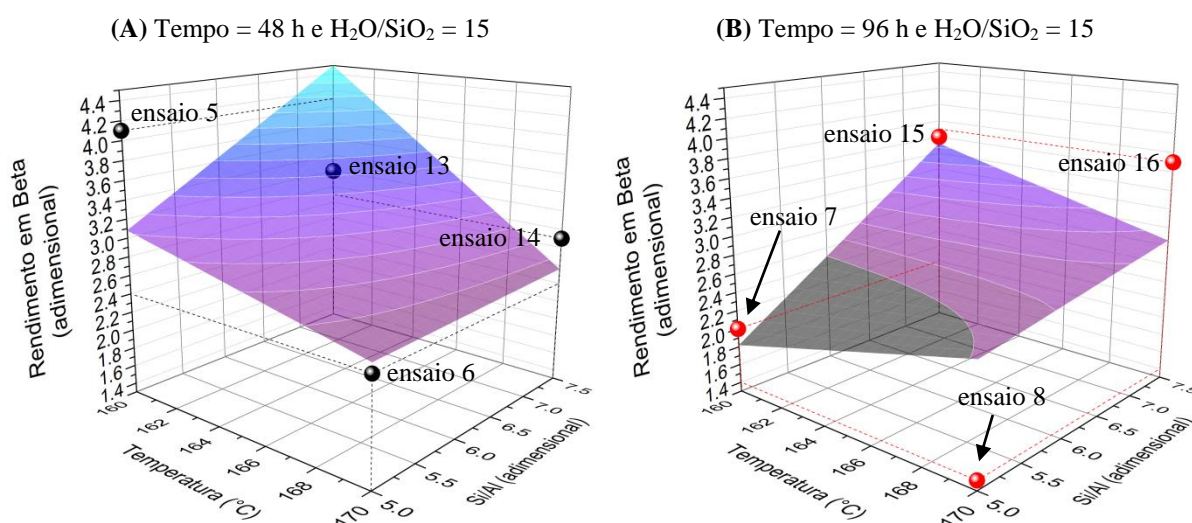
Segundo Bushuev *et al.* (2010), todos os reagentes de síntese inicialmente se encontra em seu estado hidratado. Os íons cuja composição difere da composição do gel de síntese são dissolvidos considerando suas respectivas esferas de hidratação e o efeito de solvatação preferencial. A oclusão destes íons na rede da zeólita Beta durante o processo de cristalização pode manter a hidratação destas esferas. A hidrofobicidade do cátion orgânico baseado no seu



tamanho e distribuição de carga (no caso da zeólita Beta, o cátion  $\text{TEA}^+$  utilizado como direcionador estrutural), sugere a existência de uma forte interação com as moléculas de água, que possuem fortes propriedades hidrofílicas devido à presença de grupos hidroxila (BURTON *et al.*, 2005). Neste contexto, vários mecanismos de estabilização da estrutura zeolítica vem sendo propostos, incluindo o preenchimento do volume vazio desta estrutura com o intuito de evitar o colapso da mesma.

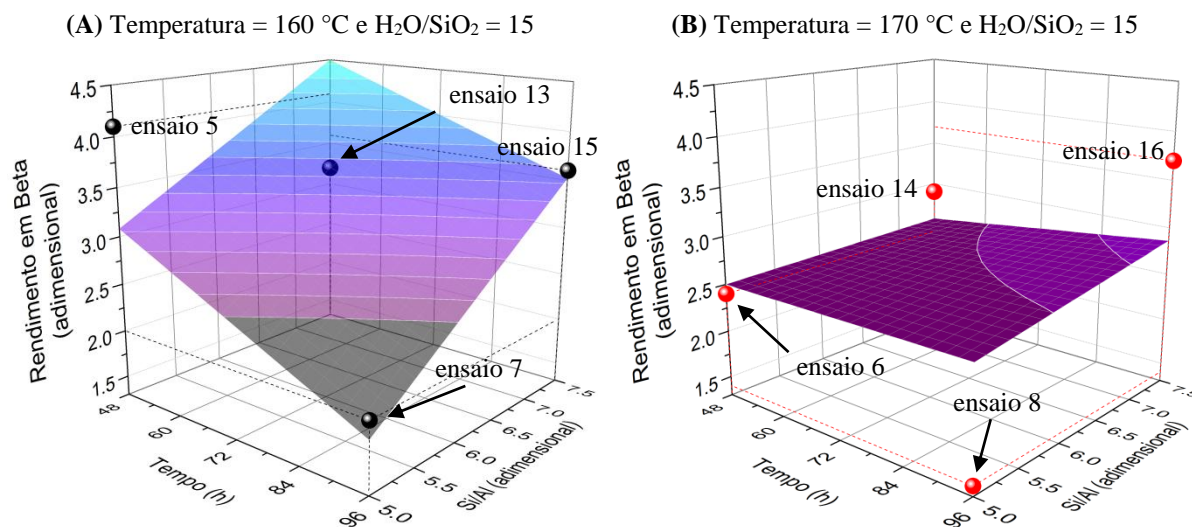
A Figura 4.11 mostra o comportamento de  $R_{Z\text{Beta}}$  em relação à interação temperatura e razão Si/Al para (A) tempo = 48 h e  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 15$  e (B) tempo = 96 h e  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 15$ . Mais adiante, a Figura 4.12 apresenta o efeito da interação entre tempo e razão Si/Al no rendimento em Beta para (A) temperatura = 160 °C e  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 15$  e (B) temperatura = 170 °C e  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 15$ . Especificamente nestas duas figuras, o rendimento em Beta aumenta em direção ao azul e diminui em direção ao roxo e preto.

**Figura 4.11** Rendimento em Beta ( $R_{Z\text{Beta}}$ ) em função da temperatura e da razão Si/Al. Círculos: valores obtidos experimentalmente. Gráficos de superfície: modelo matemático (Equação 4.4). O rendimento em Beta aumenta em direção as cores em vermelho e diminui em direção ao roxo.



Os dados apresentados na Figura 4.11 revelam que temperaturas entre 160 °C e 165 °C, e valores elevados de Si/Al favorecem o rendimento em Beta. Atualmente, os tipos de zeólita disponíveis no mercado possuem razão Si/Al maiores que 12,5. Como foi descrito ao longo deste capítulo uma das principais dificuldades em sintetizar a zeólita Beta com baixos valores de Si/Al está em manter a estabilidade estrutural deste material. Por outro lado, a utilização de temperaturas elevadas e baixa razão Si/Al leva a formação de outras fases, como por exemplo, MOR, GIS e MFI (BORADE; CLEARFIELD, 1995; VAUDRY *et al.*, 1997; MAJANO, 2009).

**Figura 4.12** Rendimento em Beta ( $R_{Z\text{Beta}}$ ) em função do tempo e da razão Si/Al. Círculos: valores obtidos experimentalmente. Gráficos de superfície: modelo matemático (Equação 4.4). O rendimento em Beta aumenta em direção as cores em vermelho e diminui em direção ao roxo.



A Figura 4.12 mostra que, na temperatura de 160 °C, o rendimento em Beta é proporcional à razão Si/Al e inversamente proporcional ao tempo de cristalização. Todavia, na temperatura de 170 °C, o efeito destas duas variáveis no rendimento em Beta é bem sutil, com exceção do ponto experimental obtido em 96 h e Si/Al = 5.

#### 4.3.3. Conclusões parciais sobre os modelos obtidos pelo DCC

Dois tipos de modelos matemáticos foram desenvolvidos com a aplicação de planejamentos do tipo Delineamento Composto Central (DCC).

Um primeiro modelo foi desenvolvido para descrever o comportamento da intensidade de difração relativa ( $I_{RD}$ ) em função das seguintes variáveis de síntese: temperatura, tempo e razões  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  e Si/Al. Dentre os modelos matemáticos avaliados para esta variável resposta, o modelo linear simples com interações de segunda ordem foi o mais adequado. De acordo com a variância, para um nível de 95% de confiabilidade, 76% dos dados experimentais puderam ser explicados por este modelo.

Um segundo modelo foi desenvolvido para descrever o comportamento do rendimento em Beta ( $R_{Z\text{Beta}}$ ) em função das variáveis de síntese. Dentre os modelos matemáticos avaliados para esta variável resposta, o modelo mais adequado também foi um modelo linear simples com interações de segunda ordem. De acordo com a variância, para um nível de 95% de confiabilidade, 72% dos dados experimentais puderam ser explicados por este modelo.

Em ambos os modelos matemáticos foi possível observar que a extração dos pontos axiais, ou seja, os pontos que extrapolam o limite experimental do planejamento fatorial completo, melhorou a representatividade dos dados experimentais. Este fato foi posteriormente comprovado através de uma nova análise de variância, na qual 88% e 86% dos dados experimentais puderam ser explicados pelos modelos matemáticos para  $I_{RD}$  e  $R_{ZBeta}$ , respectivamente.

Os resultados obtidos no DCC permitiram chegar a algumas conclusões parciais:

- ✓ Considerando os limites experimentais estabelecidos para as variáveis de síntese, foi possível sintetizar uma zeólita Beta rica em alumínio com valores da razão Si/Al entre 5 e 7,5;
- ✓ No que diz respeito ao comportamento do rendimento em Beta em função do tempo e da temperatura, foi observado que nas regiões experimentais nas quais o tempo e a temperatura são iguais a 48 horas e 160 °C, respectivamente, o rendimento em Beta foi maior que 9. Os resultados também demonstraram que temperaturas e razões  $H_2O/SiO_2$  baixas favorecem o rendimento em Beta;
- ✓ Os resultados também sugerem que, dentro dos limites utilizados, o rendimento em Beta é inversamente proporcional à temperaturas e diretamente proporcional à razão Si/Al.
- ✓ Em relação à interação entre tempo e razão Si/Al, os resultados sugerem manter o tempo de cristalização no seu nível inferior (48 horas ou menos).

Continuando o trabalho, a próxima etapa envolveu a preparação e caracterização de catalisadores bifuncionais e aplicação dos mesmos na reação de isomerização do *n*-hexano.

## 4.4. Preparação de catalisadores bimetálicos

### 4.4.1. Troca amoniacal

A primeira etapa da preparação dos suportes dos catalisadores foi realizada através da troca iônica das zeólitas com solução de cloreto de amônio segundo o procedimento experimental descrito no subitem 3.9.1 (Capítulo 3). Os suportes preparados e suas principais características podem ser visualizados no Quadro 3.5.

Ao adicionar a solução de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  à solução contendo a zeólita, foi observado uma alteração brusca do valor do pH que anteriormente se encontrava elevado, tornando-se instantaneamente ácido após a adição desta solução. Posteriormente, durante o processo de troca iônica e conforme as informações apresentadas na Tabela 4.20, o valor do pH manteve-se constante sem nenhuma alteração significativa. Este mesmo comportamento foi observado nos trabalhos realizados por Lima (2008) e Barsi (2009).

**Tabela 4.20** Monitoramento do pH durante a troca iônica com solução de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Tempo	pH do Sistema		
	$\text{NH}_4\text{-Al-Beta}$ ( $\text{NH}_4\text{ZAl}_{7,5}$ )	$\text{NH}_4\text{-Beta}$ ( $\text{NH}_4\text{ZB}_{9,0}$ )	$\text{NH}_4\text{-USY}$ ( $\text{NH}_4\text{ZY}_{3,0}$ )
Início	2,6	3,7	4,0
8 h	2,2	3,8	3,5
24 h	3,1	3,8	3,8
48 h	3,2	3,8	4,2

Foi observado também que o intervalo de pH do meio reacional no qual o suporte  $\text{ZAl}_{7,5}$  foi inserido apresentou um valor inferior quando comparado aos demais suportes do Quadro 3.5. De acordo com Majano *et al.* (2009), a inserção de átomos de Al na rede da zeólita Beta não só favorece a sua acidez, como também aumenta sua hidrofiliabilidade e capacidade de troca iônica. A suposição a ser feita seria de que a inserção de Al na rede da zeólita aumentaria a presença das espécies  $\text{AlO}_4^-$  e com a acidificação do meio a estrutura adsorve íons  $\text{NH}_4^+$ , facilitando a troca dos demais ânions presentes na mesma estrutura.

Posteriormente, os filtrados resultantes da troca iônica das amostras  $\text{NH}_4\text{ZAl}_{7,5}$  e  $\text{NH}_4\text{ZB}_{9,0}$  foram submetidos também a análise química elementar conforme o procedimento descrito anteriormente. Os resultados desta análise podem ser visualizados na Tabela 4.21.

Através dos resultados da análise química foi possível verificar que em todas as amostras nas quais foram efetuadas a troca amoniacal, ocorreu perda de alumínio após a troca iônica de 48 horas. Para a amostra  $\text{NH}_4\text{ZAl}_{7,5}$ , a quantidade de Al lixiviado foi maior quando comparado a amostra  $\text{NH}_4\text{ZB}_9$ . Uma possível suposição a ser feita se trata da existência de átomos de alumínio extra rede e que parte da troca da solução com  $\text{NH}_4\text{Cl}$  deve estar ocorrendo com estas espécies, e que parte desta troca esteja ocorrendo de forma incompleta. Este mesmo comportamento foi observado por Lima (2008) ao realizar a troca de zeólitas Beta com razão Si/Al 9 e 19.

**Tabela 4.21** Teor de Al presente nos filtrados da troca iônica.

Suportes	Antes da troca iônica		Após 48 horas de troca iônica	
	g de Al g <sup>-1</sup> (a)	n° de mols de Al g <sup>-1</sup> (a)	g de Al g <sup>-1</sup> (a)	n° de mols de Al g <sup>-1</sup> (a)
NH <sub>4</sub> ZB <sub>9,0</sub>	0,091	3,36 x 10 <sup>-3</sup>	1,63 x 10 <sup>-4</sup>	6,06 x 10 <sup>-6</sup>
NH <sub>4</sub> ZAl <sub>7,5</sub>	0,095	3,51 x 10 <sup>-3</sup>	1,87 x 10 <sup>-4</sup>	6,93 x 10 <sup>-6</sup>
NH <sub>4</sub> ZY <sub>3,0</sub> (b)	0,048	1,45 x 10 <sup>-3</sup>	1,78 x 10 <sup>-7</sup> (após 24 horas de troca)	

(a) Todos os cálculos foram feitas na proporção de g Al g<sup>-1</sup> de zeólita e n° mols de Al g<sup>-1</sup> de zeólita.

(b) Informações obtidas a partir da referência Jordão (2001).

#### 4.4.2. Troca metálica competitiva

A segunda etapa da preparação dos catalisadores bimetálicos envolveu a troca iônica competitiva das zeólitas de acordo com o procedimento experimental mencionado no subitem 3.9.2 (Quadro 3.6) e descrito no Apêndice A. Posteriormente, os filtrados resultantes desta troca foram submetidos a análise química elementar e utilizados para calcular a eficiência de troca de acordo com a Equação 3.21 (subitem 3.11.1).

Os resultados da análise química e da eficiência da troca competitiva podem ser visualizados na Tabela 4.22.

**Tabela 4.22** Eficiência da troca iônica competitiva dos suportes dos catalisadores bimetálicos.

Catalisadores		$Tm_s$ (mg)	$Tm_f$ (mg)	Ef <sub>TIC</sub> (%)*
PtNi-NH <sub>4</sub> ZB <sub>9,0</sub>	Pt	115,5	1,3	98,9
	Ni	97,4	3,8	96,1
PtNi-NH <sub>4</sub> ZAl <sub>7,5</sub>	Pt	124,8	0,6	99,5
	Ni	66,9	2,1	96,9
PtNi-NH <sub>4</sub> ZY <sub>3,0</sub>	Pt	124,8	4,8	96,1
	Ni	66,9	3,3	95,1

\*Valores calculados para teor de metal total de 240 μmol g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>.

Os resultados da Tabela 4.22 demonstram que não houve alterações significativas na eficiência de troca iônica competitiva para os precursores dos catalisadores preparadas. O mesmo padrão de comportamento foi observado nos precursores preparados por Lima (2008) e Barsi (2009). A diferença da eficiência de troca entre os metais Pt e Ni também foi observado por Jordão (2001), Lima (2008) e Barsi (2009). De acordo com estudos realizados por Simões (1999) e Lima (2009), quanto maior o pH melhor, maior a eficiência de troca para o níquel,

pois este aumento implica em maior concentração de íons  $\text{OH}^-$ , liberados após hidrólise do complexo metálico  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{6+}$ , facilitando assim a eficiência do cátion  $\text{Ni}^{2+}$ .

#### 4.4.3. Conclusões parciais sobre a etapa de preparação

Na etapa de troca amoniacal dos suportes (subitem 3.9.1), foi possível observar a acidez do material, evidenciado pela alteração brusca do valor do pH que anteriormente se encontrava básico, tornando-se imediatamente ácido após a adição da solução de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Nesta etapa também foi possível observar que, para amostra  $\text{ZAl}_{7,5}$  sintetizada em laboratório, o valor de pH foi inferior quando comparado aos demais suportes, sugerindo que a inserção de átomos de Al na rede da zeólita Beta não só favorece a sua acidez, como também aumenta sua hidrofiliabilidade e capacidade de troca iônica. Na etapa da troca metálica, para esta mesma amostra, a quantidade de Al não trocado foi maior quando comparado a outras zeólitas (Beta e USY comercial), sugerindo que a existência de átomos de alumínio extra rede e que parte da troca metálica esteja ocorrendo de forma incompleta. A análise química dos filtrados obtidos a partir da troca metálica revelaram baixos valores dos metais Al e Ni, evidenciando uma elevada eficiência da troca.

### 4.5. Caracterização dos catalisadores bimetálicos

#### 4.5.1. Caracterização dos suportes

Após a preparação dos precursores dos catalisadores bimetálicos, os mesmos foram caracterizados por MEV com EDS. Posteriormente, foram realizadas adsorções e dessorções de nitrogênio. As amostras caracterizadas por MEV com EDS foram preparadas de acordo com o procedimento experimental estabelecido no subitem 3.11.3 (Capítulo 3). Os resultados de EDS podem ser visualizados na Tabela 4.23.

**Tabela 4.23** Resultados da análise de EDS obtidos a partir dos suportes dos catalisadores.

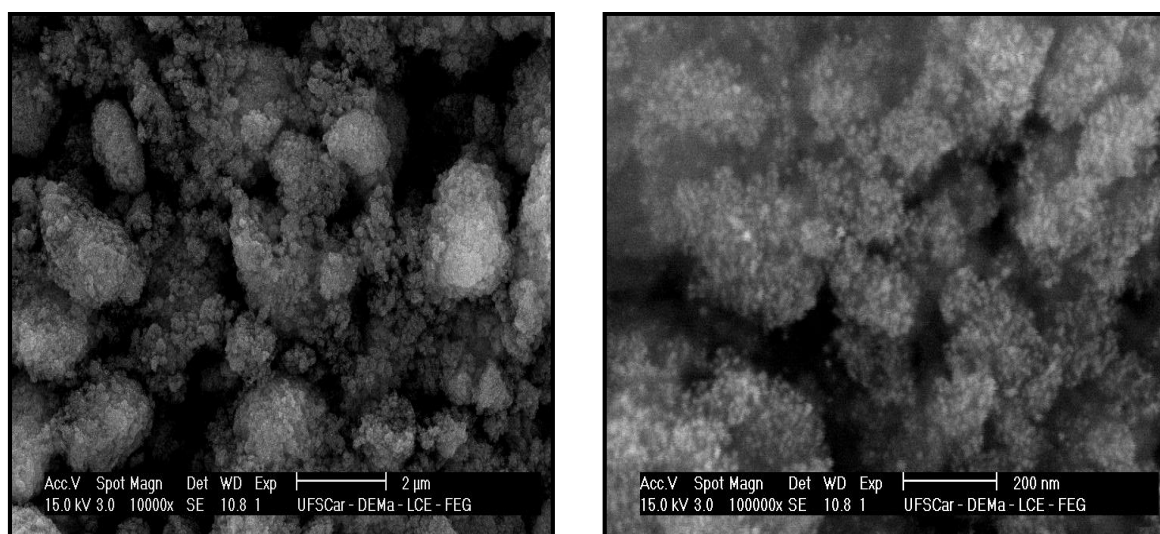
Suportes	Origem	Razão Si/Al Esperada	Valor Médio da Razão Si/Al (EDS)*
Zeólita Beta ( $\text{ZB}_{9,0}$ )	Zeolyst	9,0	9,2
Zeólita Al-Beta ( $\text{ZAl}_{7,5}$ )	LabCat	7,5	7,3
Zeólita USY ( $\text{ZY}_{3,0}$ )	Engelhard	3,0	2,9

\*Valores baseados na média calculada a partir de 5 regiões diferentes em cada amostra.

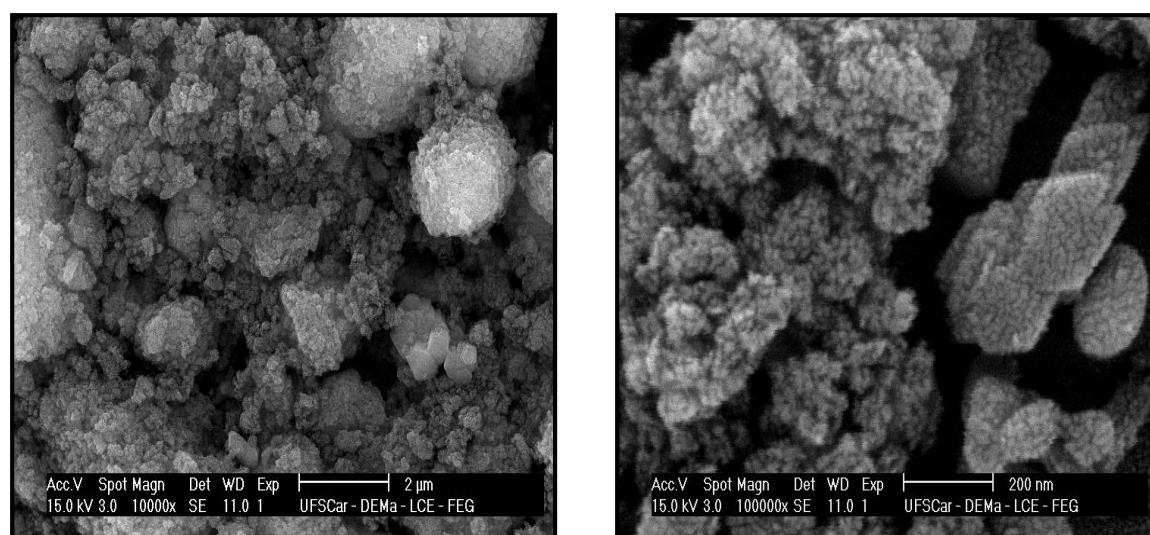
Os resultados obtidos por EDS confirmaram os valores esperados de razão Si/Al nas amostras analisadas. Estes resultados também corroboram com aqueles obtidos através da análise química elementar via úmida (Tabela 4.7) e comprovam o valor da razão Si/Al da zeólita Beta sintetizada em laboratório (ZAl<sub>7,5</sub>).

As Figuras 4.13 a 4.15 mostram algumas micrografias eletrônicas de varredura (MEV) das amostras ZB<sub>9,0</sub>, ZAl<sub>7,5</sub> e ZY<sub>3,0</sub>, respectivamente.

**Figura 4.13** Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) da amostra ZB<sub>9,0</sub>.



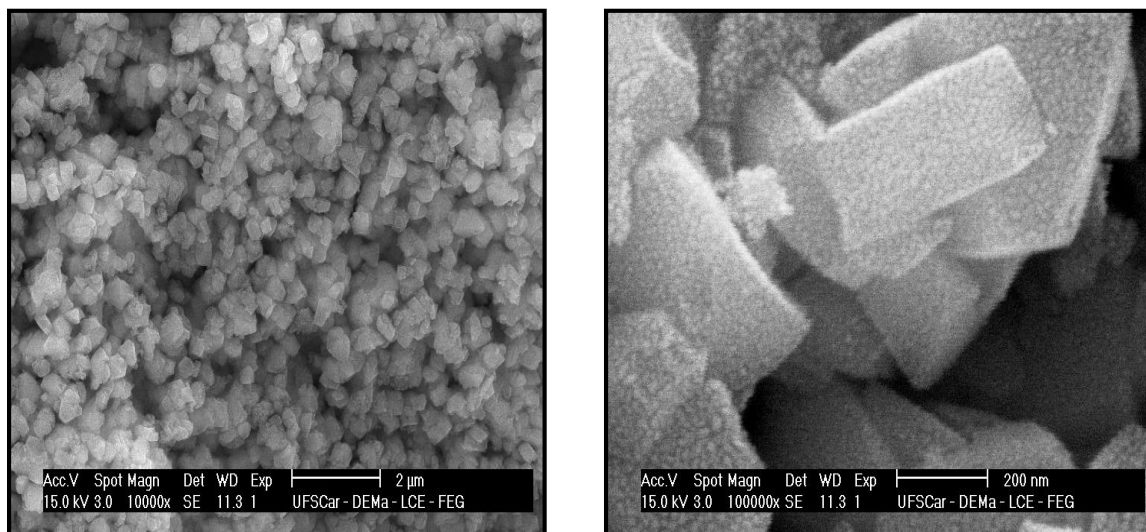
**Figura 4.14** Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) da amostra ZAl<sub>7,5</sub>.



As micrografias revelam que a estrutura da zeólita Beta (Figuras 4.13 e 4.14) é formada de agregados de cristalitos muito pequenos cuja dimensão pode ser visualizada somente por microscopia de transmissão de alta resolução formando agregados de aspecto esponjoso. Nenhuma diferença visual significativa foi observada quando as micrografias das amostras

ZB<sub>9,0</sub> (Figura 4.13) e ZAl<sub>7,5</sub> (Figura 4.14) foram comparadas. Já a amostra ZY<sub>3,0</sub> (Figura 4.15), pertencente a outro tipo de estrutura (zeólita Y), obviamente apresentou diferenças morfológicas nitidamente significativas quando comparadas as demais. Como pode ser observado na Figura 4.15, a zeólita Y é formada por partículas bem definidas em forma de prismas hexagonais cujas dimensões são de aproximadamente 500 nm.

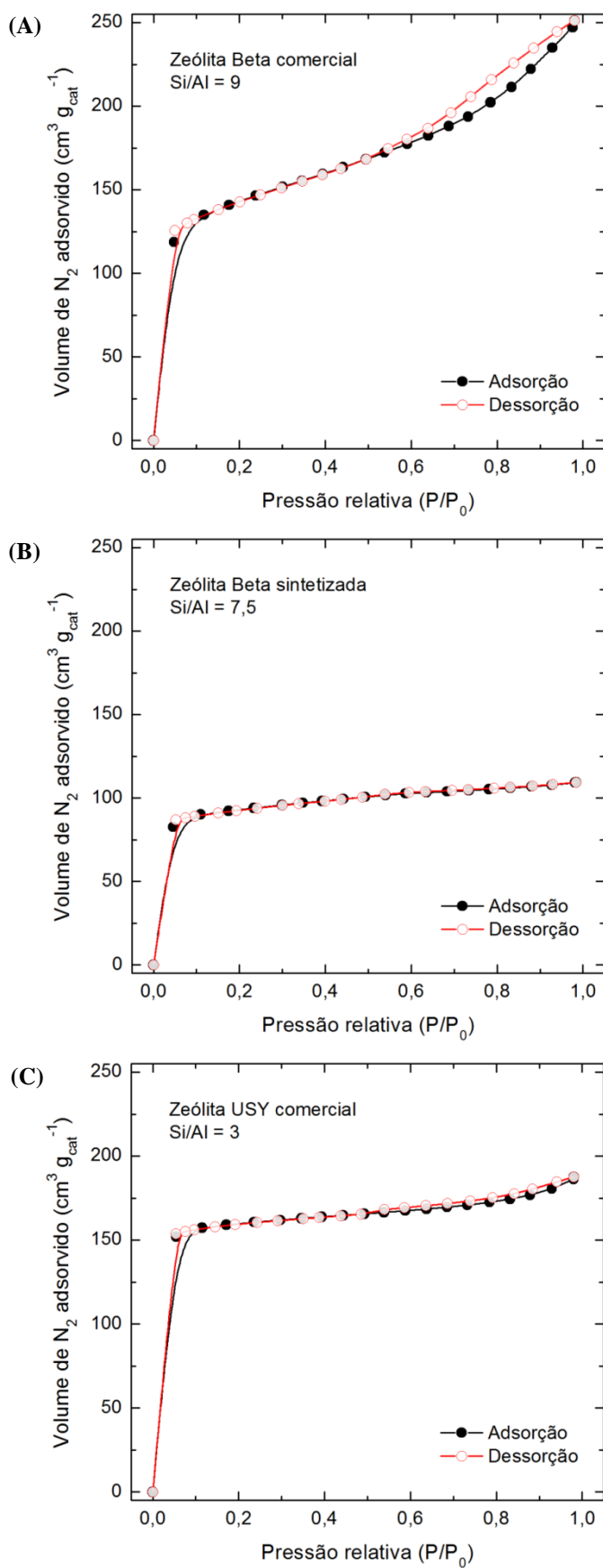
**Figura 4.15** Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) da amostra ZY<sub>3,0</sub>.



A Figura 4.16 mostra as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das amostras ZB<sub>9,0</sub>, ZAl<sub>7,5</sub> e ZY<sub>3,0</sub>, obtidas de acordo com o procedimento descrito no subitem 3.11.4 do Capítulo 3. As propriedades texturais destas zeólitas, obtidas a partir do ajuste das isotermas de adsorção e dessorção, são mostradas na Tabela 4.24. As áreas específicas externa e interna assim como o volume médio de poros foram calculadas pelo método *t* (DE BOER *et al.*, 1964). O diâmetro médio de poros foi calculado pelo método BJH, proposto por Barrett *et al.* (1951). Na Figura 4.16-A observa-se que a isoterma da zeólita Beta comercial (Si/Al = 9,0) corresponde a uma isoterma de uma zeólita com cristalitos muito pequenos. Estas isotermas apresentaram um patamar para valores de  $P/P_0$  entre 0,05 e 0,4, com posterior formação de histerese, típico da presença de mesoporos, neste caso formado entre os cristalitos (GUINET, 2004). Já a zeólita USY comercial (Si/Al = 3,0) apresentou uma isoterma característica de sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas (tipo I). Neste tipo de isoterma, a quantidade de nitrogênio adsorvido tende para um valor limite quando  $P/P_0$  tende para 1,0 (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987). Por outro lado, a zeólita USY possui cristais bem maiores e, desta forma, sua área específica externa ( $34 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) é bem menor do que a área específica externa da zeólita Beta ( $142 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ).



**Figura 4.16** Isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$ : (A) zeólita Beta comercial (Si/Al = 9,0), (B) zeólita Beta sintetizada (Si/Al = 7,5) e (C) zeólita USY comercial (Si/Al = 3,0).



**Tabela 4.24** Propriedades texturais das zeólitas.

Amostras	Área externa <sup>(a)</sup> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Área interna <sup>(a)</sup> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Volume de poros <sup>(a)</sup> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
Zeólita Beta (ZB <sub>9,0</sub> )	142	320	0,17
Zeólita Al-Beta (ZAl <sub>7,5</sub> )	23	267	0,14
Zeólita USY (ZY <sub>3,0</sub> )	34	450	0,23

<sup>(a)</sup> As áreas específicas externa e interna, assim como o volume médio de poros foram calculados pelo método *t* (DE BOER *et al.*, 1964).

<sup>(b)</sup> O diâmetro médio de poros foi calculado pelo método proposto por Barrett *et al.* (1951).

A zeólita Al-Beta (Si/Al = 7,5) sintetizada neste trabalho possui isoterma de adsorção correspondente ao tipo I (Figura 4.16-B) e área externa de 23 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (Tabela 4.24). Conforme também observado por Majano *et al.* (2009), a área específica externa de zeólitas Beta é diretamente proporcional à razão Si/Al utilizada na síntese. Ao sintetizarem uma zeólita Beta rica em alumínio, Majano *et al.* (2009) e Valiullin *et al.* (2011) observaram isotermas de adsorção semelhantes às isotermas obtidas neste trabalho. Os autores sugeriram que a amostra que apresentou este tipo de isoterma possuía menor mesoporosidade quando comparada à zeólita Beta com maior razão Si/Al. Eles atribuíram a diminuição da mesoporosidade ao intercrescimento dos polimorfos formados por cristalitos de dimensões maiores.

#### 4.5.2. Caracterização dos catalisadores bimetálicos

Dando continuidade a parte de caracterização dos precursores dos catalisadores, as amostras da Tabela 4.22 foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com EDS, microscopia eletrônica de transmissão (MET) e por absorção de raios X (XAS) resolvida na temperatura durante redução em atmosfera de uma mistura 5% H<sub>2</sub>/He.

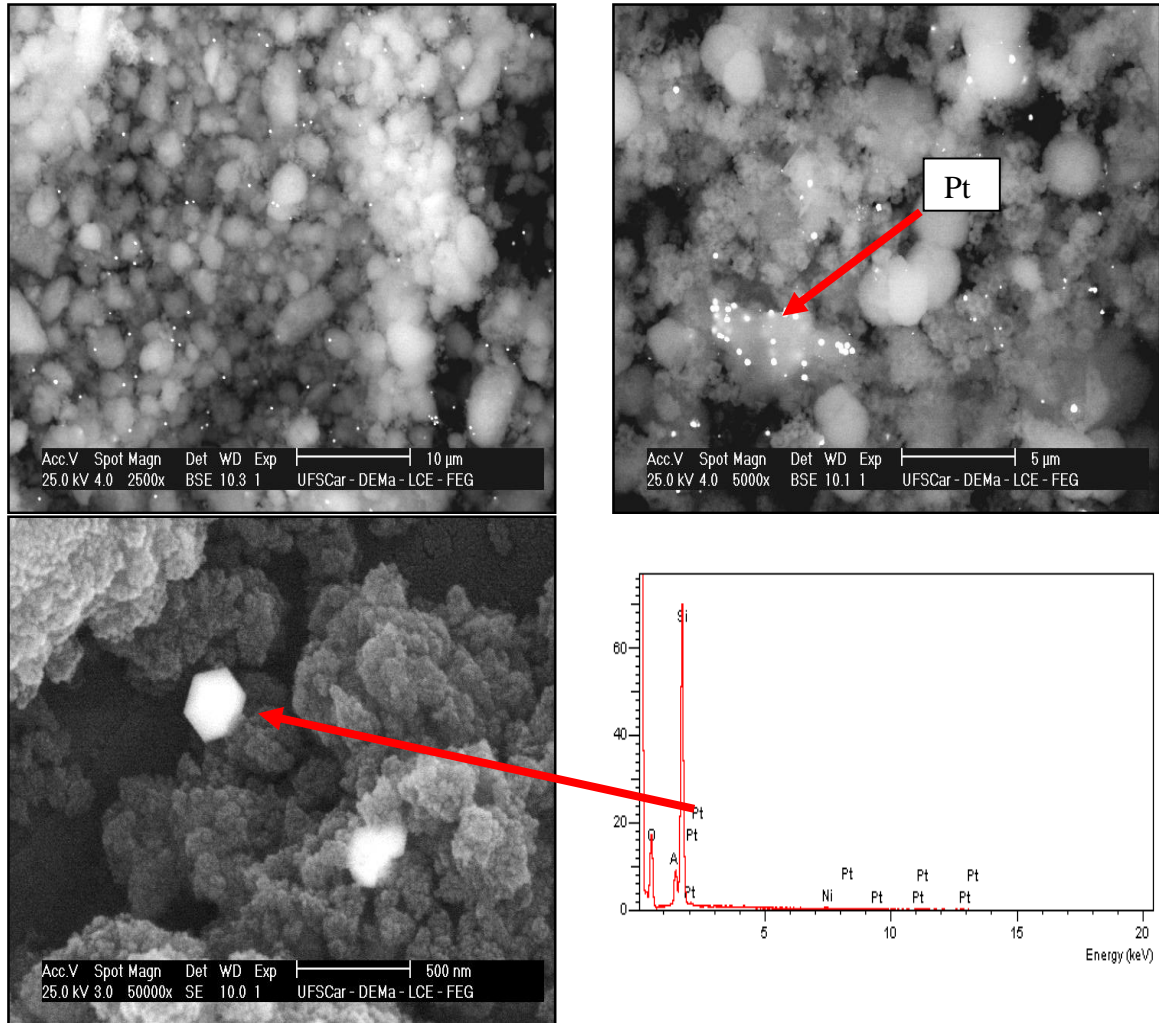
##### A) Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com EDS

A primeira técnica de caracterização empregada nos catalisadores bimetálicos foi a microscopia eletrônica de varredura com EDS para identificação das partículas de Pt e Ni. As micrografias das amostras PtNi-H-ZB<sub>9,0</sub>, PtNi-H-ZAl<sub>7,5</sub> e PtNi-H-ZY<sub>3,0</sub> podem ser visualizadas nas Figuras 4.17 a 4.19.

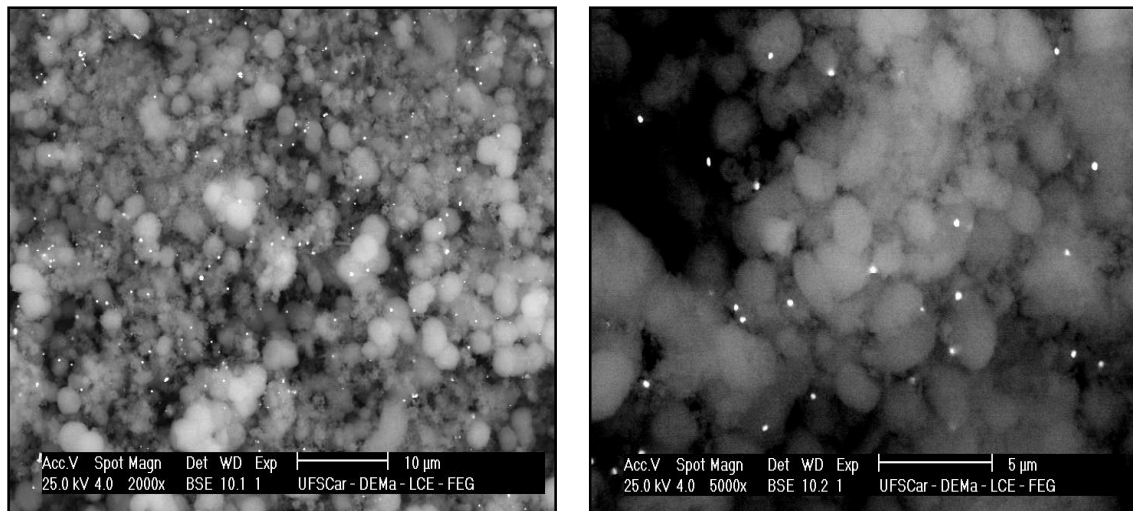
As micrografias de todas as amostras confirmaram a presença de cristais de platina homogeneamente dispersos sobre os suportes. É possível ver nas micrografias das amostras PtNi-H-ZB<sub>9,0</sub> e PtNi-H-ZAl<sub>7,5</sub> (Figuras 4.17 e 4.18, respectivamente), que a estrutura de ambas

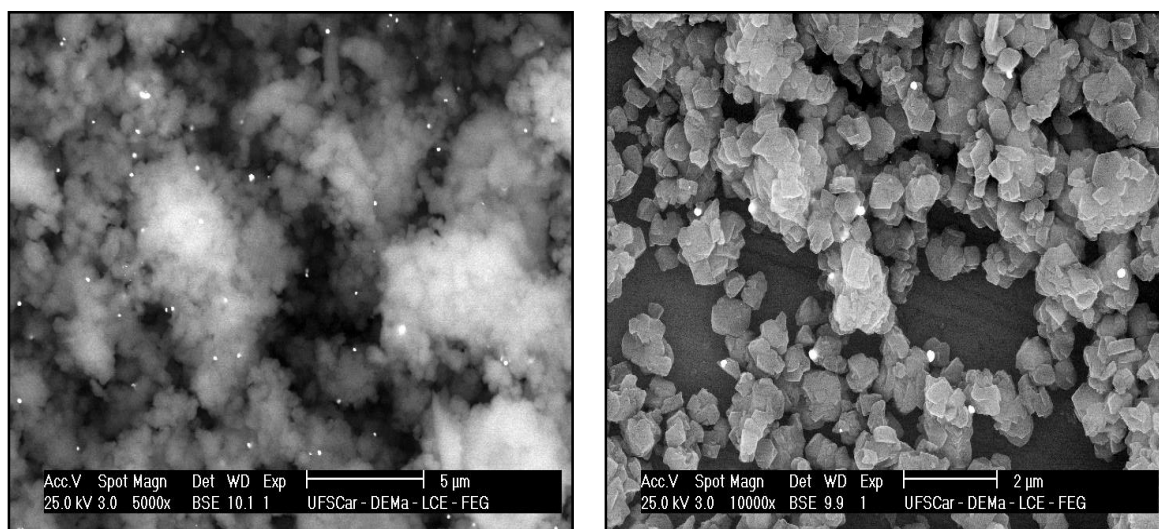
as amostras é semelhante. Por outro lado, a amostra PtNi-H-ZY<sub>3,0</sub> apresenta uma estrutura bem definida mas distinta das zeólitas Beta.

**Figura 4.17** Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) da amostra PtNi-H-ZB<sub>9,0</sub>.

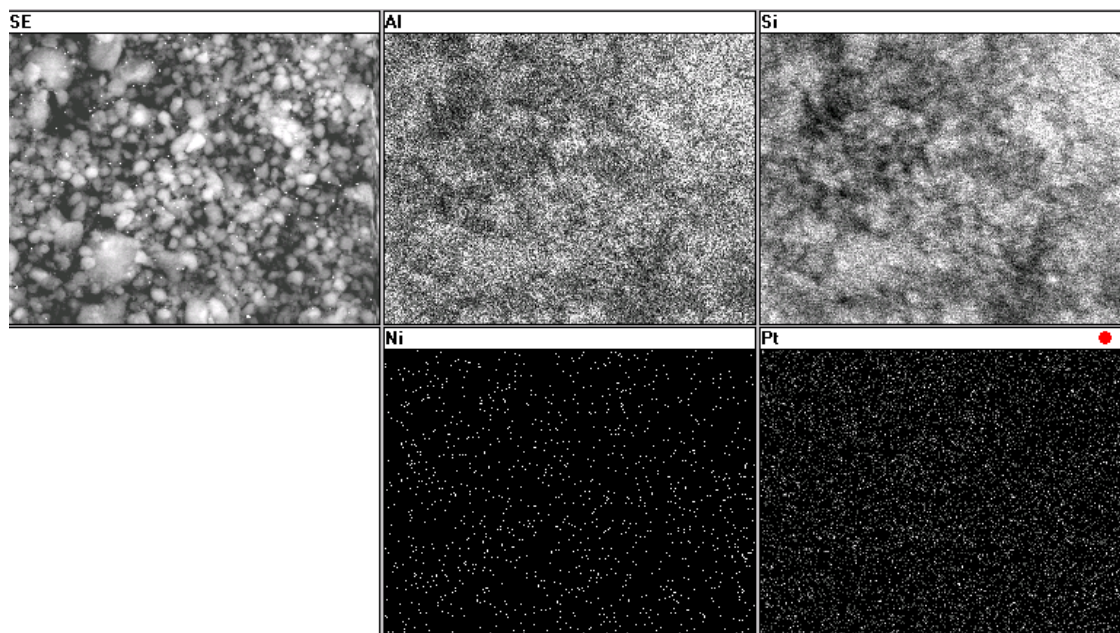


**Figura 4.18** Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) da amostra PtNi-H-ZB<sub>7,5</sub>.

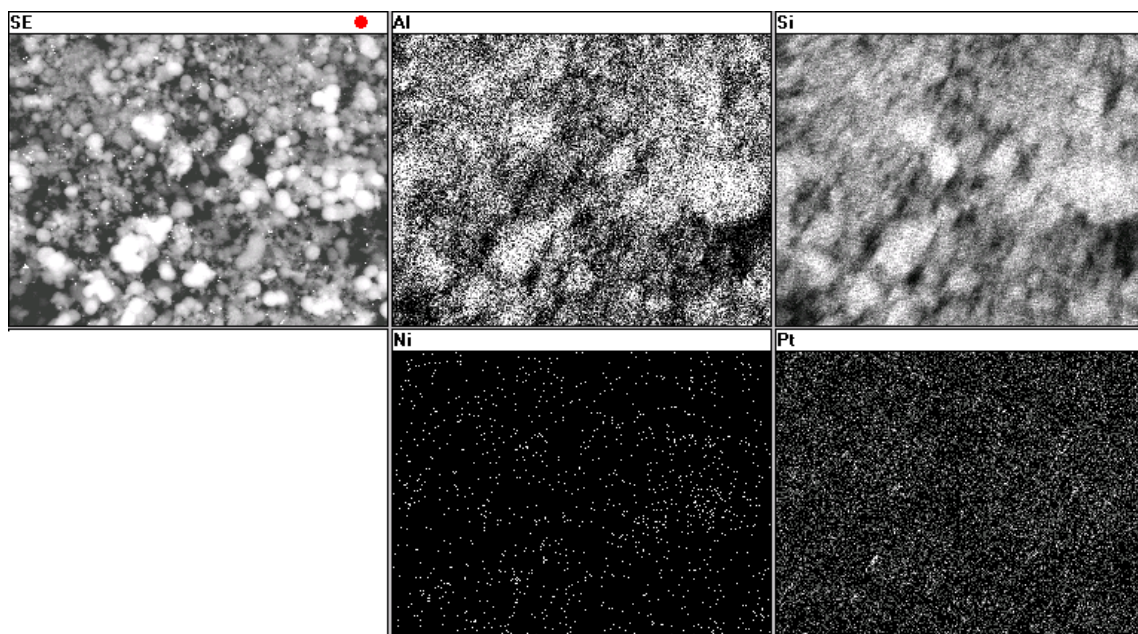


**Figura 4.19** Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) da amostra PtNi-H-ZY<sub>3,0</sub>.

Adicionalmente às micrografias de varredura, foram realizados mapeamentos químicos dos elementos Al, Si, Ni e Pt presentes nas amostras PtNi-H-ZB<sub>9,0</sub> e PtNi-H-ZAl<sub>7,5</sub>. As micrografias destas análises podem ser visualizadas nas Figuras 4.20 e 4.21, respectivamente. O objetivo destas análises é simplesmente mostrar que tanto a platina como o níquel estão homogeneamente distribuídos na superfície das zeólitas.

**Figura 4.20** Mapeamento químico da amostra PtNi-H-ZB<sub>9,0</sub>. Escala: 10 µm.



**Figura 4.21** Mapeamento químico da amostra PtNi-H-ZB<sub>7,5</sub>. Escala: 10 μm.

## B) Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

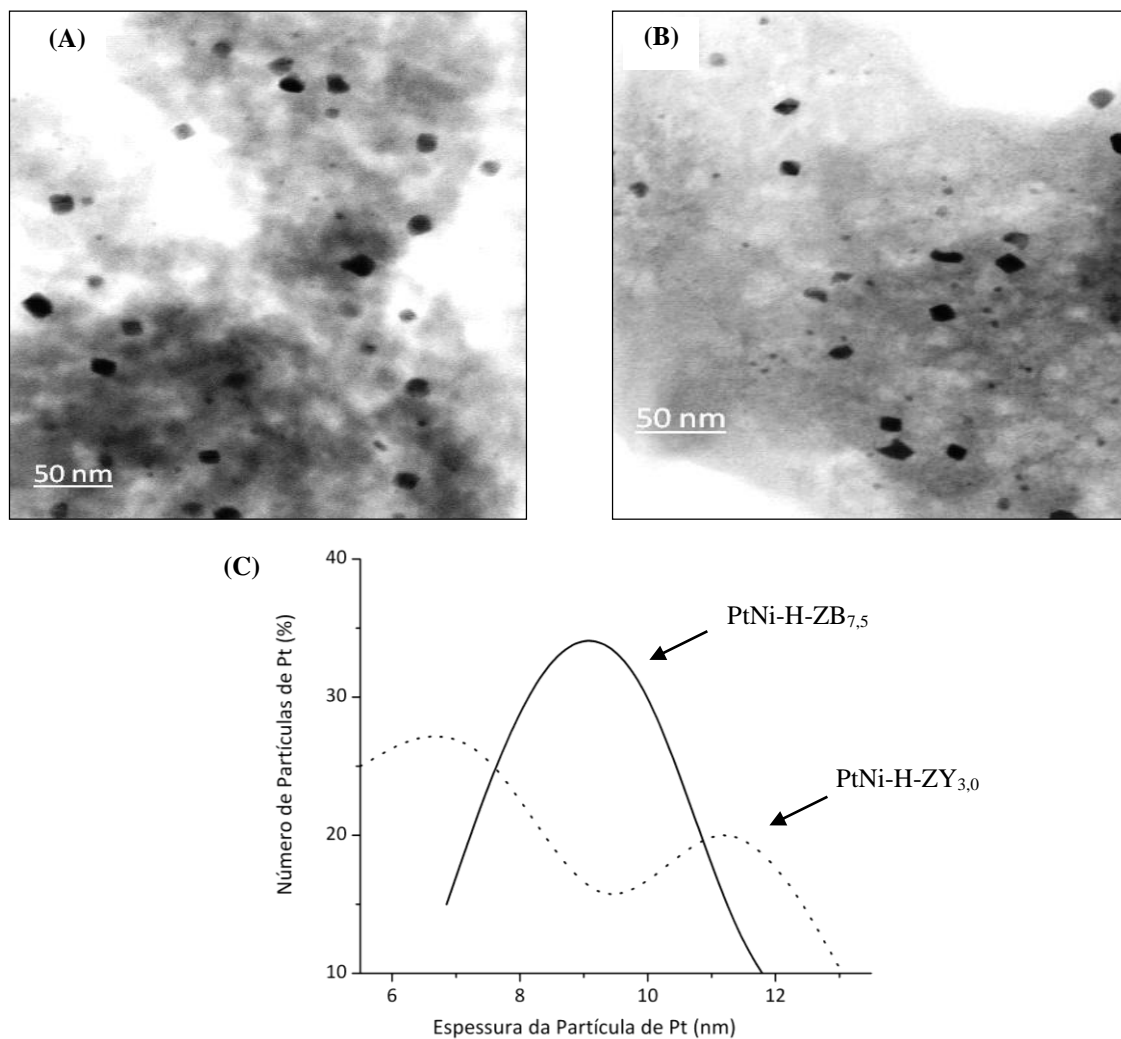
As amostras PtNi-H-ZB<sub>9,0</sub>, PtNi-H-ZAl<sub>7,5</sub> e PtNi-H-ZY<sub>3,0</sub> também foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) para determinação da espessura e comprimento das partículas de platina. Algumas micrografias eletrônicas de transmissão das amostras PtNi-H-ZB<sub>9,0</sub> e PtNi-H-ZY<sub>3,0</sub> podem ser visualizadas na Figura 4.22. As micrografias da amostra PtNi-H-ZAl<sub>7,5</sub> assim como outras micrografias das amostras PtNi-H-ZB<sub>9,0</sub> e PtNi-H-ZY<sub>3,0</sub> podem ser encontradas no Apêndice D.

No precursor do catalisador PtNi-H-ZAl<sub>9,0</sub>, 70% do total de partículas de platina analisadas possuem diâmetro entre 7,5 e 8,9 nm. Para o precursor PtNi-H-ZY<sub>3,0</sub>, 50% do total de partículas de platina analisadas apresentam diâmetro entre 4,6 e 6,3 nm. No entanto, quando ambas as distribuições foram comparadas, foi observado que a distribuição das partículas metálicas de platina sobre a zeólita Beta comercial é mais ampla e apresenta um aspecto de uma curva normal, enquanto que as partículas suportadas em zeólita Y comercial, apresentaram dois picos máximos, em torno de 7 e 11 nm, respectivamente. Este resultado sugere que, por apresentar cristalitos menores, a zeólita Beta contribui bastante para melhorar a dispersão metálica da platina. Este resultado também foi observado por Lima (2008).

Não foi possível obter resolução abaixo de 10 nm para a amostra PtNi-H-ZAl<sub>7,5</sub> (Figura D.2 do Apêndice D). Por isto, não foi possível determinar a distribuição de tamanhos de partículas de platina nesta amostra. A técnica de MET também não permitiu a identificação das

partículas de níquel, pois o metal está presente nos precursores dos catalisadores em quantidades muito pequenas, da ordem de 0,02% em massa atômica.

**Figura 4.22** Micrografias eletrônicas de transmissão (MET) dos catalisadores bimetalícos suportados (A) na zeólita Beta comercial e (B) na zeólita USY comercial. (C) Dispersão metálica da platina.

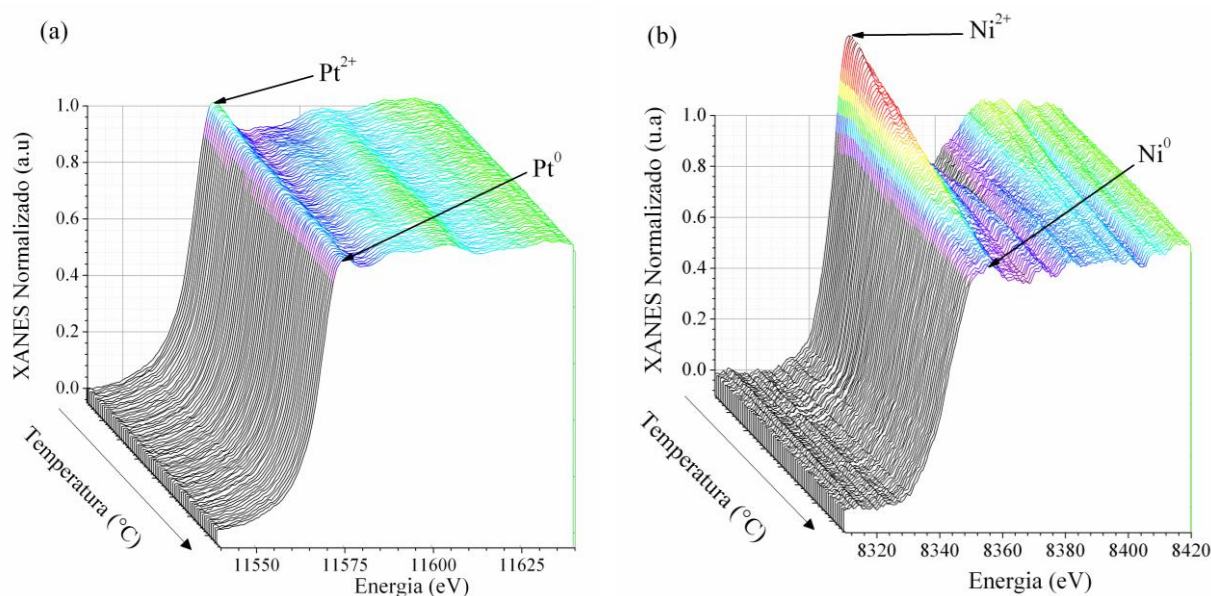


### C) Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)

As medidas de XANES na borda L<sub>3</sub> da Pt e na borda K do Ni durante redução das amostras foram realizadas em atmosfera de 5% H<sub>2</sub>/He seguindo as condições experimentais descritas no Quadro 3.7 do subitem 3.11.6 (Capítulo 3). A Figura 4.23 mostra os espectros resolvidos na temperatura do catalisador bimetalíco suportado em zeólita Beta comercial (PtNi-H-ZB<sub>9.0</sub>) durante aquecimento em atmosfera de uma mistura 5% H<sub>2</sub>/He. A dinâmica dos espectros é representada em gráficos tridimensionais nos quais a absorção de raios X aumenta em direção às cores em tom de vermelho.

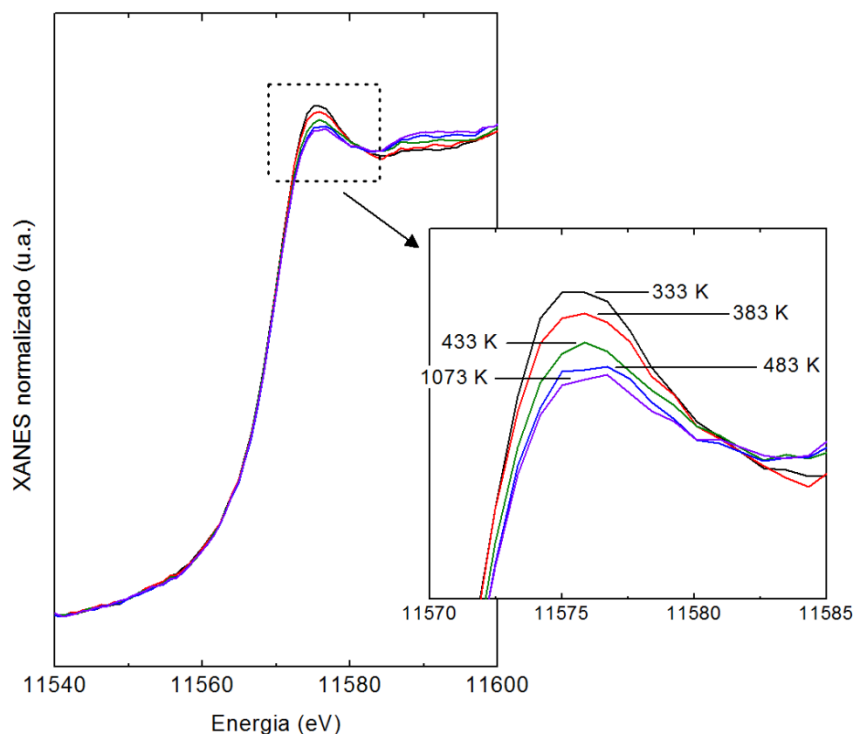
A Figura 4.23-A apresenta a cinética de redução do cátion metálico  $\text{Pt}^{2+}$  na borda  $L_3$  da platina (11564 eV) obtido na linha DXAS do LNLS. De acordo com esta figura, os cátions  $\text{Pt}^{2+}$  possuem cinética de redução mais suave, quase imperceptível, quando comparada aos cátions  $\text{Ni}^{2+}$  (Figura 4.23-B). Estes resultados sugerem que, comparada ao níquel, a platina possui uma maior facilidade de quimissorver hidrogênio. No início do ensaio de XANES, a platina se encontra em sua forma oxidada, ou seja, na configuração eletrônica  $\text{Pt}^{2+}$ . Porém, aumentando-se a temperatura em atmosfera de 5%  $\text{H}_2/\text{He}$ , a platina se reduz facilmente. Para melhor visualizar esta redução, os espectros de XANES da platina são mostrados mais detalhadamente na Figura 4.24.

**Figura 4.23** Espectros de XANES durante redução do catalisador bimetálico suportado em zeólita Beta comercial ( $\text{PtNi-H-ZB}_{9,0}$ ): (a) borda  $L_3$  da platina; (b) borda K do níquel. A absorção de raios X aumenta em direção às cores em tom de vermelho.



De acordo com os espectros de XANES da Figura 4.24, os cátions  $\text{Pt}^{2+}$  se encontram completamente reduzidos, ou seja, na forma de  $\text{Pt}^0$ , a uma temperatura de aproximadamente 400 °C. De fato, a 400 °C o espectro da amostra se parece com o espectro da folha de platina. Estes resultados corroboram com os resultados apresentados por Mattos *et al.* (2007). Os autores sugerem que os cátions  $\text{Pt}^{2+}$  unidos a átomos de oxigênio da estrutura da zeólita estariam se reduzindo na temperatura de 200 °C, formando espécies  $\text{PtO}$ . Já os cátions unidos aos grupos silanóis da zeólita ( $\text{SiOH}$ ), mais estáveis que os cátions ligados ao oxigênio, estariam sendo reduzidos em temperaturas maiores, próximas de 400 °C. Este mesmo comportamento também foi observado por Lima (2008) e Barsi (2009), que caracterizaram catalisadores semelhantes por redução à temperatura programada.

**Figura 4.24** Espectros de XANES obtidos na borda  $L_3$  da Pt durante redução do catalisador bimetálico suportado em zeólita Beta comercial (PtNi-H-ZB<sub>9,0</sub>).



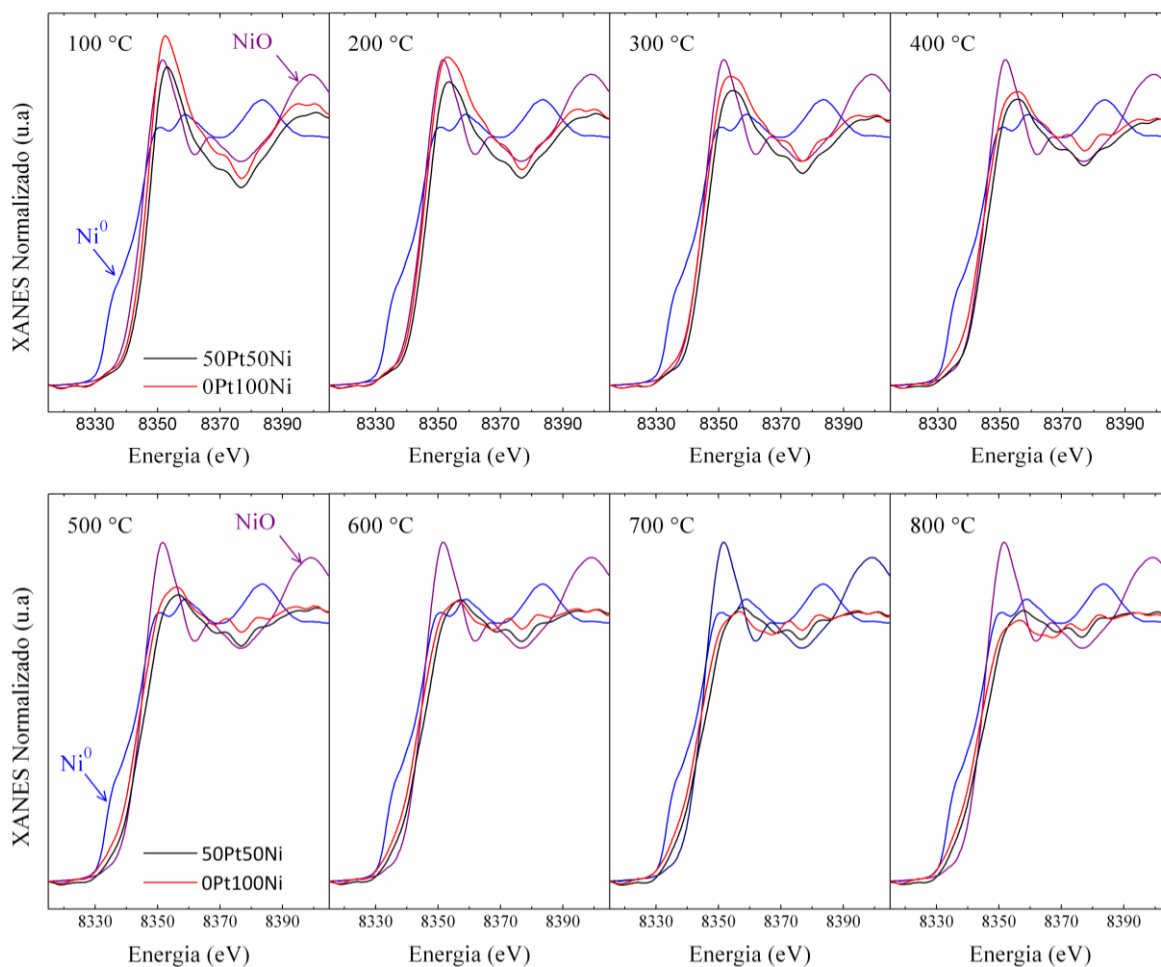
Em relação à cinética de redução dos cátions  $Ni^{2+}$ , é possível ver na Figura 4.23-B que a redução destes cátions começa a ocorrer em temperaturas mais elevadas. Para melhor visualizar a cinética de redução dos cátions  $Ni^{2+}$ , os espectros de XANES são mostrados mais detalhadamente na Figura 4.25. Nesta figura são mostrados também os espectros obtidos durante redução do catalisador monometálico de níquel (Ni-H-ZB<sub>9,0</sub>) em atmosfera de 5%  $H_2/He$ , seguindo os mesmos procedimentos utilizados para reduzir o catalisador bimetálico (PtNi-H-ZB<sub>9,0</sub>).

De acordo com os espectros do catalisador bimetálico mostrados na Figura 4.25, a amostra calcinada possui um espectro semelhante ao NiO. Ao aumentar a temperatura, os cátions  $Ni^{2+}$  deste catalisador se reduzem gradativamente até atingir redução total em aproximadamente 600 °C. Por outro lado, no início da redução, o espectro do catalisador monometálico possui intensidade maior que o padrão de NiO, o que sugere que as partículas metálicas deste catalisador estão interagindo mais fortemente com os átomos de oxigênio do suporte. Ao aumentar-se a temperatura, é nítido que o catalisador sem platina está substancialmente mais oxidado do que o catalisador promovido com platina. Este mesmo comportamento foi observado por Loiha *et al.* (2011) em catalisadores de Ni e Pt suportados em zeólita Beta, e é um comportamento típico do efeito denominado *spillover* (ROZANOV;



KRYLOV, 1997). Neste efeito, o hidrogênio molecular se adsorve dissociativamente na superfície da platina com barreiras de ativação muito baixas. Sucessivamente, os átomos de hidrogênio são transferidos da platina para o níquel por intermédio do suporte, facilitando a redução do níquel.

**Figura 4.25** Espectros de XANES obtidos na borda K do Ni durante redução dos catalisadores monometálico de Ni (Ni-H-ZB<sub>9,0</sub>) e bimetalico (PtNi-H-ZB<sub>9,0</sub>) suportados em zeólita Beta comercial.



#### 4.5.3. Conclusões parciais sobre a etapa de caracterização

Com a caracterização dos precursores dos catalisadores bimetalicos foi possível chegar a algumas conclusões parciais.

As micrografias eletrônicas de varredura (MEV) revelam que a estrutura da zeólita Beta comercial bem como a sintetizada em laboratório são formadas por agregados com um aspecto esponjoso de partículas cujas dimensões são menores que os agregados formados na zeólita Y. Nesta última, observam-se agregados maiores e bem definidos em forma de prismas

hexagonais. As análises de EDS permitiram comprovar os valores da razão Si/Al obtidas por análise via espectroscopia de plasma induzido.

Com relação à análise textural, as zeólitas Beta e Y comerciais apresentaram uma isoterma de adsorção do tipo I, com formação de histerese e mesoporosidade intercrystalina. Já a zeólita Al-Beta, sintetizada no LabCat, apresentou uma isoterma de adsorção do tipo I, sugerindo um mecanismo de adsorção de materiais microporosos com área específica externa e volume de poros menor que das zeólitas comerciais. Na análise de fisissorção de N<sub>2</sub> também foi possível observar que a área específica externa para a zeólita Beta é proporcional ao aumento da razão Si/Al.

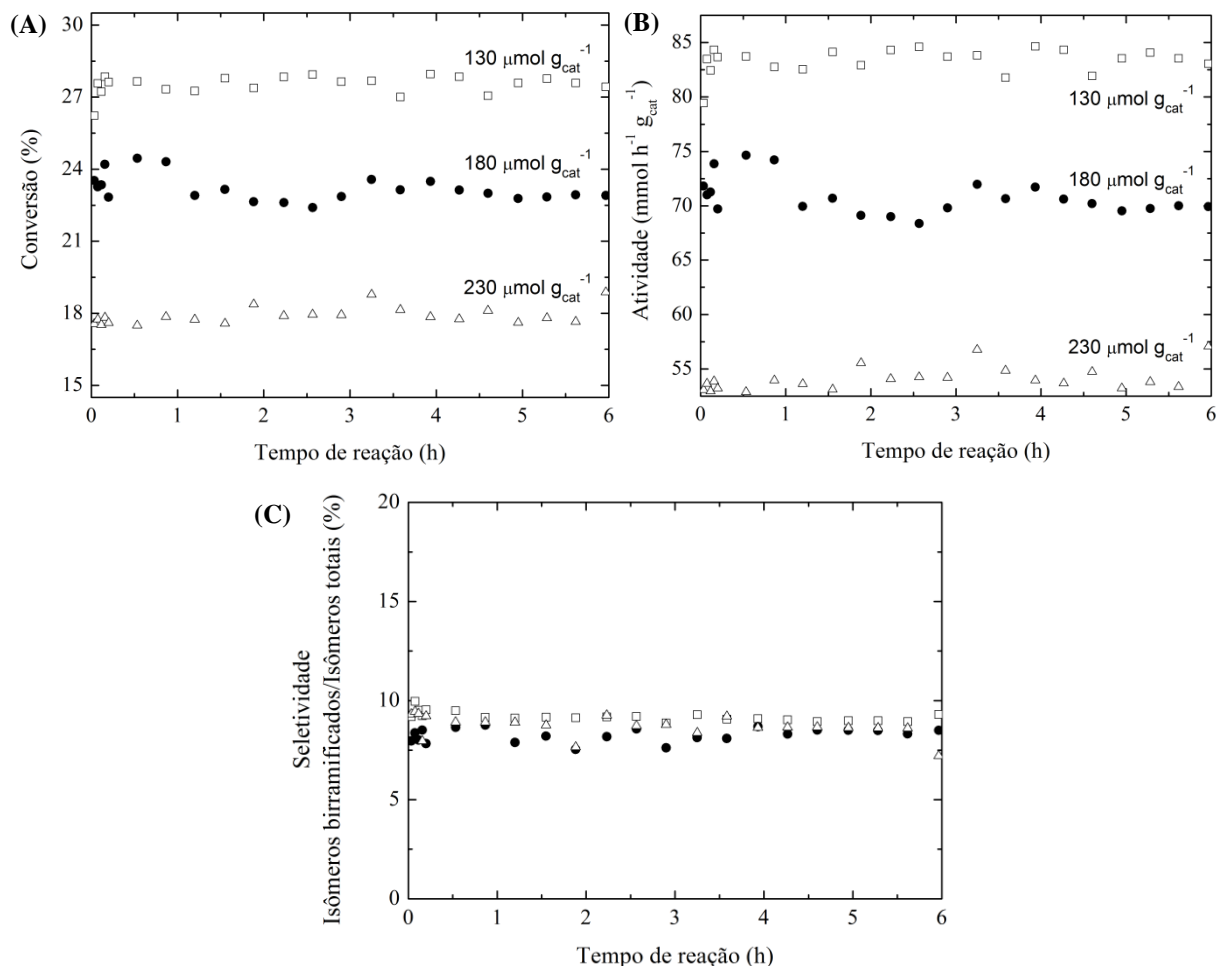
As micrografias eletrônicas de transmissão (MET) identificaram partículas de Pt com diâmetro médio menor que 10 nm na amostra PtNi-H-ZAl<sub>9,0</sub>, e da ordem de 4,6 a 6,3 nm para amostra PtNi-H-ZY<sub>3,0</sub>. Já para a amostra PtNi-H-ZAl<sub>7,5</sub>, não foi possível fazer este tipo de análise, uma vez que não foi possível obter micrografias com resolução abaixo de 100 nm. Com o mapeamento químico dos metais Pt e Ni, foi possível identificar a presença destes metais nas amostras PtNi-H-ZAl<sub>9,0</sub> e PtNi-H-ZAl<sub>7,5</sub>, sendo que esta última apresentou quantidades visualmente mais significativas destes metais quando comparada à amostra comercial.

Os espectros normalizados de XANES obtidos durante redução dos cátions Pt<sup>2+</sup>, na borda L<sub>3</sub> da Pt (11564 eV) e Ni<sup>2+</sup>, na borda K do Ni (8333 eV), revelaram que os cátions Pt<sup>2+</sup> se encontram praticamente reduzidos a partir de 400 °C. Nesta mesma temperatura, os cátions Ni<sup>2+</sup> se encontram parcialmente reduzidos. Através do estudo da cinética de redução pela espectroscopia de absorção de raios X, foi possível perceber que a platina funciona como um promotor da redução do níquel, facilitando a adsorção do hidrogênio presente na atmosfera durante a etapa de redução dos catalisadores. Este resultado permitiu concluir que, por ter uma disponibilidade eletrônica mais favorável quando comparada ao Ni, a Pt se reduz mais facilmente. Posteriormente, o hidrogênio é transferido ao cátion Ni<sup>2+</sup> por *spillover*, favorecendo a redução deste último.

#### 4.6. Testes catalíticos

Primeiramente foram realizados testes de atividade para a isomerização do *n*-hexano com a amostra PtNi-H-ZAl<sub>7,5</sub> para verificar a influência do teor de metais total. Os resultados destes testes podem ser visualizados na Figura 4.26.

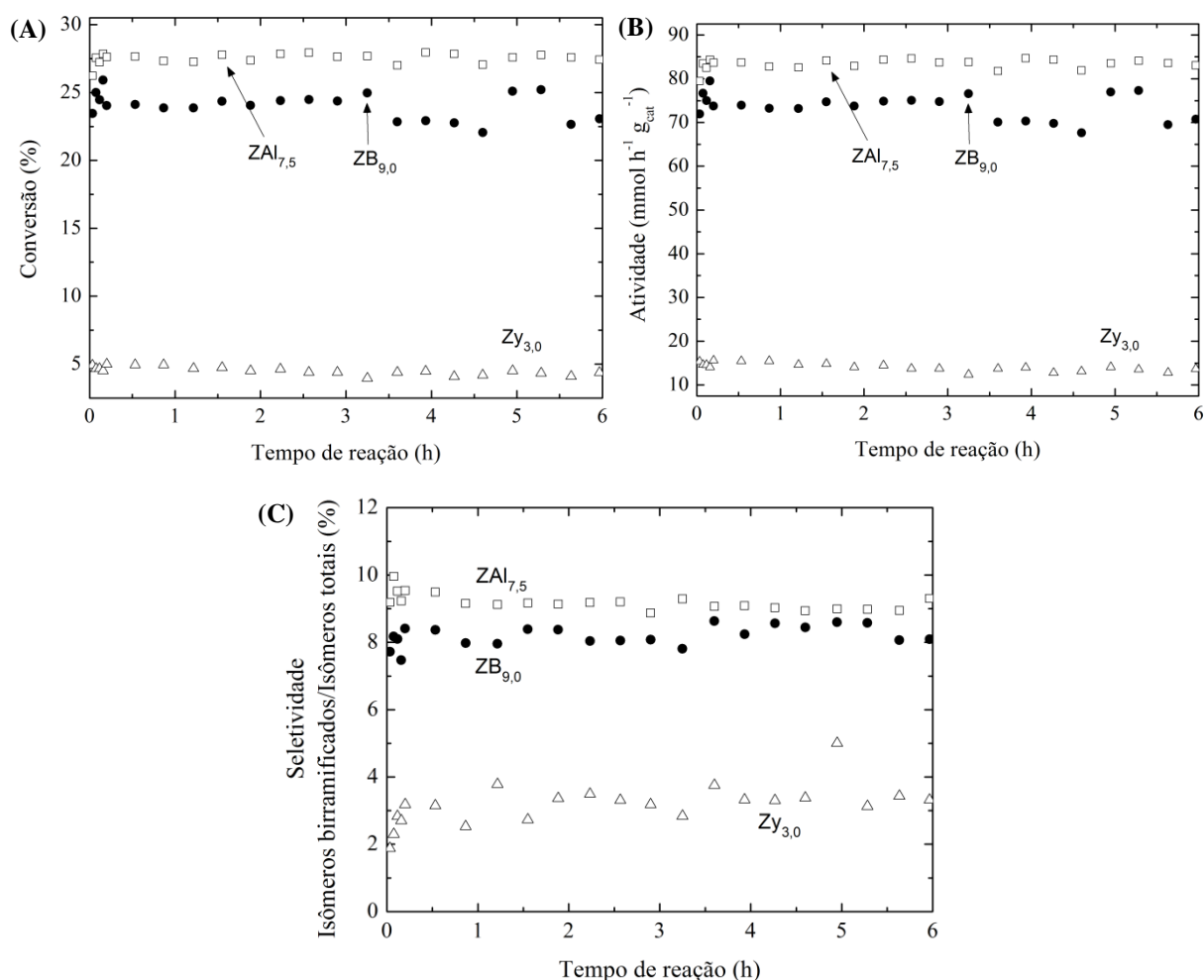
**Figura 4.26** Testes de atividade para a reação de isomerização do *n*-hexano com a amostra PtNi-H-ZAl<sub>7,5</sub> com teor total de metais de (□) 130 μmol g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>, (●) 180 μmol g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> e (Δ) 230 μmol g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>. (A) conversão de *n*-hexano, (B) atividade catalítica e (C) seletividade isômeros birramificados/isômeros totais. Redução: 400 °C (10 °C min<sup>-1</sup>) por 2 h. Reação: *T* = 230 °C; vazão de H<sub>2</sub> = 50 mL min<sup>-1</sup>; vazão de *n*-hexano: 6,3 mL min<sup>-1</sup>.



De acordo com a Figura 4.26, o catalisador com teor de metal de 130 μmol g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> resultou na maior conversão e atividade para a reação de isomerização do *n*-hexano. Da mesma forma, a seletividade a isômeros birramificados também foi maior que nos testes com os outros teores, apesar da diferença de valores ser sutil. Resultados semelhantes foram observados por Lima (2008) e Barsi (2009) ao estudarem as propriedades catalíticas de zeólita Beta. Os resultados da Figura 4.26 mostram que o teor de metal total influencia o desempenho dos catalisadores bimetálicos na isomerização do *n*-hexano. Na verdade, pode-se sugerir que o teor de metal esteja associado ao tamanho de cristalitos metálicos formados sobre o suporte. Desta forma, o diâmetro destes cristalitos seria proporcional ao teor de metais e, conseqüentemente, o teor de 130 μmol g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> possuiria os menores cristalitos metálicos. Se esta suposição for verdadeira, a reação de isomerização do *n*-hexano seria uma reação sensível à estrutura do catalisador, conforme definição de Van Santen (2009).

De posse dos resultados obtidos para os três teores metálicos com a amostra PtNi-H-ZAl<sub>7,5</sub>, o próximo passo deste trabalho foi comparar os diferentes tipos de suporte empregados nos catalisadores bimetálicos. Desta forma, como o teor de 130  $\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$  foi o mais adequado para a isomerização, os catalisadores bimetálicos PtNi-H-ZB<sub>9,0</sub>, PtNi-H-ZAl<sub>7,5</sub> e PtNi-H-ZY<sub>3,0</sub> com teor metálico de 130  $\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$  foram testados e comparados na isomerização do *n*-hexano. A Figura 4.27 apresenta os resultados de conversão, atividade e seletividade a isômeros birramificados para estes testes.

**Figura 4.27** Testes de atividade para a reação de isomerização do *n*-hexano com catalisadores bimetálicos com teor metálico de 130  $\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$  suportados em (□) ZAl<sub>7,5</sub>, (●) ZB<sub>9,0</sub> e (Δ) ZY<sub>3,0</sub>. (A) conversão de *n*-hexano, (B) atividade catalítica e (C) seletividade isômeros birramificados/isômeros totais. Redução: 400 °C (10 °C min<sup>-1</sup>) por 2 h. Reação: *T* = 230 °C; vazão de H<sub>2</sub> = 50 mL min<sup>-1</sup>; vazão de *n*-hexano: 6,3 mL min<sup>-1</sup>.

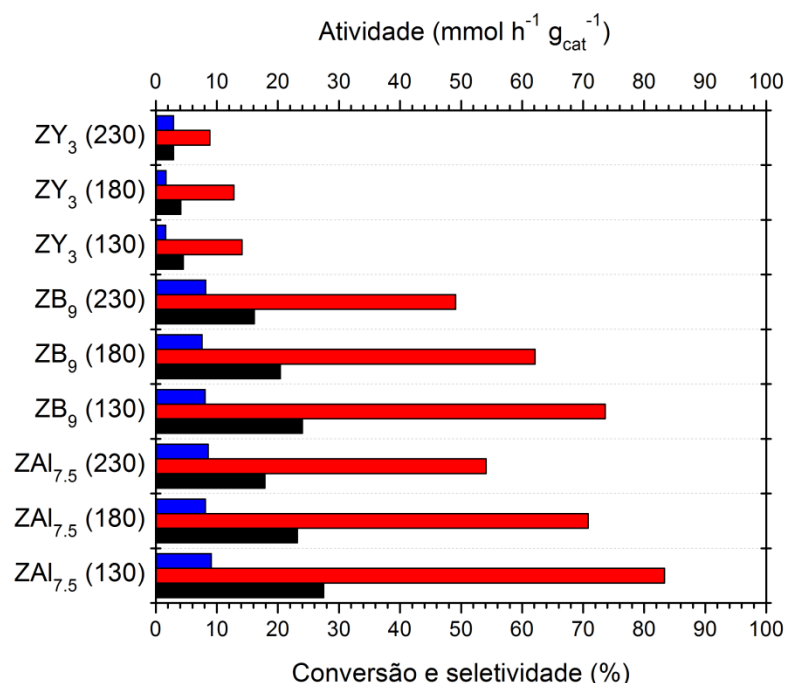


Como pode ser visualizado nesta figura, o catalisador PtNi-H-ZAl<sub>7,5</sub> apresentou melhores conversão e atividade. O mesmo padrão de comportamento foi observado para a seletividade a isômeros birramificados (2,2-dimetilbutano e 2,3-dimetilbutano).

Nos trabalhos realizados anteriormente no LabCat (LIMA, 2008; BARSÍ, 2009), a superioridade da atividade do catalisador PtNi-H-ZB<sub>9,0</sub> foi comprovada quando comparado ao catalisador PtNi-H-ZY<sub>3,0</sub> para todos os teores de metal total e nas diversas combinações de percentagens de Pt em relação a Ni. Ao comparar as propriedades dos catalisadores suportados em zeólitas USY e Beta, Lima (2008) atribuiu a superioridade da zeólita Beta ao tamanho dos cristalitos da mesma, da ordem de, aproximadamente, 20 nm, o que faz com que este material apresente elevada área externa e, conseqüentemente, permita maior acessibilidade aos reagentes. Entretanto, o catalisador PtNi-H-ZAl<sub>7,5</sub> sintetizado neste trabalho apresentou atividade superior aos demais catalisadores mencionados anteriormente.

A Figura 4.28 mostra um resumo dos testes catalíticos realizados neste trabalho. Nesta figura, a atividade, conversão e seletividade a isômeros birramificados dos catalisadores bimetalicos em função do teor total de metal e do tipo de suporte utilizado são mostrados na forma de barras horizontais.

**Figura 4.28** Resumo dos testes de atividade para a reação de isomerização do *n*-hexano. Atividade (barras vermelhas), conversão (barras pretas) e seletividade a isômeros birramificados (barras azuis) dos catalisadores bimetalicos em função do teor total de metal e do tipo de suporte. Redução: 400 °C (10 °C min<sup>-1</sup>) por 2 h. Reação: *T* = 230 °C; vazão de H<sub>2</sub> = 50 mL min<sup>-1</sup>; vazão de *n*-hexano: 6,3 mL min<sup>-1</sup>.

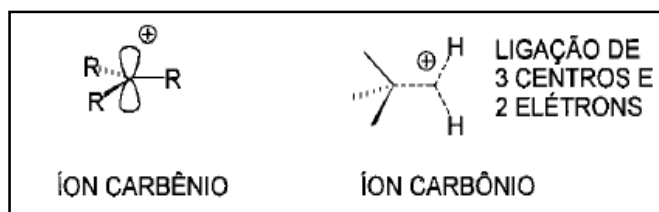


Conforme demonstrado na Figura 4.28, tanto a conversão e atividade quanto a seletividade a isômeros birramificados é inversamente proporcional ao teor total de metais. Além disto, para os catalisadores suportados em zeólitas Beta, pode-se visualizar que estas

propriedades são também inversamente proporcionais à razão Si/Al das zeólitas. Isto sugere que a acidez dos suportes influencia significativamente as propriedades catalíticas dos catalisadores quando aplicados à isomerização do *n*-hexano.

De acordo com a Figura 4.29, a formação de sítios ácidos de Brønsted da zeólita é considerada um processo primordial na formação dos carbocátions, etapa limitante na isomerização de hidrocarbonetos. Segundo Boronat e Corma (2008), os carbocátions são espécies intermediárias formadas a partir da interação entre os sítios ácidos de Brønsted da zeólita com as moléculas de hidrocarbonetos. Existem dois tipos principais de carbocátions: (i) íons carbênio, ou seja, uma estrutura planar com hibridização  $sp^2$  no carbono catiônico de modo a formar um sexteto eletrônico e (ii) íons carbônio, que possuem ao menos uma ligação de 3 centros e 2 elétrons, ou seja, possuem três átomos compartilhando um par de elétrons.

**Figura 4.29** Tipos de carbocátions: íon carbênio e carbônio.



Fonte: Motta (1999)

Olah (1993) comprovou que, mesmo possuindo uma baixa reatividade química, os alcanos (parafinas) poderiam ser protonados em sistemas superácidos, podendo neste caso dar origem a íons carbônio e uma molécula neutra de hidrogênio ou a um alcano de tamanho menor. Neste caso, os alcanos agiriam como base, compartilhando um par de elétrons de uma das ligações com um próton ácido presente no meio. Durante a reação de isomerização, a molécula de *n*-hexano funcionaria como uma base, a qual compartilharia elétrons de uma das ligações com o próton ácido (sítio ácido de Brønsted) da zeólita Beta, formando assim isômeros (alcanos ramificados de tamanho menor). Portanto, os resultados apresentados na Figura 4.28 sugerem que uma zeólita Beta rica em átomos de alumínio tem maior probabilidade de dar origem a uma maior quantidade de sítios ácidos de Brønsted, e que esta acidez favoreça propriedades catalíticas tais como atividade e conversão, quando comparados a suportes com elevada razão Si/Al.

Na isomerização de alcanos lineares, os carbocátions são reconhecidos pela sua capacidade de migração e rearranjo. O principal rearranjo dos carbocátions é a migração 1,2 de hidreto ou metila, ou seja, de um carbono deficiente em elétrons, sem alterações no esqueleto

carbônico da estrutura. Assim, muitos autores (CORMA, 1995; OLAH, 1993, BORONAT e CORMA, 2008) acreditam que este rearranjo é possivelmente a “chave” para a migração dos carbocátions e, conseqüentemente, para a formação de isômeros no processo catalítico envolvendo zeólitas. De acordo com Motta (1999), para que este tipo de rearranjo ocorra, o carbocátion deve necessariamente estar o mais coplanar possível com a ligação do grupo para o qual irá migrar. Isto caracteriza o estado de transição de um íon carbônio, uma vez que este é formado por uma ligação de três centros compartilhando um par de elétrons.

Desta maneira, os rearranjos do tipo hidreto ocorrem mais rapidamente quando os compostos assim como os produtos (isômeros) da reação são formados a partir de rearranjos em carbonos terciários, sendo a taxa desta reação fortemente dependente da estabilidade do carbocátion. A energia de ativação para formação de um íon carbênio terciário é da ordem de aproximadamente  $3,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Já na formação de um íon carbênio secundário, esta energia aumenta para  $14 \text{ kcal mol}^{-1}$  e, por último, na formação de um íon carbênio primário, uma energia de ativação de aproximadamente de  $30 \text{ kcal mol}^{-1}$  seria necessária.

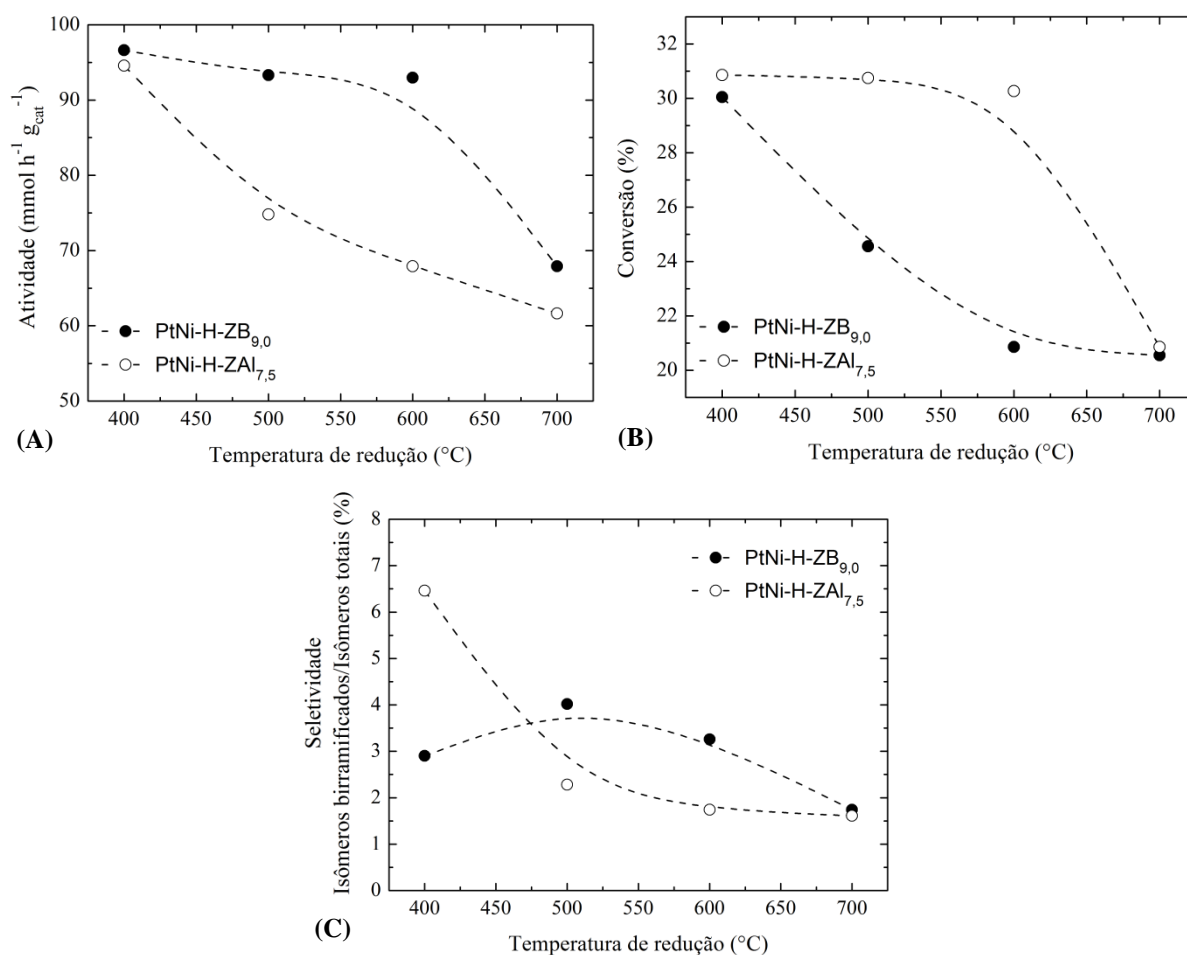
#### 4.7. Estudo sobre a temperatura de redução dos catalisadores

Com o objetivo de identificar como a temperatura de redução dos sítios metálicos influencia a isomerização do *n*-hexano, foi realizado um estudo sobre a temperatura de redução dos cátions  $\text{Pt}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  nos catalisadores PtNi-H-ZB<sub>9,0</sub> e PtNi-H-ZAl<sub>7,5</sub>. Neste estudo, cinco temperaturas diferentes foram testadas, mantendo sempre a temperatura de reação em 230 °C. Uma média de cinco repetições foram utilizadas para quantificar as seguintes propriedades catalíticas: conversão, atividade e razão isômeros birramificados /isômeros totais. Os resultados destes testes catalíticos podem ser visualizados nas Figuras 4.30 a 4.32, que mostram a atividade, a conversão de *n*-hexano e a seletividade a isômeros birramificados para os catalisadores PtNi-H-ZB<sub>9,0</sub> e PtNi-H-ZAl<sub>7,5</sub> em função da temperatura de redução.

Na Figura 4.30-A podem ser visualizadas a atividade catalítica média PtNi-H-ZB<sub>9,0</sub> e PtNi-H-ZAl<sub>7,5</sub>. A atividade catalítica do catalisador PtNi-H-ZB<sub>9,0</sub>, com maior razão Si/Al, reduz gradativamente com o aumento da temperatura de redução. No entanto, para o catalisador PtNi-H-ZAl<sub>7,5</sub>, o mesmo comportamento não foi observado. A atividade deste catalisador se mantém praticamente estável entre 95 e 97,5  $\text{mmol h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$  até a temperatura de 600 °C. A queda de atividade acontece somente após reduzir a amostra a 700°C. Os resultados obtidos para amostra comercial PtNi-H-ZB<sub>9,0</sub> corroboram com os resultados de XANES mostrados na Figura 4.25 e os trabalhos desenvolvidos anteriormente no LabCat (LIMA, 2008; BARSÍ, 2009), nos quais a

temperatura ótima de redução foi de, aproximadamente, 400 °C. Como já mencionado anteriormente, os cátions  $\text{Pt}^{2+}$  se reduzem mais facilmente que os cátions  $\text{Ni}^{2+}$ , sendo completamente transformados em espécies  $\text{Pt}^0$  em 400 °C (Figura 4.25). O excesso de hidrogênio é então transferido via suporte do catalisador aos cátions  $\text{Ni}^{2+}$ , contribuindo na redução dos mesmos. Todavia, apesar da redução dos cátions  $\text{Ni}^{2+}$  ser promovida pela presença da platina, a redução destes cátions não é completa em 400 °C. Desta forma, nesta temperatura, existe um equilíbrio entre espécies reduzidas e oxidadas de níquel.

**Figura 4.30** Influência da temperatura de redução nas propriedades dos catalisadores PtNi-H-ZB<sub>9,0</sub> e PtNi-H-ZAl<sub>7,5</sub> (130  $\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$ ) utilizados na isomerização do *n*-hexano. (A) Atividade catalítica, (B) conversão de *n*-hexano e (C) seletividade entre isômeros birramificados e isômeros totais.



Por outro lado, como o catalisador PtNi-H-ZAl<sub>7,5</sub> mantém praticamente a mesma atividade até 600 °C, pode-se sugerir que, para uma zeólita Beta com densidade ácida maior, que é o caso da zeólita Beta ZAl<sub>7,5</sub>, mais grupos silanóis (SiOH) estariam estavelmente coordenados com os cátions  $\text{Pt}^{2+}$ , sendo portanto necessário um tempo maior de redução ou uma temperatura de redução maior para reduzi-los (MATTOS, 2007).



Na Figura 4.30-B, podem ser visualizadas as conversões médias de ambos catalisadores em função da temperatura de redução. Efeitos semelhantes aos da atividade catalítica também foram observados na propriedade de conversão em ambos catalisadores avaliados. Estes resultados sugerem que existe um equilíbrio na proporção entre os sítios metálicos e ácidos dos catalisadores, e que tal equilíbrio deve ser obrigatoriamente respeitado para que ocorra a isomerização do *n*-hexano. Esta afirmação é confirmada nos casos em que os catalisadores são reduzidos a 700 °C. Desta forma, mesmo aumentando a quantidade de sítios ácidos do catalisador, ou seja, diminuindo a razão Si/Al do suporte de 9 (ZB<sub>9,0</sub>) para 7,5 (ZA<sub>7,5</sub>), a conversão é reduzida para, aproximadamente, 21%. Estes resultados também sugerem que deve existir uma perda de área das partículas metálicas do catalisador devido à aglomeração das mesmas com o aumento da temperatura.

Na Figura 4.30-C podem ser visualizados a seletividade dos isômeros birramificados em relação aos isômeros totais. É possível observar que o catalisador suportado na zeólita com razão Si/Al maior, ou seja, o catalisador PtNi-H-ZB<sub>9,0</sub>, apresentou uma queda brusca de seletividade a isômeros birramificados quando a temperatura de redução sofreu um aumento de 400 para 500°C, sendo que, a partir desta última, a queda se torna mais suave. Para o catalisador com menor razão Si/Al, a porcentagem de isômeros apresenta um ótimo em torno de 500 °C, reduzindo suavemente em seguida. Pode-se observar também que, embora os catalisadores apresentem densidades ácidas diferentes, a seletividade a isômeros birramificados é igual a aproximadamente 1,5% quando estes catalisadores são reduzidos a 700 °C.

Contudo, embora os testes catalíticos sejam pouco conclusivos enquanto mecanismo de reação, é possível sugerir que a reação de isomerização do *n*-hexano é dependente de um equilíbrio entre sítios ácidos e metálicos. Assim, comparando-se os resultados dos testes catalíticos, os dados de XANES e os estudos de temperatura de redução, pode-se chegar às seguintes conclusões parciais:

- ✓ A temperatura de redução ótima dos catalisadores suportados em zeólitas com razão Si/Al variando entre 9 e 7,5 para aplicação na reação de isomerização do *n*-hexano encontra-se entre 400 e 500 °C;
- ✓ Nos catalisadores bimetálicos, a platina se encontra totalmente reduzida, na forma de Pt<sup>0</sup>, a 400 °C. No entanto, nesta mesma temperatura, o níquel se encontra parcialmente reduzido e, por esta razão, desidrogenaria o *n*-hexano (alcano linear). Simultaneamente, o hidrogênio presente no meio reacional estaria sendo doado aos cátions Ni<sup>2+</sup> pelo efeito *spillover*. Neste efeito, o hidrogênio molecular se adsorve

dissociativamente na superfície da platina com barreiras de ativação muito baixas. Sucessivamente, os átomos de hidrogênio são transferidos da platina para o níquel por intermédio do suporte, facilitando a redução do níquel;

- ✓ Na reação de isomerização do *n*-hexano, os sítios ácidos da zeólita Beta seriam responsáveis pela migração do tipo 1,2 hidreto, ou seja, de um carbono deficiente em elétrons, sem alterações no esqueleto carbônico da estrutura, sendo que uma maior densidade ácida contribuiria ainda mais para estes deslocamentos, nos quais isômeros formados a partir de íons carbênio secundário e terciário seriam favorecidos devido à necessidade de uma menor energia de ativação;
- ✓ Deve existir uma proporção ótima entre sítios metálicos (ou reduzidos), proporcionados principalmente pela platina, e sítios oxidados, proporcionados pelo níquel. Esta proporção é obtida quando os catalisadores bimetálicos são reduzidos em temperaturas entre 400 e 500 °C;
- ✓ No mecanismo da isomerização do *n*-hexano, as espécies reduzidas (como a platina Pt<sup>0</sup>) devem provavelmente ser as espécies responsáveis pela etapa de hidrogenação da olefina, uma vez que este metal é mais eletronegativo que o níquel.

## CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES

---

Este trabalho teve como objetivo principal a síntese de uma zeólita Beta rica em alumínio, ou seja, com um baixo valor de Si/Al na rede cristalina. Posteriormente, esta zeólita foi utilizada como suporte de catalisadores bimetálicos contendo 50% Ni e 50% Pt para aplicação na reação de isomerização do *n*-hexano. A síntese da zeólita rica de alumínio foi realizada utilizando como ferramenta de apoio um planejamento fatorial fracionado  $2^{5-1}$ . Após a obtenção das condições adequadas para sintetizar esta zeólita, foi realizado um segundo planejamento experimental do tipo Delineamento Composto Central (DCC) para obter modelos matemáticos que permitam prever os comportamentos da intensidade de difração relativa e do rendimento em zeólita Beta, variáveis especificadas no Capítulo 3.

O emprego do planejamento fatorial fracionado  $2^{5-1}$  permitiu uma avaliação quantitativa da influência das variáveis de síntese e da interação entre estas variáveis no processo de formação e cristalização da zeólita Beta. As cinco variáveis independentes inicialmente escolhidas para realizar o planejamento foram: temperatura, tempo e razões TEAOH/SiO<sub>2</sub>, Si/Al e H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>. De acordo com a estatística de teste *t-student* a um nível de significância de 5%, apenas a variável razão TEAOH/SiO<sub>2</sub> não apresentou significado estatístico para a formação da zeólita Beta. Neste primeiro planejamento, não foi possível sintetizar a zeólita Beta com razão Si/Al menor ou igual à referência comercial, ou seja, Si/Al = 9. Na verdade, a síntese não foi bem sucedida, pois a estrutura BEA é bastante complexa e, neste planejamento, não foi considerado um aspecto bastante relevante desta estrutura: a cela unitária da zeólita decresce consideravelmente em tamanho quando átomos de alumínio são inseridos na rede. Desta forma, por impedimento de tamanho, não é possível haver uma quantidade suficiente de cátions de compensação TEA<sup>+</sup> dentro dos anéis da estrutura quando esta está se formando. Este fato cria uma instabilidade de cargas e a estrutura não se forma para Si/Al menor que 9.

Partindo desta premissa, na etapa seguinte as sínteses foram realizadas com a introdução de cátions de compensação menores, neste caso, cátions Na<sup>+</sup>. A substituição parcial dos cátions TEA<sup>+</sup> por Na<sup>+</sup> permitiu sintetizar zeólitas Beta com razão Si/Al até 5. Adicionalmente, foi

possível concluir que uma temperatura de 500 °C e um período de 10 horas foram as condições mais apropriadas para calcinar estes materiais.

No segundo planejamento estatístico, ou seja, no Delineamento Composto Central (DCC), foi possível obter modelos adequados para representar os comportamentos da intensidade de difração relativa e do rendimento em zeólita Beta em função da temperatura, tempo e razões  $H_2O/SiO_4$  e  $Si/Al$ . Considerando a faixa experimental analisada e o nível de significância proposto no trabalho (5%), o modelo mais adequado para representar ambas as variáveis foi o modelo linear simples com interações de segunda ordem. Quando os pontos axiais do planejamento destes modelos foram extraídos, foi observado que o valor de  $R^2$  aumentou significativamente sem elevar o valor da falta de ajuste, sugerindo que estes limites experimentais pudessem ser excluídos do planejamento estatístico.

Após a aplicação do DCC, foi possível observar que a inserção de átomos de alumínio na rede da zeólita Beta não somente favorece sua acidez, como também aumenta sua hidrofiliabilidade e a capacidade de troca iônica. A estrutura da zeólita Beta com razão  $Si/Al$  igual a 7,5 é formada por agregados com um aspecto esponjoso de partículas cujas dimensões são muito pequenas. Esta zeólita possui isoterma de adsorção do tipo I, característica de materiais microporosos. A área específica externa para a zeólita Beta é proporcional à razão  $Si/Al$ . Porém, especificamente para a zeólita Beta com razão  $Si/Al$  igual a 7,5, sua área externa é menor que a área externa da zeólita USY.

Os catalisadores bimetálicos calcinados contendo 50% Ni e 50% Pt apresentam Pt e Ni nos estados  $Pt^{2+}$  e  $Ni^{2+}$ . A análise de XANES durante redução do catalisador bimetálico suportado na zeólita Beta  $ZAl_{7,5}$  mostra que a platina está completamente reduzida a 400 °C. Nesta mesma temperatura, o níquel encontra-se parcialmente oxidado. Esta diferença de estado de oxidação se deve à maior densidade eletrônica e maior potencial de redução da platina que, conseqüentemente, possui maior tendência para adquirir elétrons e ser reduzida. Comparando o catalisador bimetálico com o catalisador monometálico de níquel, percebe-se que a platina atua como um “promotor” da redução do níquel. Depois de reduzida, a platina adsorve dissociativamente as moléculas de hidrogênio, transferindo posteriormente os átomos dissociados para o níquel por intermédio do suporte, facilitando sua redução. Desta forma, com a existência de sítios oxidados ( $Ni^{2+}$ ) e reduzidos ( $Pt^0$ ) durante a isomerização, os íons  $Ni^{2+}$  teriam a função de desidrogenar o *n*-hexano, enquanto que as espécies  $Pt^0$  seriam responsáveis pela hidrogenação da olefina, uma vez que este metal é mais eletronegativo que o níquel.

## CAPÍTULO 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

---

- ✓ Realizar um planejamento experimental para analisar mais detalhadamente a variável TEAOH/SiO<sub>2</sub>, com o objetivo de quantificar a quantidade mínima necessária deste direcionador estrutural para formar a fase BEA com valores de cristalinidade e rendimento aceitáveis para o mercado;
- ✓ Analisar mais detalhadamente a temperatura de cristalização da zeólita Beta. Como neste trabalho a temperatura ótima de cristalização foi exatamente o valor mínimo do DCC, ou seja, 160 °C, seria importante realizar outro planejamento experimental considerando limites ainda menores para esta variável;
- ✓ Foi estipulado que a inserção de cátions de compensação pequenos, como o cátion Na<sup>+</sup>, é condição necessária para se obter uma estrutura BEA com razões Si/Al baixas. Portanto, seria importante estudar a síntese da zeólita Beta com metais cujos cátions são menores que o TEA<sup>+</sup>, tais como o gálio, o potássio, etc., de modo a não alterar a basicidade do meio reacional;
- ✓ Na parte da otimização da síntese, ou seja, no planejamento DCC, sugere-se a utilização de outra técnica espectroscópica para caracterização das amostras sintetizadas e/ou a utilização de outras metodologias estatísticas, como por exemplo, a análise multivariada;
- ✓ Caracterizar os catalisadores bimetálicos por (i) infravermelho com piridina, para quantificar a acidez do suporte dos catalisadores; (ii) XPS, com o objetivo de detectar a interação dos cátions metálicos Pt<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup> com o suporte; (iii) RMN de Al, na tentativa de calcular a razão Si/Al de rede dos suportes; (iv) quimissorção de hidrogênio, na tentativa de observar a dispersão metálica após redução dos catalisadores; e (iv) EXAFS, com o objetivo de observar as distâncias de ligação das espécies de platina e níquel de forma a saber se existe a possibilidade destas espécies formarem uma liga metálica. Além disto, a técnica de EXAFS possibilitará

obter uma estimativa do tamanho dos cristalitos de Ni e Pt, de forma a verificar a influência do tamanho destes cristalitos no desempenho dos catalisadores;

- ✓ No que diz respeito à caracterização dos catalisadores bimetálicos, sugere-se fazer um estudo mais detalhado do tempo e da temperatura de calcinação dos mesmos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- ABRAHAM, A. *et al.* Influence of framework silicon to aluminium ratio on aluminium coordination and distribution in zeolite Beta investigated by  $^{27}\text{Al}$  MAS and  $^{27}\text{Al}$  MQ MAS NMR. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 6, n. 1, p. 3031-3036, 2004.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). *Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis*, 2011. Disponível em: <[www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br)>. Acesso em: 20/04/2012.
- AGUIAR, M.R.M.P.; NOVAES, A.C. *Remoção de Metais Pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos*. **Quim. Nova**, v. 25, n. 6, p. 145-1154, 2002.
- AIKAIKE, H. A new look at the statistical model identification. **Autom. Control. Comp. S.**, v. 19, n. 6, p. 716-724, 1974.
- AKHMEDOV, V.M.; AL-KHWAITER., S.H. *Recent Advances and Future Aspects in the Selective Isomerization of High n-Alkanes*. **Cat. Rev.**, v. 49, n. 1, p. 33-139, 2006.
- AUERBACH., S.M.; CARRADO, K.A.; DUTTA, P.K. *Handbook of Zeolite Science and Technology*. 1 ed. New York. Editora: Marcel Dekker, 2003. 928 p.
- BARCZA, M.V. *Hidrogenação e Desidrogenação*. Lorena: Escola de Engenharia, 2005, 14 p. Apostila de Processos Unitários Orgânicos.
- BARRETT, E.P.; JOYNER, L.G.; HALENDA, P.P. *The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms*. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 73, n. 1, p. 373-380, 1951.
- BARSI, F.V. *Isomerização de n-Hexano sobre Pt-Ni / HUSY empregando Zeólita com alto teor de Al*. 150 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.
- BARSI, F.V. *Isomerização do n-heptano sobre catalisadores bifuncionais Pt-Ni suportados em zeólitas BEA e FAU*. 152 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.
- BARSI, F.V.; CARDOSO, D. *Bimetallic Pt-Ni catalysts supported on usy zeolite for n-hexane isomerization*. **Braz. J. Chem. Eng.**, v. 26, n. 2, p. 353-360, 2009.
- BITTENCOURT, R.C.P. *Efeito da acidez da zeólita na hidroisomerização do n-heptano e do n-decano*. 201 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.
- BOND, G.C. *Metal-Catalysed Reactions of Hydrocarbons*. 1 ed. New York. Editora: Springer, 2005. 676 p.
- BORADE, R.B.; CLEARFIELD, A. *Preparation of aluminum-rich Beta zeolite*. **Microporous Mater.**, v. 5, n. 1, p. 289-297, 1995.
- BORONAT, M.; VIRUELA, P.; CORMA, A. *Are carbenium and carbonium ions reaction intermediate in zeolite-catalyzed reactions?* **Appl. Catal. A-Gen.**, v. 148, n. 1, p. 207-224, 1996.
- BOX, G.E.P.; HUNTER, W.G. *Statistics for Experiments*. 1 ed. New York. Editora: John Wiley, 1978. 653 p.

- BP GLOBAL. *Statistical Review of World Energy June 2010*. Disponível em: <www.bp.com>. Acesso em: 12/04/2011.
- BRIGDEN, C.T.; WILLIAMS, C.D. *The synthesis and characterization of Al-Beta and all-silica Beta formed in fluoride and caustic media*. **Microp. Mesop. Mater.**, v. 100, n. 1-2, p. 118-127, 2007.
- BRINKER, C.J.; SCHERER, G.W. *Sol-Gel Science: the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. 1 ed. New York. Editora: Academic Press, 1990. 644 p.
- BURTON, A. *et al. The chemistry of phase selectivity in the synthesis of high-silica zeolites*. **Curr. Opin. Colloid Interface Sci.**, v. 10, n. 5-6, p. 211-219, 2005.
- BUSHUEV, Y.G. *et al. The Structural Directing Role of Water and Hydroxyl Groups in the Synthesis of Beta Zeolite Polymorphs*. **J. Phys. Chem. C.**, v. 114, n. 1, p. 345-356, 2010.
- CAMBLOR, M.A.; CORMA, A.; PEREZ-PARIENTE, J. *Synthesis of titanoaluminosilicates isomorphous to zeolite Beta active as oxidation catalysts*. **Zeolites**, v. 13, n. 1-2, p. 82-87, 1993.
- CAMBLOR, M.A.; PEREZ-PARIENTE, J.; FORNES, V. *Synthesis and characterization of gallosilicates and galloaluminosilicates isomorphous to zeolite Beta*. **Zeolites**, v. 12, n. 1-2, p. 280-286, 1992.
- CARNEIRO, T.R. *Tabelas de Estatística*. Disponível em: <<http://aulasdematematica.com.br>>. Acesso em: 27/12/2011.
- ČEJKÁ, J.; CORMA, A.; ZONESERLT, S. *Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications*. 1 ed. Alemanha. Editora: Wiley-VCH, 2010. 911 p.
- CIOLA, R. *Fundamentos da Catálise*. 1 ed. São Paulo. Editora: Moderna, 1981. 387 p.
- CORDEIRO, C.S. *Compostos Lamelares como Catalisadores Heterogêneos em Reações de (Trans)Esterificação (Met)Etílica*. 189 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.
- CORMA, A. *Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions*. **Chem. Rev.**, v. 95, n. 1, p. 559-614, 1995.
- CORMA, A. *Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon*. **Appl. Catal. A-Gen.**, v. 336, n. 3, p. 2-10, 2008.
- CULLITY, B.D.; STOCK, S.R. *Elements of X-ray diffraction*. Prentice-Hall: NJ. 3. Ed, 2001. 664 p.
- CUNDY, C.S.; COX, P.A. *The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism*. **Micropor. Mesopor. Mat.**, v. 82, n. 1, p. 1-78, 2005.
- CUNDY, C.S.; COX, P.A. *The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: History and Development from the Earliest Days to the Present Time*. **Chem. Rev.**, v. 103, n. 1, p. 663-701, 2003.
- CUSHER, N.A. *Isomerization for future gasoline requirements*. NPRA Annual Meeting Paper, AM-90-35, 1990.
- DE BOER, J.H.; LINSEN, B.G.; OSINGA, T.J. *Studies on pore systems in catalysts: VI. The universal t curve*. **J. Catal.**, v. 4, p. 643-648, 1964.
- DIAS, J.A.C. *Reforma Autotérmica do Metano: Estudo do processo e de Catalisadores*. 245 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.



- DUTTA, P.K.; BARCO, B.D. *Raman spectroscopy of zeolite A: influence of silicon/aluminum ratio*. **J. Phys. Chem.**, v. 92, n. 1, p. 354-357, 1988.
- ERLT, G. *et al. Handbook of Heterogeneous Catalysis*. 2 ed. Illinois. Editora: Wiley-VCH, 2008. 4270 p.
- FERNANDEZ, R. *Incorporação de titânio na peneira molecular MOR e suas propriedades*. 150 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003.
- FERREIRA, O.L.S. *Conversão de biogás em gás de síntese via reações de reforma do metano com CO<sub>2</sub> e a vapor sobre catalisadores de Ni-Y-Al*. 104 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
- FIGUEIREDO, J.L.; RIBEIRO, F.R. *Catálise Heterogênea*. 1 ed.. Lisboa. Editora: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987. 352 p.
- FISHER, R.A. *The Design of Experiments*. 1 ed. Edimburgo. Editora: Oliver & Boyd, 1935.
- FOLETTI, E.L. *et al. Síntese da zeólita ZSM-5 e suas propriedades estruturais após troca iônica com cobre*. **Cerâmica**, v. 48, n. 300, p. 210-213, 2000.
- FRANCESCHINI, G.; MACCHIETTO, S. *Model-based design of experiments for parameter precision: State of the art*. **Chem. Eng. Sci.**, v. 63, n. 19, p. 4848-4872, 2008.
- FÚNEZ, A. *et al. Hydroisomerization in liquid phase of a refinery naphtha stream over Pt-Ni/H-Beta zeolite catalysts*. **Chem. Eng. J.**, v. 136, n. 2-3, p. 267-275, 2007.
- GAI, P.L.; BOYES, E.D. *Electron Microscopy in Heterogeneous Catalysis*. 1 ed. Philadelphia. Editora: IOP Publishing, 2003. 248 p.
- GERVASINI, A. *Characterization of the textural properties of metal loaded ZSM-5 zeolites*. **Appl. Catal. A-Gen.**, v. 180, p. 71-82, 1999.
- GIANNETTO, G. *Zeolitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales*. 1 ed. Caracas. Editora: Innovación Tecnológica, 1990. 170 p.
- GORETSKY, A.V. *et al. Influence of the hydrophobic character of structure-directing agents for the synthesis of pure-silica zeolites*. **Micropor. Mesopor. Mater.**, v. 28, n. 3, p. 387-393, 1999.
- GROSE, R.; ALA, M.; FLANIGEN, E. Patente EUA 4.104.294.
- GUINET, M.; RIBEIRO, F.R. *Zeólitos: Um Nanomundo ao Serviço da Catálise*. 1 ed. Lisboa. Editora: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004. 224 p.
- HAMMER, P. *Escola de Inverno de EXAFS e XANES : Interação Raios-X com a Matéria*. Instituto de Química de Araraquara, UNESP – Araraquara, 07/2008, 21 slides.
- HO, L-W. *et al. Reduction of platinum dispersed on dealuminated Beta zeolite*. **J. Mol. Catal. A: Chem.**, v. 136, n. 3, p. 293-299, 1998.
- HOULD, N.D.; FOSTER, A.; LOBO, R.F. *Zeolite beta mechanisms of nucleation and growth*. **Micropor. Mesopor. Mater.**, v. 142, n. 1-3, p. 104-115, 2011.
- ICSD - International Crystal Structure Database. Disponível em: <[www.fiz-karlsruhe.de/icsd.html](http://www.fiz-karlsruhe.de/icsd.html)>. Acesso em: 12/10/2012.
- IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology. Electronic version*. Disponível em: <<http://goldbook.iupac.org/A00543.html>>. Acesso em: 30/08/2010.

- IZA. *Structure Database: Powder Patterns*. Disponível em: < <http://www.iza-online.org>>. Acesso em: 12/06/2010.
- JANSSENS, G.O.A. *et al. Charge Sensitivity Analysis of Intrinsic Basicity of Faujasite-Type Zeolites Using the Electronegativity Equalization Method (EEM)*. **J. Phys. Chem.**, v. 100, n. 50, p. 19728-19734, 1996.
- JON, H. *et al. Hydrothermal conversion of FAU into \*BEA zeolites*. **Micropor. Mesop. Mater.**, v. 96, n. 1-3, p. 72-78, 2006.
- JONES, G. *et al. First principles calculations and experimental insight into methane steam reforming over transition metal catalysts*. **J. Catal.**, v. 259, n. 1, p. 147-160, 2008.
- JORDÃO, M.H. *Catalisadores Bimetálicos e Bifuncionais para Isomerização do n-Hexano: Ni-Pt suportadas na zeólita HY*. 249 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2001.
- KANTAMA, M.L. *et al. Synthesis of nanocrystalline zeolite beta in supercritical fluids, characterization and catalytic activity*. **J. Mol. Catal. A: Chem.**, v. 252, n. 1-2, p. 76-84, 2006.
- KHOBIAR, S.J. *Particle to Particle Migration of Hydrogen Atoms on Platinum-Alumina Catalysts from Particle to Neighboring Particles*. **J. Phys. Chem.**, v. 68, p. 411, 1964.
- KIM, D.S. *et al. Synthesis of zeolite beta in fluoride media under microwave irradiation*. **Micropor. Mesop. Mat.**, v. 68, n. 1, p. 77-82, 2004.
- KOREA UNIVERSITY. *Korea Thermophysical Properties Data Bank*. Disponível em: <<http://www.thermo.org/research/kdb/>>. Acesso em: 14 de março de 2012, 10:21.
- KOTZ, J.C.; TREICHEL, P.J.R. *Chemistry and Chemical Reactivity*. 4 ed. São Paulo. Editora: Thomson Learning, 1999. 1312 p.
- LIMA, P.L.; GARETTO, T.; CAVALCANTE, C.C.; CARDOSO, D. *Isomerization of n-hexane on Pt-Ni catalysts supported on nanocrystalline H-BEA zeolite*. **Catal. Today**, v. 172, n. 1, p. 195-202, 2011.
- LIMA, P.M. *et al. Sorption kinetics of linear paraffins in zeolite BEA nanocrystals*. **Micropor. Mesop. Mat.**, v. 124, n. 1, p. 352-357, 2008.
- LIMA, P.M. *Isomerização do n-Hexano sobre Catalisadores Pt-Ni na zeólita H-BEA Nanocrystalina*. 168 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.
- LIMOVA, T. *et al. Factorial design for the evaluation of the influence of synthesis parameters upon the textural and structural properties of SBA-15 ordered materials*. **Micropor. Mesop. Mat.**, v. 93, n.1-3, p. 331-343, 2006.
- LOIHA, S.; KLYSUBUN, W.; KHEMTHONG, P.; PRAYOONPOKARACH, S.; WITTAYAKUN, J. *Reducibility of Ni and NiPt supported on zeolite beta investigated by XANES*. **J. Taiwan Inst. Chem. E.**, v. 42, p. 527-532, 2011.
- MACEDO, J.L. *Preparação e Caracterização de Materiais com Base Zeolítica para aplicação em Catálise*. 108 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2007.
- MACNAIR, H.; MILLER, J. *Basic Gas Chromatograph*. 2 ed. New York. Editor: John Wiley & Sons, 2009. 249 p.
- MAHESH, V. *et al. Kinetic Modeling for Methane Reforming with Carbon Dioxide over a Mixed-Metal Carbide Catalyst*. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 42, n. 12, p. 2712-2721, 2003.

MAJANO, G. *et al.* Al-Rich Zeolite Beta by Seeding in the Absence of Organic Template. **Chem. Mater.**, v. 21, n. 1, p. 4184-4191, 2009.

MANNING, T.J.; GROW, W.R. *Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry*. 1 ed. Australia. Editora: Blackwell Publishing, 1997. 498 p.

MARQUES, J.L. *et al.* N-Heptane cracking on dealuminated HBEA zeolites. **Catal. Today.**, v. 107-108, n. 1, p. 726-733, 2005.

MASTLELARO, V.R. *SIF5880-1/1: Espectroscopia de Absorção de raios-X*. Instituto de Física de São Carlos, USP - São Carlos. 03/2011. Notas de Aula.

MATSUKATA, M. *et al.* Crystallization behavior of zeolite beta during steam-assisted crystallization of dry gel. **Micropor. Mesopor. Mat.**, v. 56, n. 1, p. 1-10, 2002.

MATTOS, L.V. *et al.* The effect of the compensating cation and of the reduction temperature on the size of platinum particles on X zeolite. **Stud. Surf. Sci. Catal.**, v. 154, Part C, p. 2411-2416, 2007.

MEIRA, D.M. *Síntese e Caracterização de Nanocatalisadores de Platina Suportados Aplicados à Reação de Reforma do Metano*. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

MINTOVA, S. *et al.* Variation of the Si/Al ratio in nanosized zeolite Beta crystals. **Microp. Mesop. Mater.**, v. 90, n. 1-3, p. 247-245, 2006.

MIYAMOTO, Y.; KATADA, N.; NIWA, M. Acidity of b zeolite with different Si/Al<sub>2</sub> ratio as measured by temperature programmed desorption of ammonia. **Micropor. Mesopor. Mat.**, v. 40, n. 1-3, p. 271-281, 2000.

MOLINER, M. *et al.* Application of artificial neural networks to high-throughput synthesis of zeolites. **Micropor. Mesopor. Mat.**, v. 78, n. 1, p. 73-81, 2004.

MONTEGOMERY, D.C.; RUNGER, G.C. *Applied Statistics and Probability for Engineers*. 2 ed. New York. Editora: John Wiley & Sons, 1999. 784 p.

MONTGOMERY, D.C. *Design and Analysis of Experiments*. 2 ed. New York. Editora: John Wiley, 1984. 538 p.

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

MORTOLA, V.B. *Estudo da preparação e das propriedades estruturais de catalisadores para a transformação do metano em gás de síntese e hidrocarbonetos*. 186 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

NELE, M; MORENO, E.L.; ANDRADE, H.M.L. Análise e otimização de perfis de redução termoprogramada (TPR). **Quim. Nova.**, v. 29, n. 4, p. 641-645, 2006.

NIEMANTSVERDRICKT, J.W. *Spectroscopy in Catalysis: An introduction*. 3 ed. Alemanha. Editora: Wiley-VCH, 2007. 345 p.

OLAH, G.A. *Superelectrophiles*. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, v. 32, n. 12, p. 767-788, 1993.

ORCHIN, M. *et al.* *The Vocabulary and Concepts of Organic Chemistry*. 2 ed. Canada. Editora: Wiley, 2005. 900 p.

ØYE, G.; SJÖBLM, J.; STÖCKER, M. A multivariate analysis of the synthesis conditions of mesoporous materials. **Micropor. Mesopor. Mat.**, v. 34, n. 1, p. 291-299, 2000.

- PATNAIK, P. *Handbook of Inorganic Chemicals*. 1 ed. New York. Editora: McGraw-Hill, 2002. 1086 p.
- PEREZ-PARIENT, J.; MARTENS, J.A.; JACOBS, P.A. *Crystallization mechanism of zeolite beta from (TEA)<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O and K<sub>2</sub>O containing aluminosilicate gels*. **Appl. Catal.**, v. 31, n. 1, p. 35-64, 1987.
- PEREZ-PARIENTE, J.; MARTENS, J.A.; JACOBS, P.A. *Factors affecting the synthesis efficiency of zeolite BETA from aluminosilicate gels containing alkali and tetraethylammonium ions*. **Zeolites**, v. 8, n. 1-2, p. 48-53, 1988.
- PETROBRÁS DISTRIBUIDORA. Portal BR. Disponível em: <[www.br.com.br/portalbr](http://www.br.com.br/portalbr)>. Acesso em: 02/06/2010.
- PHATANASRI, S. *et al. Isomerization of n-hexane over platinum ion - exchanged zeolite Beta*. **React. Kinet. Catal. L.**, v. 71, n. 1, p. 281-287, 2000.
- PRIBERAM. Dicionário da Língua Portuguesa. Disponível em: <<http://www.priberam.pt/dlpo/>>. Acesso: 06/07/2010.
- RIBEIRO, F.R. *Use of Platinum HY Zeolite and Platinum H Mordenite in the Hydroisomerization of n-Hexane*. In: *Zeolites: Science and Technology*, p. 545-569, 1984.
- ROZANOV, V.V.; KRYLOV, O.V. *Hydrogen spillover in heterogeneous catalysis*. **Russ. Chem. Rev.**, v. 66, n. 2, p. 107-119, 1997.
- SERRA, J.M.; CHICA, A.; CORMA, A. *Development of a low temperature light paraffin isomerization catalysts with improved resistance to water and sulphur by combinatorial methods*. **Appl. Catal. A-Gen.**, v. 249, n. 1-2, p. 35-42, 2002.
- SIMÕES, V. *Preparação e Propriedades do Catalisador Ni-Pt/HY para a Isomerização do n-Hexano*. 210 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1999.
- SIMON-MASSERON, A. *et al. Influence of the Si/Al ratio and crystal size on the acidity of HBEA zeolites*. **Appl. Catal. A-Gen.**, v. 316, n. 1, p. 75-82, 2006.
- TABORDA, F. *et al. Synthesis and characterization of pure silica beta obtained by an aging-drying method*. **Micropor. Mesopor. Mat.**, v. 143, n. 2-3, p. 196-205, 2011.
- TEÓFILO, R.F.; FERREIRA, M.M.C. *Quimiometria II: Planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial*. **Quim. Nova**, v. 29, n. 2, p. 338-350, 2006.
- TREACY, M.M.J.; NEWSAM, J.M. *Two new three-dimensional twelve-ring zeolite frameworks of which zeolite beta is a disordered intergrowth*. **Nature**, v. 332, n. 1, p. 249-251, 1988.
- TURRO, N.J. *Photochemistry of Organic Molecules in Microscopic Reactors*. **Pure Appl. Chem.**, v. 58, n. 9, p. 1219-1228, 1986.
- UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE AÇÚCAR (UNICA). Relatório Anual 2012. Disponível em: <[www.unicadata.com.br](http://www.unicadata.com.br)>. Acesso em: 01/09/2012.
- VALULLIN, R. *et al. Dynamics of water diffusion in mesoporous zeolites*. **Micropor. Mesopor. Mat.**, v. 142, n. 1, p. 248-244, 2011.
- VAN SANTEN, R.A. *Complementary Structure Sensitive and Insensitive Catalytic Relationships*. **Acc. Chem. Res.**, v. 42, n. 1, p. 57-66, 2009.
- VAUDRY, F. *et al. Aluminium Rich Zeolite Beta*. **Zeolites**, v. 19, n. 1, p. 253-258, 1997.

VON BALLMOOS, R. *Collection of Simulated XRD Powder Patterns For Zeolites*, 1984.

WADLINGER, R.L.; KERR, G.T.; ROSINSKI, E.J. Patente EUA 3308069 (1967).

YOSHIOKA, C.M.N. *et al.* A new activation process of bimetallic catalysts and application to the n-hexane isomerization. **Appl. Catal. A-Gen.**, v. 355, n. 1-2, p. 20-26, 2009.

YOSHIOKA, C.M.N. *Influência do Método de Preparação de Catalisadores Bifuncionais Pt-Ni/HUSY, na isomerização do n-Hexano*. 151 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

YOSHIOKA, C.M.N. *Influência do Teor Metálico na Isomerização do n-Hexano sobre Ni-Pt/HUSY*. 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003.

ZANCHET, D. *Nanopartículas de Ouro passivadas com Tiois: Caracterização Estrutural e formação de Supercristais Auto-Organizados*. 138 f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

ZEOLYST INTERNATIONAL. Disponível em: <<http://www.zeolyst.com/home.aspx>>. Acesso: 12/10/2010.

ZHANG, D.; WANG, R.; YANG, X. *Application of fractional factorial design to ZSM-5 synthesis using ethanol as template*. **Micropor. Mesopor. Mat.**, v. 126, n. 1-2, p. 8-13, 2009.

ZWIJNENBURG, M.A. *et al.* *Toward Understanding Extra-Large-Pore Zeolite Energetics and Topology: A Polyhedral Approach*. **Chem. Mater.**, v. 16, n. 1, p. 12-20, 2004.

## LISTA DE TABELAS

---

<b>Tabela 3.1</b> Condições experimentais* da etapa de calcinação das amostras sintetizadas.....	42
<b>Tabela 3.2</b> Características dos catalisadores bimetálicos*.....	46
<b>Tabela 3.3</b> Características dos catalisadores submetidos à análise de MEV-EDS.....	48
<b>Tabela 3.4</b> Isômeros do <i>n</i> -hexano.....	52
<b>Tabela 4.1</b> Valores experimentais utilizados no planejamento fatorial fracionado $2^{5-1}$ .....	54
<b>Tabela 4.2</b> Matriz dos valores experimentais e codificados (entre parênteses) do planejamento fatorial fracionado $2^{5-1}$ . As duas últimas colunas mostram a fase formada e a intensidade de difração relativa ( $I_{RD}$ ) de cada ensaio.....	55
<b>Tabela 4.3</b> Valores dos efeitos calculados para variáveis e interações do planejamento fatorial fracionado $2^{5-1}$ .....	58
<b>Tabela 4.4</b> Condições experimentais utilizadas nas sínteses com substituição parcial dos cátions TEA <sup>+</sup> por cátions Na <sup>+</sup> .....	62
<b>Tabela 4.5</b> Condições experimentais utilizadas na calcinação da zeólita Al-Beta.....	65
<b>Tabela 4.6</b> Intensidades de difração entre os ângulos 23 e 25° das amostras calcinadas.....	66
<b>Tabela 4.7</b> Resultados da análise química elementar das amostras calcinadas mostradas na Tabela 4.6.....	67
<b>Tabela 4.8</b> Valores experimentais do Delineamento Composto Central.....	68
<b>Tabela 4.9</b> Matriz dos valores experimentais e codificados (entre parênteses) do Delineamento Composto Central. As três últimas colunas mostram a fase formada, a intensidade de difração relativa ( $I_{RD}$ ) e o rendimento em Beta ( $R_{ZBeta}$ ) de cada ensaio.....	69
<b>Tabela 4.10</b> Análise de variância do modelo linear simples para a variável resposta $Y_1$ ( $I_{DR}$ ).....	71
<b>Tabela 4.11</b> Análise de variância do modelo linear simples com interação de segunda ordem para a variável resposta $Y_1$ ( $I_{DR}$ ).....	72
<b>Tabela 4.12</b> Análise de variância do modelo quadrático para a variável resposta $Y_1$ ( $I_{DR}$ ).....	72
<b>Tabela 4.13</b> Análise de variância do modelo cúbico para a variável resposta $Y_1$ ( $I_{DR}$ ).....	72
<b>Tabela 4.14</b> Análise de variância do modelo linear simples com interação de segunda ordem (sem pontos axiais) para a variável resposta $Y_1$ ( $I_{DR}$ ).....	73
<b>Tabela 4.15</b> Análise de variância do modelo linear simples para a variável resposta $Y_2$ ( $R_{ZBeta}$ ).....	75
<b>Tabela 4.16</b> Análise de variância do modelo linear simples com interação de segunda ordem para a variável resposta $Y_2$ ( $R_{ZBeta}$ ).....	75
<b>Tabela 4.17</b> Análise de variância do modelo quadrático para a variável resposta $Y_2$ ( $R_{ZBeta}$ ).....	75
<b>Tabela 4.18</b> Análise de variância do modelo cúbico para a variável resposta $Y_2$ ( $R_{ZBeta}$ ).....	76
<b>Tabela 4.19</b> Análise de variância do modelo linear simples com interação de segunda ordem (sem pontos axiais) para a variável resposta $Y_2$ ( $R_{ZBeta}$ ).....	76
<b>Tabela 4.20</b> Monitoramento do pH durante a troca iônica com solução de NH <sub>4</sub> Cl.....	83
<b>Tabela 4.21</b> Teor de Al presente nos filtrados da troca iônica.....	84
<b>Tabela 4.22</b> Eficiência da troca iônica competitiva dos suportes dos catalisadores bimetálicos.....	84
<b>Tabela 4.23</b> Resultados da análise de EDS obtidos a partir dos suportes dos catalisadores.....	85
<b>Tabela 4.24</b> Propriedades texturais das zeólitas.....	89

## LISTA DE QUADROS

---

<b>Quadro 2.1</b> Tabela de potencial de redução de metais em ordem crescente. ....	26
<b>Quadro 3.1</b> Variáveis de síntese avaliadas nos primeiros planejamentos experimentais. ....	33
<b>Quadro 3.2</b> Reagentes utilizados na síntese hidrotérmica. ....	34
<b>Quadro 3.3</b> Estrutura geral de uma matriz de planejamento estatístico. ....	37
<b>Quadro 3.4</b> Estrutura geral da análise de variância. ....	40
<b>Quadro 3.5</b> Características dos catalisadores bifuncionais. ....	44
<b>Quadro 3.6</b> Condições experimentais da etapa de troca amoniacal. ....	45
<b>Quadro 3.7</b> Condições experimentais empregadas na caracterização por XAS durante redução dos catalisadores. ....	50
<b>Quadro 3.8</b> Condições experimentais empregadas na reação de isomerização do <i>n</i> -hexano. ....	51
<b>Quadro 3.9</b> Condições operacionais do cromatógrafo VARIAN Star 3400 e especificações da coluna cromatográfica utilizada para analisar os isômeros do <i>n</i> -hexano. ....	53
<b>Quadro 3.10</b> Equações utilizadas na avaliação das propriedades catalíticas da reação de isomerização do <i>n</i> -hexano. ....	53

## LISTA DE FIGURAS

---

<b>Figura 1.1</b> Participação dos países em relação à capacidade total de refino de petróleo em 2010. ....	17
<b>Figura 2.1</b> Rede tridimensional da zeólita e a neutralização pelo cátion de compensação ( $\text{Na}^+$ ). ....	21
<b>Figura 2.2</b> Polimorfos A e B da Zeólita Beta. ....	22
<b>Figura 2.3</b> Vistas em perspectiva da estrutura da zeólita Beta ao longo dos planos (A) [010], (B) [100] e (C) [001].....	23
<b>Figura 2.4</b> Esquema demonstrando as etapas principais da síntese de zeólitas. ....	24
<b>Figura 2.5</b> Sítios ácidos de <i>Brønsted</i> em (a) sílica-alumina e (b) em zeólitas. ....	28
<b>Figura 2.6</b> Mecanismo bifuncional da isomerização do <i>n</i> -hexano. ....	29
<b>Figura 3.1</b> Difratoograma da estrutura BEA na zeólita Beta comercial da Zeolyst (código CP814N). ....	36
<b>Figura 3.2</b> Esquema da linha de reação utilizada na isomerização do <i>n</i> -hexano. ....	51
<b>Figura 4.1</b> Difratoogramas das amostras sintetizadas no planejamento fatorial fracionado $2^{5-1}$ . Picos: ( $\alpha$ ) ZSM-5, ( $\beta$ ) BEA e ( $\gamma$ ) $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . ....	56
<b>Figura 4.2</b> Gráfico <i>Pareto</i> do planejamento fatorial fracionado $2^{5-1}$ . ....	58
<b>Figura 4.3</b> Difratoogramas das amostras sintetizadas com substituição parcial dos cátions $\text{TEA}^+$ por cátions $\text{Na}^+$ . Picos: ( $\alpha$ ) ZSM-5 e ( $\beta$ ) BEA. ....	62
<b>Figura 4.4</b> Superfícies externas idealizadas de (a) zeólita Beta e (b) sílica amorfa. As ilustrações (c) e (d) mostram as associações entre cátions $\text{TEA}^+$ e $\text{Na}^+$ à superfície de partículas secundárias que possuem estrutura BEA e amorfa, respectivamente. ....	64
<b>Figura 4.5</b> Curva de ATG (linha sólida) e 1ª derivada da curva de ATG (linha tracejada) da zeólita $\text{ZAl}_{7,5}$ (zeólita Beta com razão Si/Al = 7,5). ....	66
<b>Figura 4.6</b> Difratoogramas das amostras sintetizadas no Delineamento Composto Central. Picos: ( $\alpha$ ) ZSM-5, ( $\beta$ ) BEA, ( $\delta$ ) cancrinita e ( $\epsilon$ ) aluminossilicato de sódio hidratado. ....	70
<b>Figura 4.7</b> Gráfico dos resíduos padronizados do modelo linear simples com interação de segunda ordem para a variável reposta $Y_1$ ( $I_{DR}$ ). ....	74
<b>Figura 4.8</b> Rendimento em Beta ( $R_{Z\text{Beta}}$ ) em função da temperatura e do tempo. Círculos: valores obtidos experimentalmente. Gráficos de superfície: modelo matemático (Equação 4.4). O rendimento em Beta aumenta em direção as cores em vermelho e diminui em direção ao roxo. ....	77
<b>Figura 4.9</b> Rendimento em Beta ( $R_{Z\text{Beta}}$ ) em função da temperatura e da razão $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ . Círculos: valores obtidos experimentalmente. Gráficos de superfície: modelo matemático (Equação 4.4). O rendimento em Beta aumenta em direção as cores em vermelho e diminui em direção ao roxo. ....	78
<b>Figura 4.10</b> Rendimento em Beta ( $R_{Z\text{Beta}}$ ) em função do tempo e da razão $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ . Círculos: valores obtidos experimentalmente. Gráficos de superfície: modelo matemático (Equação 4.4). O rendimento em Beta aumenta em direção as cores em vermelho e diminui em direção ao roxo. ....	79
<b>Figura 4.11</b> Rendimento em Beta ( $R_{Z\text{Beta}}$ ) em função da temperatura e da razão Si/Al. Círculos: valores obtidos experimentalmente. Gráficos de superfície: modelo matemático (Equação 4.4). O rendimento em Beta aumenta em direção as cores em vermelho e diminui em direção ao roxo. ....	80



<b>Figura 4.12</b> Rendimento em Beta ( $R_{Z\beta}$ ) em função do tempo e da razão Si/Al. Círculos: valores obtidos experimentalmente. Gráficos de superfície: modelo matemático (Equação 4.4). O rendimento em Beta aumenta em direção as cores em vermelho e diminui em direção ao roxo. ....	81
<b>Figura 4.13</b> Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) da amostra ZB <sub>9,0</sub> .....	86
<b>Figura 4.14</b> Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) da amostra ZAl <sub>7,5</sub> . ....	86
<b>Figura 4.15</b> Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) da amostra ZY <sub>3,0</sub> .....	87
<b>Figura 4.16</b> Isotermas de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> : (A) zeólita Beta comercial (Si/Al = 9,0), (B) zeólita Beta sintetizada (Si/Al = 7,5) e (C) zeólita USY comercial (Si/Al = 3,0).....	88
<b>Figura 4.17</b> Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) da amostra PtNi-H-ZB <sub>9,0</sub> .....	90
<b>Figura 4.18</b> Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) da amostra PtNi-H-ZB <sub>7,5</sub> .....	90
<b>Figura 4.19</b> Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) da amostra PtNi-H-ZY <sub>3,0</sub> .....	91
<b>Figura 4.20</b> Mapeamento químico da amostra PtNi-H-ZB <sub>9,0</sub> . Escala: 10 μm.....	91
<b>Figura 4.21</b> Mapeamento químico da amostra PtNi-H-ZB <sub>7,5</sub> . Escala: 10 μm.....	92
<b>Figura 4.22</b> Micrografias eletrônicas de transmissão (MET) dos catalisadores bimetálicos suportados (A) na zeólita Beta comercial e (B) na zeólita USY comercial. (C) Dispersão metálica da platina. ....	93
<b>Figura 4.23</b> Espectros de XANES durante redução do catalisador bimetálico suportado em zeólita Beta comercial (PtNi-H-ZB <sub>9,0</sub> ): (a) borda L <sub>3</sub> da platina; (b) borda K do níquel. A absorção de raios X aumenta em direção às cores em tom de vermelho. ....	94
<b>Figura 4.24</b> Espectros de XANES obtidos na borda L <sub>3</sub> da Pt durante redução do catalisador bimetálico suportado em zeólita Beta comercial (PtNi-H-ZB <sub>9,0</sub> ). ....	95
<b>Figura 4.25</b> Espectros de XANES obtidos na borda K do Ni durante redução dos catalisadores monometálico de Ni (Ni-H-ZB <sub>9,0</sub> ) e bimetálico (PtNi-H-ZB <sub>9,0</sub> ) suportados em zeólita Beta comercial. ....	96
<b>Figura 4.26</b> Testes de atividade para a reação de isomerização do <i>n</i> -hexano com a amostra PtNi-H-ZAl <sub>7,5</sub> com teor total de metais de (□) 130 μmol g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> , (●) 180 μmol g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> e (Δ) 230 μmol g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> . (A) conversão de <i>n</i> -hexano, (B) atividade catalítica e (C) seletividade isômeros birramificados/isômeros totais. Redução: 400 °C (10 °C min <sup>-1</sup> ) por 2 h. Reação: <i>T</i> = 230 °C; vazão de H <sub>2</sub> = 50 mL min <sup>-1</sup> ; vazão de <i>n</i> -hexano: 6,3 mL min <sup>-1</sup> .....	98
<b>Figura 4.27</b> Testes de atividade para a reação de isomerização do <i>n</i> -hexano com catalisadores bimetálicos com teor metálico de 130 μmol g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> suportados em (□) ZAl <sub>7,5</sub> , (●) ZB <sub>9,0</sub> e (Δ) ZY <sub>3,0</sub> . (A) conversão de <i>n</i> -hexano, (B) atividade catalítica e (C) seletividade isômeros birramificados/isômeros totais. Redução: 400 °C (10 °C min <sup>-1</sup> ) por 2 h. Reação: <i>T</i> = 230 °C; vazão de H <sub>2</sub> = 50 mL min <sup>-1</sup> ; vazão de <i>n</i> -hexano: 6,3 mL min <sup>-1</sup> .....	99
<b>Figura 4.28</b> Resumo dos testes de atividade para a reação de isomerização do <i>n</i> -hexano. Atividade (barras vermelhas), conversão (barras pretas) e seletividade a isômeros birramificados (barras azuis) dos catalisadores bimetálicos em função do teor total de metal e do tipo de suporte). Redução: 400 °C (10 °C min <sup>-1</sup> ) por 2 h. Reação: <i>T</i> = 230 °C; vazão de H <sub>2</sub> = 50 mL min <sup>-1</sup> ; vazão de <i>n</i> -hexano: 6,3 mL min <sup>-1</sup> .....	100
<b>Figura 4.29</b> Tipos de carbocátions: íons carbênio e carbônio.....	101
<b>Figura 4.30</b> Influência da temperatura de redução nas propriedades dos catalisadores PtNi-H-ZB <sub>9,0</sub> e PtNi-H-ZAl <sub>7,5</sub> (130 μmol g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> ) utilizados na isomerização do <i>n</i> -hexano. (A) Atividade catalítica, (B) conversão de <i>n</i> -hexano e (C) seletividade entre isômeros birramificados e isômeros totais. ....	103

## APÊNDICE A. PLANEJAMENTOS E ANÁLISE ESTATÍSTICA

---

### A.1. Planejamento Fatorial

De acordo com Franceschini e Macchietto (2008), o número de ensaios a serem realizados pela metodologia de planejamento de experimento deve considerar a possibilidade de estimação dos erros experimentais, além da praticidade e viabilidade econômica. No estudo de triagem, as interações entre as variáveis (interações principais e de segunda ordem) são obtidas normalmente pelos planejamentos fatoriais completos ou fracionados, de extrema importância para a compreensão do comportamento do sistema. Em geral, em um planejamento fatorial completo  $2^k$ , a combinação de  $k$  variáveis é investigada em dois níveis (mais comum): inferior (-1) e superior (+1), correspondentes a fatores quantitativos como, por exemplo, concentrações de uma substância, valores de pH, etc. Os sinais dos efeitos de interação de 2ª ordem e de ordem superior são obtidos pelo produto dos sinais originais das variáveis envolvidas na interação. Desta maneira, é possível construir as colunas de sinais para todas as interações e, assim, elaborar a matriz de coeficientes de contraste. Uma coluna de sinais (+) é adicionada à esquerda da matriz de coeficientes de contraste para o cálculo da média de todas as respostas observadas (Tabela A.1).

No entanto, se considerarmos valores de  $k$  maiores que 4, este tipo de planejamento torna-se desvantajoso devido ao número significativo de ensaios. Desta maneira, com um número menor de ensaios, é possível obter informações semelhantes sobre os efeitos principais e de algumas interações chegando às mesmas conclusões obtidas através de um fatorial completo. Os planejamentos que apresentam estas características são conhecidos como planejamentos fatoriais fracionados.

Os planejamentos fatoriais fracionados são baseados em frações como 1/2, 1/4, 1/8, 1/16, e são descritos pela notação  $2^{k-b}$  sendo  $k$  o número de variáveis e  $b$  a fração. Deste modo, enquanto um planejamento fatorial completo com cinco variáveis fornece informações

utilizando 32 ensaios, as mesmas informações poderiam ser obtidas com apenas 16 ensaios em um planejamento fatorial fracionado (ver Equação A.1).

$$2^5 \times 2^{-1} = 32 \times \frac{1}{2} = 16 \text{ ensaios} \quad (\text{A.1})$$

**Tabela A.1** Matriz de planejamento de dois níveis com 3 variáveis ( $2^4 = 8$  ensaios).

Média	Variáveis			Interações*			
	X1	X2	X3	X12	X13	X24	X124
+	-	-	-	+	+	+	-
+	+	-	-	-	-	+	+
+	-	+	-	-	+	-	+
+	+	+	-	+	-	-	-
+	-	-	+	+	-	-	+
+	+	-	+	-	+	-	-
+	-	+	+	-	-	+	-
+	+	+	+	+	+	+	+

\*Interações de 2° e 3° ordem.

O tamanho da fração influenciará no possível número de efeitos a serem estimados e, conseqüentemente, no número de ensaios necessários, de modo a perder informações de alguns efeitos de interação quando estes são misturados com os efeitos principais. A tendência desta mistura de efeitos aumenta com o aumento da fração do planejamento. Desta maneira, se cinco variáveis forem consideradas em um estudo realizado por um planejamento fracionado, espera-se que com meia fração  $2^{5-1}$  seja possível obter informações a respeito de todos os efeitos principais e de algumas interações com apenas 16 ensaios. No entanto, a coluna correspondente à quinta variável ( $x_5$ ) é formada pelo produto das demais, denominado gerador ( $5 = 1244$ ). Paralelamente, a mistura de efeitos está diretamente relacionada com o conceito de resolução do planejamento fatorial fracionado, definido por um número romano subscrito ( $2^{5-1}_{\text{V}}$ ) (TEÓFILO; FERREIRA, 2006). Esta resolução corresponde ao número de fatores que compõem o termo de menor comprimento nas definições de contrastes, ou seja:

- **Resolução III:** não confunde efeitos principais entre si, mas os confunde com efeitos de interação entre dois fatores;
- **Resolução IV:** não confunde efeitos principais entre si e nem efeitos de interação entre dois fatores, mas confunde efeitos principais com efeitos de interação entre três

variáveis e os efeitos entre duas variáveis se confundem com outros efeitos, inclusive entre eles;

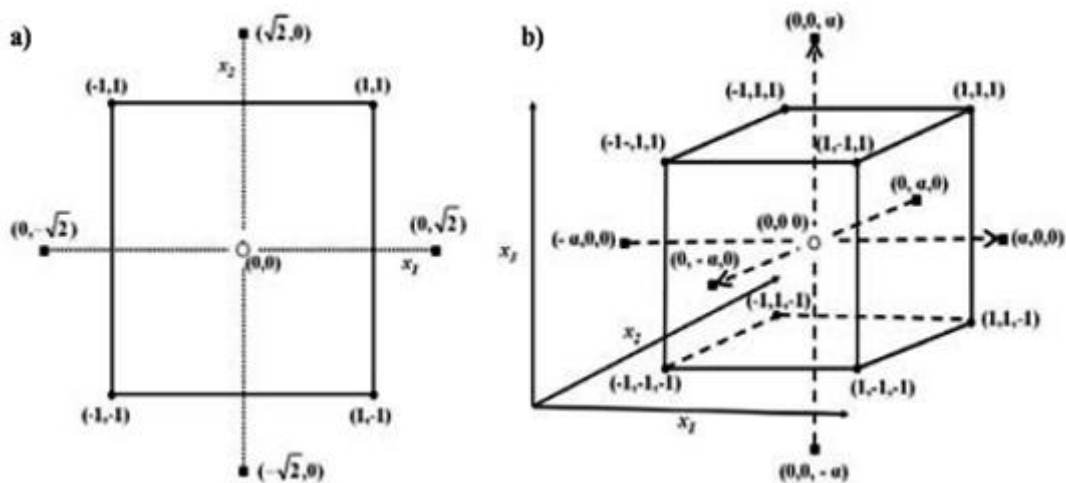
- **Resolução V:** os efeitos principais são confundidos com efeitos de interação entre quatro variáveis e os efeitos de interação entre duas variáveis são confundidos com efeitos de interação entre três variáveis.

Assim, por esta razão, não é aconselhável utilizar este tipo de planejamento para o desenvolvimento de modelos matemáticos empíricos nem análise de valores otimizados via metodologia de superfície de resposta.

### A.2. Planejamento Fatorial Fracionado

Os planejamentos compostos centrais foram desenvolvidos por Box e Wilson em 1951 e correspondem à adição de pontos denominados axiais em um planejamento fatorial completo, conforme a Figura A.1 (BOX; HUNTER, 1978).

**Figura A.1** Planejamentos compostos centrais: (a)  $k = 2$  e  $\alpha = 1,41$ ; (b)  $k = 3$  e  $\alpha = 1,68$ , (□) planejamento fatorial, (■) pontos axiais e (○) ponto central.



Fonte: Teófilo e Ferreira (2006).

Os pontos axiais são identificados pela letra  $\alpha$  cujos valores codificados e experimentais são calculados segundo a Equação A.2 e A.3, respectivamente:

$$\alpha = \sqrt[k]{2^k} \tag{A.2}$$

---

$$\frac{v_{\text{exp}(+1)} - v_{\text{exp}(-1)}}{v_{\text{exp}(\alpha)} - v_{\text{exp}(pc)}} = \frac{cod_{\text{sup.}} - cod_{\text{inf}}}{cod_{\alpha} - cod_{pc}} \quad (\text{A.3})$$

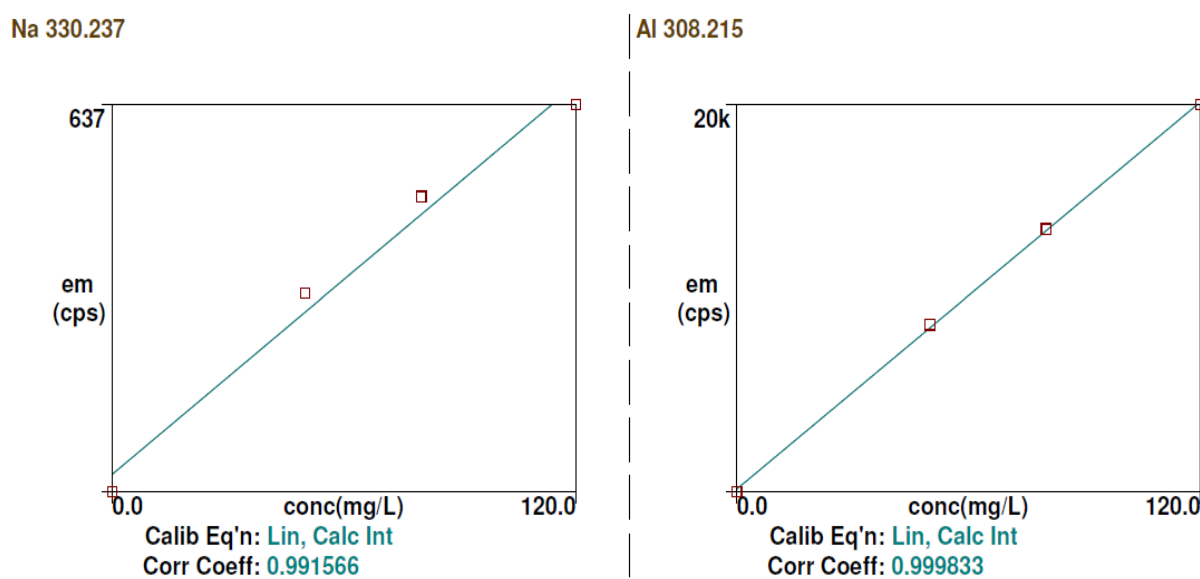
$k$  é o número de variáveis avaliadas pelo planejamento,  $v_{\text{exp}(+1)}$  corresponde ao valor experimental do nível superior do planejamento,  $v_{\text{exp}(-1)}$  corresponde ao valor experimental do nível inferior,  $v_{\text{exp}(\alpha)}$  corresponde ao valor experimental do ponto axial,  $v_{\text{exp}(pc)}$  corresponde ao valor experimental do ponto central,  $cod_{\text{sup.}}$  corresponde ao valor codificado do nível superior do planejamento,  $cod_{\text{inf.}}$  corresponde ao valor codificado do nível inferior,  $cod_{\alpha}$  corresponde ao valor codificado do ponto axial e  $cod_{pc}$  corresponde ao valor codificado do ponto central.

## APÊNDICE B. PREPARAÇÃO DE CATALISADORES

### B.1. Gráficos de calibração utilizados durante a análise química

Os gráficos de calibração abaixo foram obtidos na Central de Análises Químicas Instrumentais (CAQI) do Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP).

Figura B.1 Gráficos de calibração para a análise química elementar.



Fonte: CAQI do IQ-USP/São Carlos (2010).

### B.2. Quantificação do teor elementar de Al, Na e Si presentes na zeólita

Os resultados da análise química são obtidos em  $\text{mg L}^{-1}$  e são transformados em  $\text{g L}^{-1}$ . Os valores em  $\text{g L}^{-1}$  são transformados em  $\text{mol L}^{-1}$  e, em seguida, a razão Na/Al é calculada. O número de mols de  $\text{O}_2$  é contabilizado utilizando a seguinte relação estequiométrica:



$n^\circ$  de mols de Na da amostra  $\rightarrow x$

$\text{Al}_2\text{O}_3$  2 mols de Al  $\rightarrow$  3 mols de O<sub>2</sub>

$n^\circ$  de mols de Na da amostra  $\rightarrow y$

$n^\circ$  total de mols de oxigênio =  $x + y$

O número de mols de Si é contabilizado utilizando o seguinte cálculo:

100 mg de zeólita digerida  $\rightarrow$  dl (fator de diluição)

zeólita em  $\text{mg L}^{-1} \rightarrow 1\text{L}$

Quantidade de Si em  $\text{mg L}^{-1} = [\text{zeólita} - (\text{Na} + \text{Al} + \text{O}_2)]$

O resultado Si obtido em  $\text{mg L}^{-1}$  é transformado, primeiramente, em  $\text{g L}^{-1}$ , posteriormente em  $\text{mol L}^{-1}$  e a razão Si/Al é calculada.

### B.3. Cálculos utilizados para a obtenção do teor metálico total dos catalisadores

Os cálculos das massas dos metais (em gramas) utilizadas durante a troca metálica competitiva são baseados na massa molar de cada metal ( $X \mu\text{mol}/g_{\text{ca}}$ ):

% de Pt  $\rightarrow x_{\text{Pt}} \mu\text{mol } g_{\text{cat}}^{-1}$

% de Ni  $\rightarrow x_{\text{Ni}} \mu\text{mol } g_{\text{cat}}^{-1}$

Os resultados em  $\mu\text{mol } g_{\text{cat}}^{-1}$  são transformados em  $\text{mol } g_{\text{cat}}^{-1}$  ( $1 \mu\text{mol} = 10^{-6} \text{mol}$ ). Em seguida, a massa molar de cada metal é considerada:

1 mol de Ni  $\rightarrow$  58,71 g do metal

1 mol de Pt  $\rightarrow$  195,09 g do metal

$x_{\text{Ni}}$  mols de Ni  $\rightarrow y_{\text{Ni}} \text{ g do metal } g_{\text{cat}}^{-1}$

$x_{\text{Pt}}$  mols de Pt  $\rightarrow y_{\text{Pt}} \text{ g do metal } g_{\text{cat}}^{-1}$

A proporção mássica do metal é calculada de acordo com a massa de catalisador (em mg) utilizada durante os testes catalíticos:

$y$  g do metal  $\rightarrow$  1 g catalisador

$y_{\text{Teste}}$  g do metal  $\rightarrow$  0,05 g catalisador

## APÊNDICE C. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X

---

A espectroscopia de absorção de raios X (XAS<sup>11</sup>) fornece informações detalhadas sobre a composição e a estrutura química dos materiais (NIEMANTSVERDIET, 2007). De acordo com Mastelaro (2011), esta técnica apresenta algumas vantagens em relação às demais técnicas de caracterização, tais como:

- ✓ Descreve a absorção de raios X e o comportamento dos elétrons durante o processo de absorção (nos orbitais atômicos e acima da energia de ligação);
- ✓ É viável para todos os elementos da tabela periódica;
- ✓ As amostras analisadas podem ser cristalinas ou não;
- ✓ Através desta técnica, é possível fazer medições de reações *in situ* e obter resultados com alta resolução utilizando condições extremas de temperatura e pressão;
- ✓ A fonte de energia é intensa e ajustável à energia do feixe de raios X;
- ✓ A compreensão e interpretação dos dados experimentais podem ser feitas através de *softwares* bem consolidados.

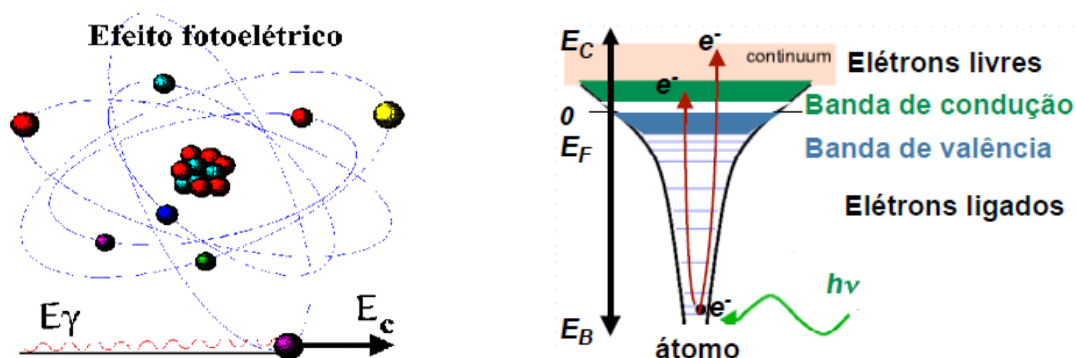
Do ponto de vista físico, a técnica espectroscópica é baseada na absorção de raios X pela matéria e na variação do seu coeficiente de absorção com a energia do fotoelétron (ZANCHET, 2000). Quando o feixe de raios X monocromático atravessa a matéria, vários são os processos de interação (absorção, espalhamento, decaimento, formação de elétrons emparelhados, etc.), dentre os quais há o predomínio do efeito fotoelétrico na faixa de energia de 100 a 10000 eV (ZANCHET, 2000; HAMMER, 2008; MASTELARO, 2010). No efeito fotoelétrico, o fóton da radiação choca-se com um elétron da camada de valência e este é ejetado do orbital atômico. Este fóton perde parte de sua energia cinética que é transferida em forma de momento ao elétron ejetado (Figura C.1).

---

<sup>11</sup> Do inglês *X-ray Absorption Spectroscopy*

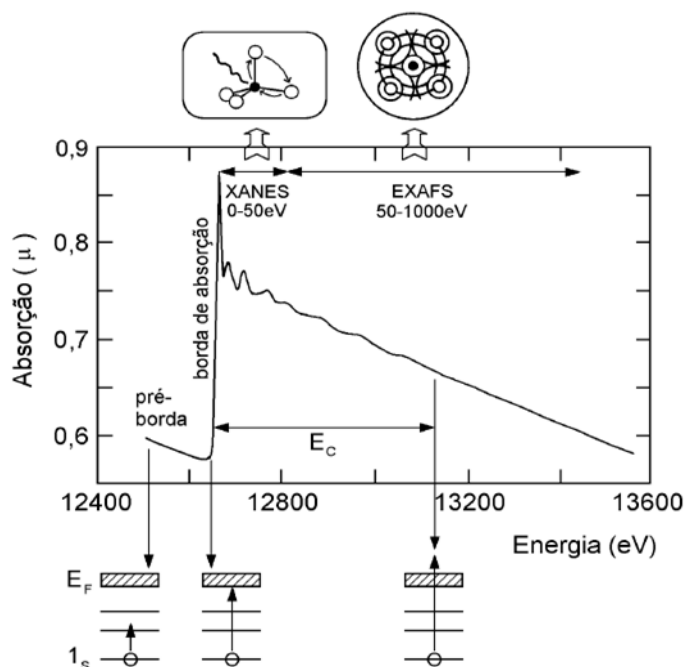


Figura C.1 Efeito fotoelétrico.



Fonte: Hammer (2008).

Figura C.2 Exemplo de um espectro de XAS.



Fonte: Zanchet (2000).

De acordo com Hammer (2008), o espectro obtido por esta técnica tem a estrutura visualizada na Figura C.2, e pode ser dividido em três regiões principais:

- ✓ **Pré-borda de absorção:** corresponde às transições eletrônicas que ocorrem com energia menor que a energia de ligação. Estas transições acontecem quando o átomo absorvedor possui níveis eletrônicos parcialmente desocupados. São transições com pouca probabilidade de acontecer e produzem, portanto, oscilações de pouca expressão no espectro. A posição correta do ponto de inflexão é dependente do

elemento químico, estado de oxidação, simetria e tipo de ligação do átomo analisado em relação aos átomos vizinhos;

- ✓ **Borda de absorção:** região característica na qual ocorre uma alteração abrupta do espectro (“salto”) devido ao fato de a energia absorvida ser suficientemente alta para ejetar os elétrons do átomo principal;
- ✓ **Pós-borda de absorção:** corresponde à absorção de energias maiores que a energia de ligação, ocorrendo transições para o estado do contínuo. A diferença de energia é transferida ao elétron em forma de energia cinética. Esta região é subdividida em duas regiões: (i) região próxima à borda de absorção (XANES, do inglês *X-ray Absorption Near Edge Structure*), que compreende a faixa de energia até 50 eV após a energia de absorção, e (ii) região de EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*), que compreende a faixa de energia de 50 a 1000 eV acima da energia de absorção.

As principais características e aplicações dos espectros de XANES e EXAFS podem ser visualizadas de forma resumida na Tabela C.1.

**Tabela C.1** Comparação entre os espectros XANES e EXAFS.

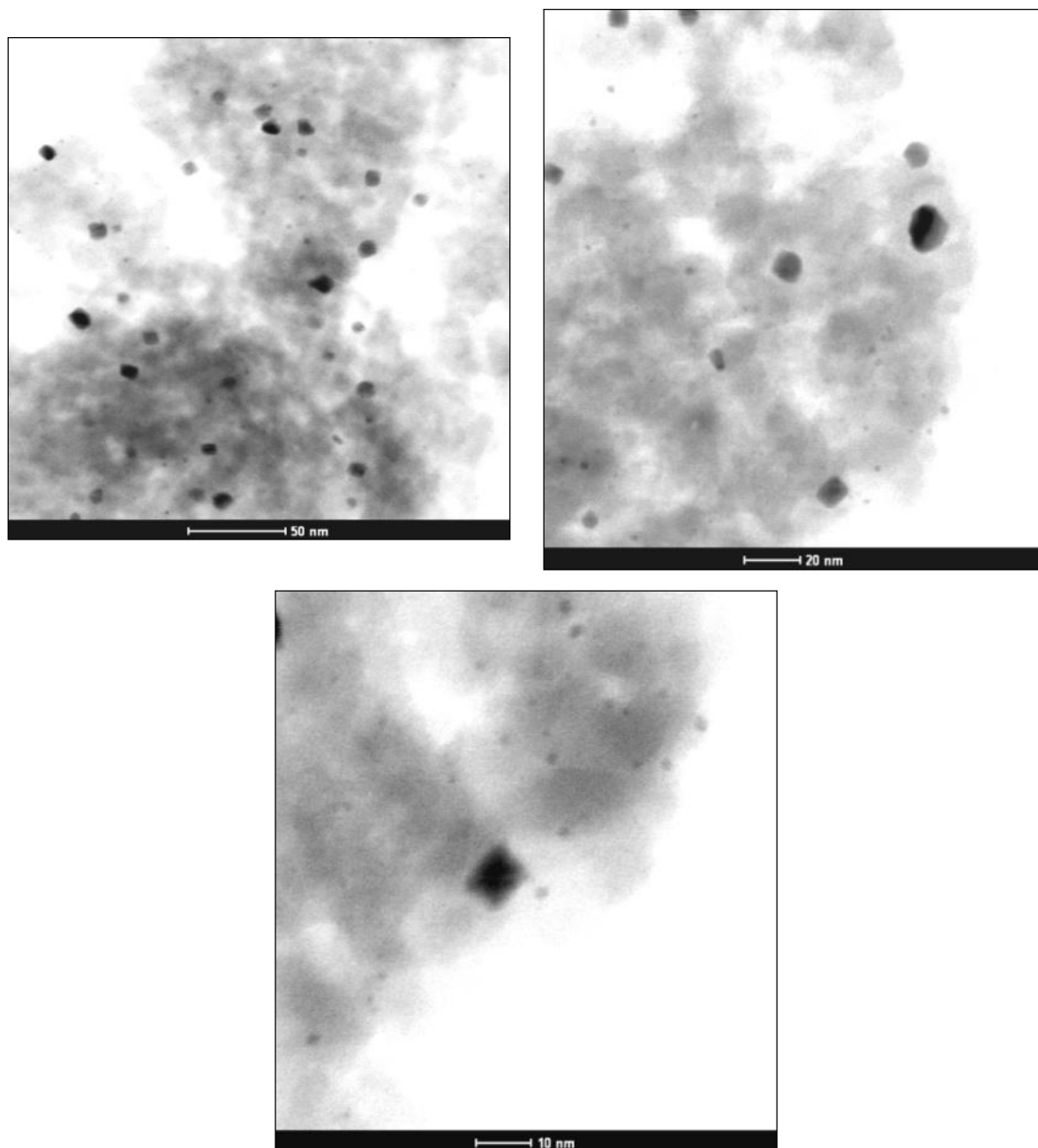
Características	XANES	EXAFS
<b>Energia da borda de absorção</b>	Até 50 eV acima da borda	Acima de 50 eV
<b>Livre caminho médio do elétron</b>	Longo	Curto
<b>Tipo de espalhamento</b>	Múltiplo	Simples
<b>Tipo de informação</b>	Qualitativa	Quantitativa
<b>Amostra</b>	Sem especificações	Concentração e homogeneidade apropriadas
<b>Embasamento teórico</b>	Não existe técnica analítica	Exige fundamentação físico-química
<b>Caracterização</b>	Estados de transição e de simetria	Estrutural em escala atômica
<b>Interpretação</b>	Simples	Complexa

## APÊNDICE D. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

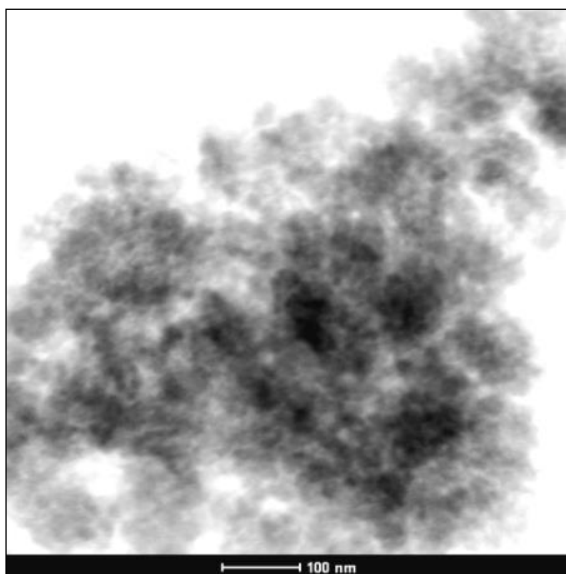
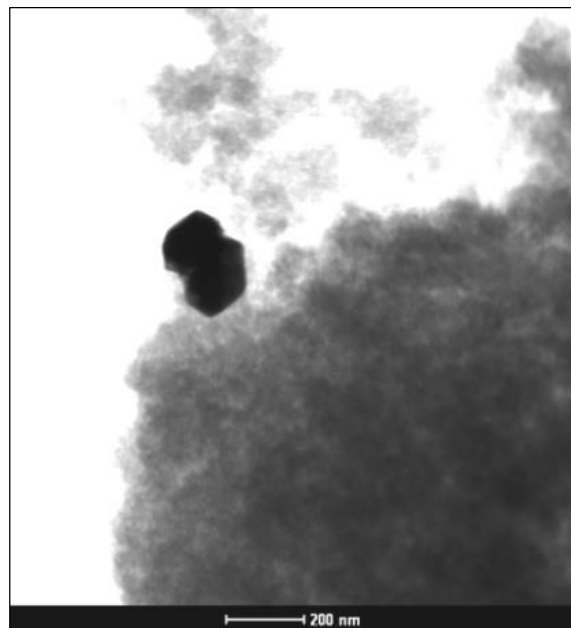
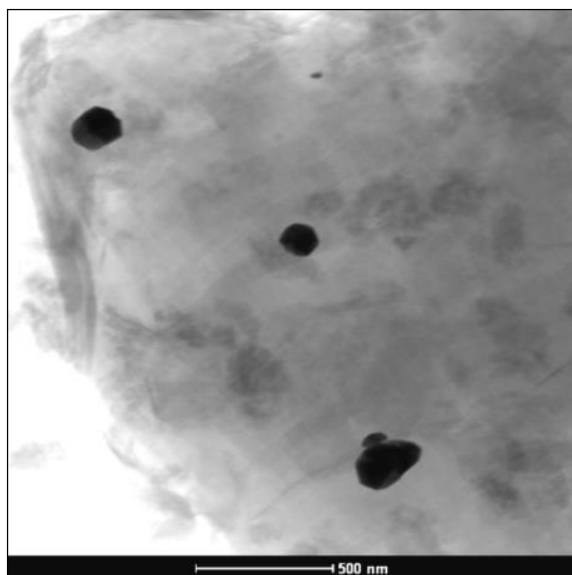
---

Neste apêndice encontram-se algumas micrografias eletrônicas de transmissão obtidas para os catalisadores bimetálicos suportados na zeólita Beta comercial ( $\text{Si}/\text{Al} = 9,0$ ) (Figura D.1), na zeólita Beta sintetizada ( $\text{Si}/\text{Al} = 7,5$ ) (Figura D.2) e na zeólita USY comercial ( $\text{Si}/\text{Al} = 3,0$ ) (Figura D.3).

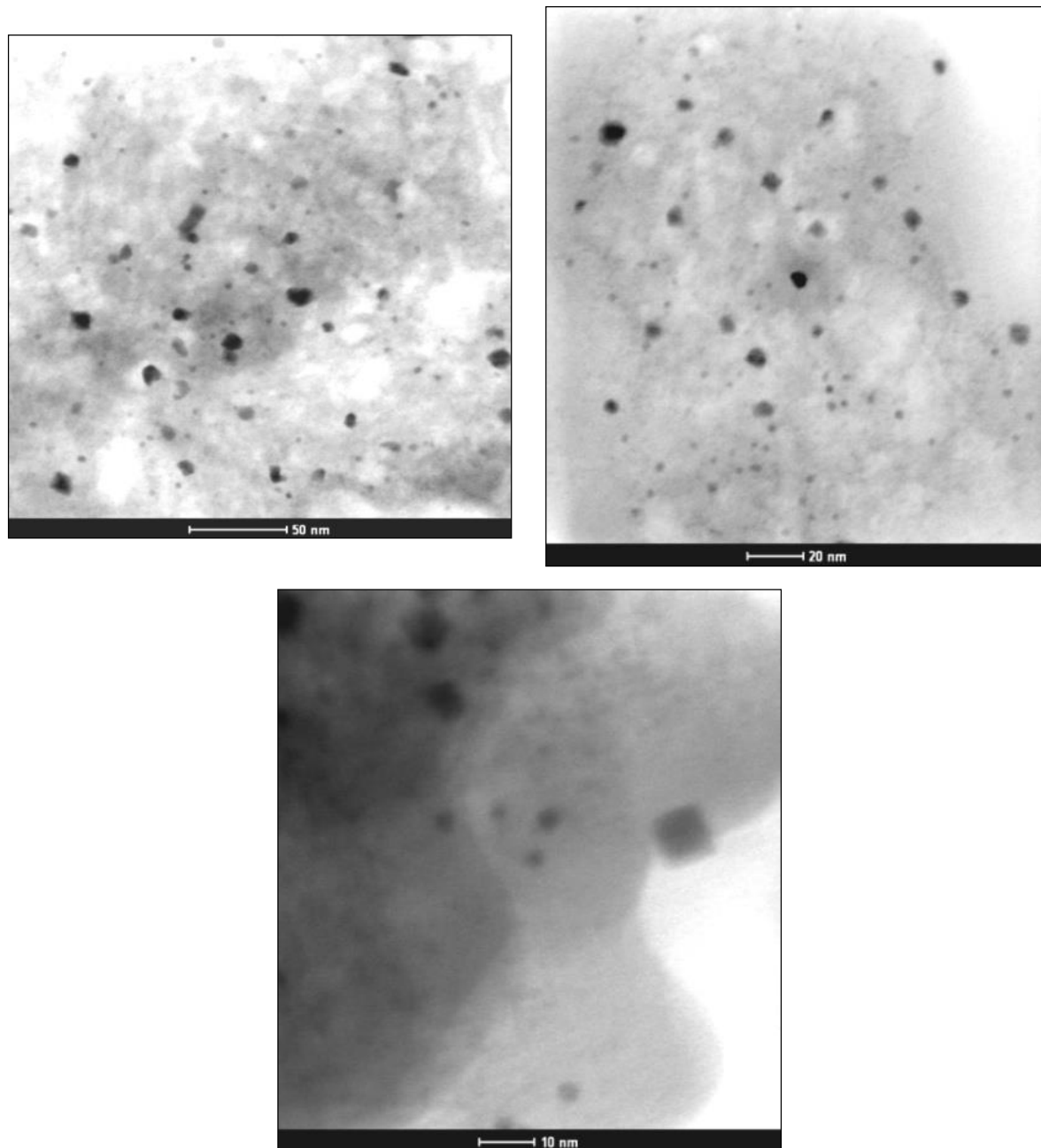
**Figura D.1** Micrografias eletrônicas de transmissão (MET) do catalisador bimetálico suportado na zeólita Beta comercial (ZB<sub>9,0</sub>).



**Figura D.2** Micrografias eletrônicas de transmissão (MET) do catalisador bimetálico suportado na zeólita Beta sintetizada (ZB<sub>7,5</sub>).



**Figura D.3** Micrografias eletrônicas de transmissão (MET) do catalisador bimetálico suportado na zeólita USY comercial (ZY<sub>3,0</sub>).



## ANEXO 1. DISTRIBUIÇÃO DE PROBABILIDADES STUDENT (TESTE-T)

<b>Distribuição t de Student</b>												
g/q	Área contida nas duas caudas laterais (bicaudal) da distribuição t de Student											
	0,990	0,980	0,975	0,950	0,900	0,800	0,200	0,100	0,050	0,025	0,020	0,010
	Área contida na cauda superior ou inferior (unicaudal) da distribuição t de Student											
0,995	0,990	0,9875	0,975	0,950	0,900	0,100	0,050	0,025	0,0125	0,010	0,010	0,005
1	0,016	0,031	0,039	0,079	0,158	0,325	3,078	6,314	12,706	25,452	31,821	63,657
2	0,014	0,028	0,035	0,071	0,142	0,289	1,886	2,920	4,303	6,205	6,965	9,925
3	0,014	0,027	0,034	0,068	0,137	0,277	1,638	2,353	3,182	4,177	4,541	5,841
4	0,013	0,027	0,033	0,067	0,134	0,271	1,533	2,132	2,776	3,495	3,747	4,604
5	0,013	0,026	0,033	0,066	0,132	0,267	1,476	2,015	2,571	3,163	3,365	4,032
6	0,013	0,026	0,033	0,065	0,131	0,265	1,440	1,943	2,447	2,969	3,143	3,707
7	0,013	0,026	0,032	0,065	0,130	0,263	1,415	1,895	2,365	2,841	2,998	3,499
8	0,013	0,026	0,032	0,065	0,130	0,262	1,397	1,860	2,306	2,752	2,896	3,355
9	0,013	0,026	0,032	0,064	0,129	0,261	1,383	1,833	2,262	2,685	2,821	3,250
10	0,013	0,026	0,032	0,064	0,129	0,260	1,372	1,812	2,228	2,634	2,764	3,169
11	0,013	0,026	0,032	0,064	0,129	0,260	1,363	1,796	2,201	2,593	2,718	3,106
12	0,013	0,026	0,032	0,064	0,128	0,259	1,356	1,782	2,179	2,560	2,681	3,055
13	0,013	0,026	0,032	0,064	0,128	0,259	1,350	1,771	2,160	2,533	2,650	3,012
14	0,013	0,026	0,032	0,064	0,128	0,258	1,345	1,761	2,145	2,510	2,624	2,977
15	0,013	0,025	0,032	0,064	0,128	0,258	1,341	1,753	2,131	2,490	2,602	2,947
16	0,013	0,025	0,032	0,064	0,128	0,258	1,337	1,746	2,120	2,473	2,583	2,921
17	0,013	0,025	0,032	0,064	0,128	0,257	1,333	1,740	2,110	2,458	2,567	2,898
18	0,013	0,025	0,032	0,064	0,127	0,257	1,330	1,734	2,101	2,445	2,552	2,878
19	0,013	0,025	0,032	0,064	0,127	0,257	1,328	1,729	2,093	2,433	2,539	2,861
20	0,013	0,025	0,032	0,063	0,127	0,257	1,325	1,725	2,086	2,423	2,528	2,845
21	0,013	0,025	0,032	0,063	0,127	0,257	1,323	1,721	2,080	2,414	2,518	2,831
22	0,013	0,025	0,032	0,063	0,127	0,256	1,321	1,717	2,074	2,405	2,508	2,819
23	0,013	0,025	0,032	0,063	0,127	0,256	1,319	1,714	2,069	2,398	2,500	2,807
24	0,013	0,025	0,032	0,063	0,127	0,256	1,318	1,711	2,064	2,391	2,492	2,797
25	0,013	0,025	0,032	0,063	0,127	0,256	1,316	1,708	2,060	2,385	2,485	2,787
26	0,013	0,025	0,032	0,063	0,127	0,256	1,315	1,706	2,056	2,379	2,479	2,779
27	0,013	0,025	0,032	0,063	0,127	0,256	1,314	1,703	2,052	2,373	2,473	2,771
28	0,013	0,025	0,032	0,063	0,127	0,256	1,313	1,701	2,048	2,368	2,467	2,763
29	0,013	0,025	0,032	0,063	0,127	0,256	1,311	1,699	2,045	2,364	2,462	2,756
30	0,013	0,025	0,032	0,063	0,127	0,256	1,310	1,697	2,042	2,360	2,457	2,750
31	0,013	0,025	0,032	0,063	0,127	0,256	1,309	1,696	2,040	2,356	2,453	2,744
32	0,013	0,025	0,032	0,063	0,127	0,255	1,309	1,694	2,037	2,352	2,449	2,738
33	0,013	0,025	0,032	0,063	0,127	0,255	1,308	1,692	2,035	2,348	2,445	2,733
34	0,013	0,025	0,032	0,063	0,127	0,255	1,307	1,691	2,032	2,345	2,441	2,728
35	0,013	0,025	0,032	0,063	0,127	0,255	1,306	1,690	2,030	2,342	2,438	2,724
36	0,013	0,025	0,032	0,063	0,127	0,255	1,306	1,688	2,028	2,339	2,434	2,719
37	0,013	0,025	0,032	0,063	0,127	0,255	1,305	1,687	2,026	2,336	2,431	2,715
38	0,013	0,025	0,032	0,063	0,127	0,255	1,304	1,686	2,024	2,334	2,429	2,712
39	0,013	0,025	0,032	0,063	0,126	0,255	1,304	1,685	2,023	2,331	2,426	2,708
40	0,013	0,025	0,032	0,063	0,126	0,255	1,303	1,684	2,021	2,329	2,423	2,704
50	0,013	0,025	0,031	0,063	0,126	0,255	1,299	1,676	2,009	2,311	2,403	2,678
60	0,013	0,025	0,031	0,063	0,126	0,254	1,296	1,671	2,000	2,299	2,390	2,660
70	0,013	0,025	0,031	0,063	0,126	0,254	1,294	1,667	1,994	2,291	2,381	2,648
80	0,013	0,025	0,031	0,063	0,126	0,254	1,292	1,664	1,990	2,284	2,374	2,639
90	0,013	0,025	0,031	0,063	0,126	0,254	1,291	1,662	1,987	2,280	2,368	2,632
100	0,013	0,025	0,031	0,063	0,126	0,254	1,290	1,660	1,984	2,276	2,364	2,626
120	0,013	0,025	0,031	0,063	0,126	0,254	1,289	1,658	1,980	2,270	2,358	2,617

Fonte: Carneiro (2011)

## ANEXO 2. DISTRIBUIÇÃO DE PROBABILIDADES DE FISHER

GL		TABELA DA DISTRIBUIÇÃO F DE SNEDECOR - PROBABILIDADE UNICAUDAL $P(X \geq x) = 0,05$ (5%)																$\alpha = 5\%$
		Graus de Liberdade no Numerador																
Denominador	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	20	30	40	50	100	120	$\infty$	
1	161,45	199,50	215,71	224,58	230,16	233,99	236,77	238,88	240,54	241,88	248,01	250,10	251,14	251,77	253,04	253,25	254,31	
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,40	19,45	19,46	19,47	19,48	19,49	19,49	19,50	
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,66	8,62	8,59	8,58	8,55	8,55	8,53	
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,80	5,75	5,72	5,70	5,66	5,66	5,63	
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,56	4,50	4,46	4,44	4,41	4,40	4,36	
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	3,87	3,81	3,77	3,75	3,71	3,70	3,67	
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,44	3,38	3,34	3,32	3,27	3,27	3,23	
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,15	3,08	3,04	3,02	2,97	2,97	2,93	
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	2,94	2,86	2,83	2,80	2,76	2,75	2,71	
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,77	2,70	2,66	2,64	2,59	2,58	2,54	
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,65	2,57	2,53	2,51	2,46	2,45	2,40	
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75	2,54	2,47	2,43	2,40	2,35	2,34	2,30	
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,46	2,38	2,34	2,31	2,26	2,25	2,21	
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60	2,39	2,31	2,27	2,24	2,19	2,18	2,13	
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,33	2,25	2,20	2,18	2,12	2,11	2,07	
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,28	2,19	2,15	2,12	2,07	2,06	2,01	
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,23	2,15	2,10	2,08	2,02	2,01	1,96	
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,19	2,11	2,06	2,04	1,98	1,97	1,92	
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,16	2,07	2,03	2,00	1,94	1,93	1,88	
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,12	2,04	1,99	1,97	1,91	1,90	1,84	
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,10	2,01	1,96	1,94	1,88	1,87	1,81	
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30	2,07	1,98	1,94	1,91	1,85	1,84	1,78	
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,05	1,96	1,91	1,88	1,82	1,81	1,76	
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25	2,03	1,94	1,89	1,86	1,80	1,79	1,73	
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24	2,01	1,92	1,87	1,84	1,78	1,77	1,71	
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	1,93	1,84	1,79	1,76	1,70	1,68	1,62	
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	1,84	1,74	1,69	1,66	1,59	1,58	1,51	
50	4,03	3,18	2,79	2,56	2,40	2,29	2,20	2,13	2,07	2,03	1,78	1,69	1,63	1,60	1,52	1,51	1,44	
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	1,75	1,65	1,59	1,56	1,48	1,47	1,39	
70	3,98	3,13	2,74	2,50	2,35	2,23	2,14	2,07	2,02	1,97	1,72	1,62	1,57	1,53	1,45	1,44	1,35	
80	3,96	3,11	2,72	2,49	2,33	2,21	2,13	2,06	2,00	1,95	1,70	1,60	1,54	1,51	1,43	1,41	1,32	
90	3,95	3,10	2,71	2,47	2,32	2,20	2,11	2,04	1,99	1,94	1,69	1,59	1,53	1,49	1,41	1,39	1,30	
100	3,94	3,09	2,70	2,46	2,31	2,19	2,10	2,03	1,97	1,93	1,68	1,57	1,52	1,48	1,39	1,38	1,28	
120	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,18	2,09	2,02	1,96	1,91	1,66	1,55	1,50	1,46	1,37	1,35	1,25	
$\infty$	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,88	1,83	1,57	1,46	1,39	1,35	1,24	1,22	1,00	

Fonte: Carneiro (2011)