

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS**

**PRODUÇÃO DE OLEFINAS LEVES A PARTIR DE
ETANOL EM ZSM-5 SINTETIZADA SEM
DIRECIONADOR NITROGENADO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Jalusa Konzen Albiero

Santa Maria, RS, Brasil

2015

PRODUÇÃO DE OLEFINAS LEVES A PARTIR DE ETANOL EM ZSM-5 SINTETIZADA SEM DIRECIONADOR NITROGENADO

Jalusa Konzen Albiero

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia de Processos.**

Orientadoras:

Prof^a. Dr^a. Fernanda de Castilhos

Prof^a. Dr^a. Elisa Barbosa Coutinho

Santa Maria, RS, Brasil

2015

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Konzen Albiero, Jalusa
Produção de Olefinas Leves a Partir de Etanol em ZSM-5 Sintetizada sem Direcionador Nitrogenado / Jalusa
Konzen Albiero.-2015.
122 p. ; 30cm

Orientadora: Fernanda de Castilhos
Coorientadora: Elisa Barbosa Coutinho
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, RS, 2015

1. Olefinas Leves 2. Etanol 3. Zeólita ZSM-5 4. Sementes 5. Catálise I. de Castilhos, Fernanda II. Barbosa Coutinho, Elisa III. Título.

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado

**PRODUÇÃO DE OLEFINAS LEVES A PARTIR DE ETANOL EM
ZSM-5 SINTETIZADA SEM DIRECIONADOR NITROGENADO**

elaborada por
Jalusa Konzen Albiero

como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Engenharia de Processos

COMISSÃO EXAMINADORA:

Fernanda de Castilhos, Dr^a.
(Presidente/Orientadora)

Elisa Barbosa Coutinho, Dr^a.
(Orientadora)

Marcio Schwaab, Dr. (UFSM)

Silvia Maria Egues Dariva, Dr^a. (UNIT)

Santa Maria, 05 de março de 2015.

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos
Universidade Federal de Santa Maria

PRODUÇÃO DE OLEFINAS LEVES A PARTIR DE ETANOL EM ZSM-5 SINTETIZADA SEM DIRECIONADOR NITROGENADO

AUTORA: JALUSA KONZEN ALBIERO

ORIENTADORAS: FERNANDA DE CASTILHOS E ELISA BARBOSA COUTINHO

Santa Maria, 05 de março de 2015.

A indústria petroquímica atualmente está fortemente baseada na produção das olefinas leves eteno e propeno, que são principalmente produzidas através de hidrocarbonetos oriundos do petróleo. Em virtude do apelo ambiental e do instável cenário do mercado de petróleo, rotas alternativas para a produção destas olefinas estão sendo desenvolvidas, principalmente no que tange a utilização de álcoois como matéria-prima. Neste contexto, o etanol ganha destaque com o processo *Ethanol to Olefins* (ETO), no qual se tem conversão catalítica via reações de desidratação, oligomerização, craqueamento, isomerização, entre outras. O presente trabalho tem por objetivo a obtenção de eteno e propeno através de etanol empregando como catalisador a zeólita do tipo ZSM-5 na forma ácida. A síntese deste material foi realizada utilizando fontes não convencionais de silício e alumínio, o caulim e a sílica extraída da cinza da casca de arroz, e na ausência de direcionadores de estrutura nitrogenados. O emprego de sementes foi adotado juntamente com etanol, que atua como codirecionador da estrutura zeolítica, em diferentes quantidades, assim como em diferentes razões sílica/alumina e tempos de cristalização. A influência de cada uma destas variáveis foi avaliada com o auxílio do planejamento experimental fatorial completo nas características finais das amostras sintetizadas, como cristalinidade relativa, composição química e propriedades texturais. Todas as amostras obtidas apresentaram estrutura cristalina característica da ZSM-5, comprovada tanto nos difratogramas de Raios-X como nos espectros de absorção na região do Infravermelho. Entretanto, as amostras com pequenas quantidades de sementes e de etanol somadas a curtos períodos de cristalização apresentaram cristalinidades e áreas específicas reduzidas em relação às demais amostras. Em contrapartida, o emprego de elevadas quantidades de sementes pode levar a formação de quartzo quando o tempo de cristalização é prolongado. Com os testes catalíticos de conversão de etanol em olefinas foi possível avaliar a influência das variáveis de síntese, do tempo de residência e a concentração de etanol na alimentação, comprovando a importância de todas as variáveis de síntese na distribuição dos produtos da reação. A conversão total de etanol foi observada em todos os testes realizados, evidenciando a elevada atividade da HZSM-5 na desidratação de etanol a eteno, sendo o rendimento a propeno fortemente influenciado pela temperatura de reação e características do material catalítico, com máximo rendimento igual a 27% na temperatura de 500°C. A HZSM-5 apresentou elevada estabilidade nas condições de reação, mantendo a produção de eteno por mais de 40 horas de reação, enquanto que a formação de coque reduz drasticamente a produção de propeno ainda nas primeiras horas de reação.

Palavras-chave: Olefinas Leves. Etanol. Zeólita ZSM-5. Sementes. Catálise.

ABSTRACT

Master Course Dissertation
Graduation Program in Process Engineering
Universidade Federal de Santa Maria

LIGHT OLEFINS PRODUCTION FROM ETHANOL IN ZSM-5 SYNTHESIZED WITHOUT NITROGENOUS TEMPLATE

AUTHOR: JALUSA KONZEN ALBIERO

**ADVISORS: FERNANDA DE CASTILHOS E ELISA BARBOSA
COUTINHO**

Santa Maria, March 5th, 2015.

The petrochemical industry is currently strongly based on the production of light olefins ethylene and propylene, which are mainly produced by hydrocarbons from oil. Due to the environmental appeal and unstable oil market scenario, alternative routes to the production of these olefins are being developed, mainly regarding the use of alcohol as raw material. In this context, ethanol is highlighted with Ethanol to Olefins Process (ETO), in which there is catalytic conversion via reactions of dehydration, oligomerization, cracking, isomerization, among others. This work aims to obtain ethylene and propylene from ethanol using ZSM-5 zeolite as catalyst in its acid form. The synthesis of this material was performed using non-conventional sources of silicon and aluminum, kaolin and silica extracted from rice husk ash, and in the absence of nitrogenous templates. The use of seeds was employed together with ethanol, which acts as cotemplate of the zeolitic structure, in different quantities, and in different silica/alumina ratios and crystallisation times. The influence of each of these variables was evaluated with the support of a full factorial experimental design on the final characteristics of the synthesized samples, such as relative crystallinity, chemical composition and textural properties. All samples presented the characteristic crystal structure of ZSM-5 as verified by both X-ray diffractograms and infrared spectra. However, samples with small amounts of seed and ethanol added to short periods of crystallization presented lower crystallinities and specific areas in comparison to other samples. On the other hand, the use of high quantities of seed can lead to the formation of quartz when the crystallization time is extended. With the catalytic tests of ethanol conversion into olefins it was possible to evaluate the influence of synthesis variables, the residence time and the concentration of ethanol in feed, proving the importance of all synthesis variables in the distribution of the reaction products. The total conversion of ethanol was observed in all tests made, evidencing the high activity of hZSM-5 in the dehydration of ethanol to ethylene, being the propylene yield strongly influenced by the reaction temperature and characteristics of the catalytic material, with a maximum yield of 27% at 500 °C. The HZSM-5 presented high stability under reaction conditions while maintaining the production of ethylene for more than 40 hours of reaction, whereas the coke formation drastically reduces the production of propylene still in the early hours of reaction.

Key words: Light Olefins. Ethanol. ZSM-5 Zeolite. Seeds. Catalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Rotas de produção das olefinas eteno, propeno e butenos de gás natural e petróleo	15
Figura 2 – Mecanismo da reação <i>Ethanol to Olefins</i> (ETO)	18
Figura 3 - Unidades básicas da ZSM-5: a unidade pentasil, o canal pentasil e a estrutura tridimensional	22
Figura 4 – Rede de canais da ZSM-5	22
Figura 5 - Mecanismo de troca iônica: (a) troca do íon sódio pelo íon amônio; (b) decomposição do íon amônio e geração do sítio ácido de Brønsted; (c) desidratação de sítio ácido de Brønsted para geração de sítio ácido de Lewis.....	23
Figura 6 – Mecanismo da síntese hidrotérmica de zeólitas utilizando direcionador de estrutura	26
Figura 7 – Mecanismo de cristalização com uso de sementes.....	31
Figura 8 – Unidades básicas de formação da estrutura das zeólitas Y, ZSM-11 e ZSM-5	32
Figura 9 – Esquema da Unidade Reacional.	38
Figura 10 – Cromatograma representativo dos produtos dos testes catalíticos.	39
Figura 11 – Difratoograma de Raios-X da semente.....	46
Figura 12 – SAR real em função do tempo de cristalização para diferentes valores de SAR nominal.	49
Figura 13 - SAR real em função da SAR nominal das ZSM-5 variando-se a razão etanol/sílica e a % de semente com 24 horas de cristalização.	50
Figura 14 - SAR real em função da SAR nominal das ZSM-5 com 48 horas de cristalização.	51
Figura 15 - Difratoogramas das ZSM-5 sintetizadas com 24 horas de cristalização.....	53
Figura 16 - Difratoogramas das ZSM-5 sintetizadas com 48 horas de cristalização.....	53
Figura 17 - Difratoogramas das ZSM-5 sintetizadas com 12, 36 e 60 horas de cristalização. .	54
Figura 18 – Cristalinidade relativa em função da razão Etanol/SiO ₂	57
Figura 19 – Cristalinidade relativa em função da quantidade de sementes utilizada para tempo de cristalização de 24 horas.	58
Figura 20 – Cristalinidade Relativa obtida por DRX em função da quantidade de sementes para tempo de cristalização de 48 horas.	59
Figura 21 – Diâmetro médio de cristalitos em função da razão etanol/SiO ₂ para tempo de cristalização de 48 horas.	60
Figura 22 – Espectros de absorção na região do Infravermelho das amostras com a) 24 horas b) 48 horas e c) 12, 36 e 60 horas de cristalização.	62
Figura 23 – Cristalinidade obtida por DRX pela cristalinidade obtida por FTIR.....	64
Figura 24 – Cristalinidade relativa obtida por FTIR em função da quantidade de sementes para tempo de cristalização de 48 horas.	66
Figura 25 – Isotermas de adsorção de N ₂ das amostras A3, A4 e A27.....	67
Figura 26 – Área específica e volume de microporos em função da cristalinidade obtida por DRX.	69
Figura 27 – Área específica das amostras de ZSM-5 em função do tempo de cristalização. .	71
Figura 28 – Volume de microporos em função do tempo de cristalização.....	72
Figura 29 – Volume de mesoporos em função do tempo de cristalização.....	74
Figura 30 – Conversão e rendimento dos produtos da reação R4 em diferentes temperaturas.	75
Figura 31 – Conversão e rendimentos de eteno e propeno em função da temperatura das reações R37, R10, R5 e R21 com os catalisadores A12, A7, A1 e A17, respectivamente.	76

Figura 32 – Rendimentos para propeno em função da vazão de etanol para reação a 350°C.	80
Figura 33 – Rendimentos para propeno em função da vazão de etanol a 400°C.	81
Figura 34 – Teste de longa duração a 350°C (Catalisador A26, massa = 0,15 g e vazão de etanol = 0,03 mL/min).	84
Figura 35 – Teste de longa duração a 500°C (Catalisador A26, massa = 0,15 g e vazão de etanol = 0,03 mL/min).	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição mássica do Caulim Rosa.	34
Tabela 2 - Razões molares utilizadas na síntese da semente.	35
Tabela 3 - Variáveis e níveis avaliados na síntese da ZSM-5.	42
Tabela 4 - Planejamento experimental de síntese de ZSM-5.	432
Tabela 5 - Variáveis e níveis avaliados nos testes catalíticos.	423
Tabela 6 - Planejamento experimental dos testes catalíticos.	44
Tabela 7 - Propriedade físico-química da semente.	46
Tabela 8 - Razão molar de sílica/alumina nominal e real nas amostras de ZSM-5.	47
Tabela 9 - Parâmetros do modelo empírico, Equação 15, para SAR real.	48
Tabela 10 - Parâmetros do modelo empírico para SAR real de amostras com cristalização de 24 horas.	50
Tabela 11 - Parâmetros do modelo empírico para SAR real de amostras com cristalização de 48 horas.	51
Tabela 12 - Cristalinidades relativas e diâmetros médios dos cristalitos das amostras de HZSM-5.	55
Tabela 13 - Parâmetros dos modelos empíricos para a cristalinidade relativa DRX.	56
Tabela 14 - Parâmetros dos modelos empíricos para o diâmetro médio de cristalitos.	60
Tabela 15 - Cristalinidades relativas calculadas pelos espectros de absorção no Infravermelho.	63
Tabela 16 - Parâmetros dos modelos empíricos para a cristalinidade relativa calculada pelos espectros de FTIR.	65
Tabela 17 - Propriedades texturais das amostras HZSM-5.	68
Tabela 18 - Parâmetros dos modelos empíricos para a área específica BET.	70
Tabela 19 - Parâmetros dos modelos empíricos para o volume de microporos.	72
Tabela 20 - Parâmetros dos modelos empíricos para o volume de mesoporos.	73
Tabela 21 - Parâmetros dos modelos empíricos do rendimento à eteno das reações a 200, 250 e 300°C.	77
Tabela 22 - Parâmetros dos modelos empíricos do rendimento à eteno das reações de 350 a 500°C.	78
Tabela 23 - Parâmetros dos modelos empíricos do rendimento à propeno das reações a 250, 300 e 350°C.	79
Tabela 24 - Parâmetros dos modelos empíricos do rendimento à propeno das reações a 400, 450 e 500°C.	81
Tabela 25 - Rendimentos à eteno e propeno nos testes com temperatura crescente e decrescente com os catalisadores A13 e A16.	82

LISTA DE APÊNDICES

Apêndice A – Estabilização da alimentação de etanol.....	95
Apêndice B – Fatores de resposta.....	96
Apêndice C – Compostos pesados identificados por CG/MS.....	97
Apêndice D – Correlações das variáveis de síntese e de reação.....	101
Apêndice E – Conversão e rendimentos dos testes catalíticos.....	102
Apêndice F – Frações molares dos testes catalíticos.....	106
Apêndice G – Trabalho completo do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química.....	116

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1 Olefinas Leves	14
2.2 Ethanol to olefins (ETO)	16
2.3 Zeólita ZSM-5	20
2.3.1 Síntese de ZSM-5	24
2.3.2 Fontes de Silício e Alumínio	27
2.3.3 Direcionadores de Estrutura	28
2.4 Sementes	29
2.5 Considerações Finais	32
3 MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1 Síntese dos catalisadores	34
3.1.1 Matérias-primas	34
3.1.2 Preparo da Semente	35
3.1.3 Preparo da HZSM-5	35
3.2 Caracterização dos catalisadores	36
3.2.1 Fluorescência de Raios-X	36
3.2.2 Difração de Raios-X	37
3.2.3 Análise Textural	37
3.2.4 Espectroscopia na região do Infravermelho	37
3.3 Testes Catalíticos	38
3.4 Planejamento Experimental	41
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
4.1 Sementes	46
4.2 Composição Química	47
4.3 Estrutura Cristalina	51
4.3.1 Difração de Raios-X	51
4.3.2 Espectroscopia na região do Infravermelho	61
4.4 Propriedades Texturais	66
4.5 Testes Catalíticos	74
4.5.1 Testes de Estabilidade	86
5 CONCLUSÃO	85
REFERÊNCIAS	87
APÊNDICES	95

1. INTRODUÇÃO

As atuais preocupações ambientais combinadas com a diminuição dos suprimentos de petróleo e a volatilidade dos preços impulsionam grandes esforços para o desenvolvimento de tecnologias verdes, que se baseiam principalmente na busca por fontes alternativas e renováveis de matérias-primas. Além disso, o aumento da demanda de energia e das emissões de gases de efeito estufa tem direcionado a busca por fontes de energia alternativas, renováveis, eficientes e de baixo custo, com emissões menores. Em consequência deste cenário, um grande desenvolvimento tecnológico foi alcançado para a obtenção de biocombustíveis a partir de biomassa e entre 1980 e 2005 a produção mundial de biocombustíveis (etanol, biodiesel, hidrogênio, entre outros) aumentou em uma ordem de magnitude, passando de 4,4 para 40,1 bilhões de litros (RAMESH *et al.*, 2010; GAYUBO *et al.*, 2012).

Uma alternativa de grande potencial e viabilidade é o etanol, pois possui ampla aplicabilidade em vários setores tanto da área energética quanto da área química. Atualmente, o etanol está sendo amplamente produzido pelo processo de fermentação de biomassa, que tem como matérias-primas milho, cana-de-açúcar e celulose, todas renováveis e independentes de combustível fóssil. Diante da extensa disponibilidade, além da sua utilização como combustível, o etanol pode ser ainda mais valorizado através de sua transformação catalítica por duas vias principais: para obtenção de hidrogênio por reforma e para obtenção de hidrocarbonetos. O objetivo da transformação em hidrocarbonetos é a produção seletiva de olefinas leves, cuja procura é crescente, e a produção de aromáticos BTXE (benzeno, tolueno, xileno e etilbenzeno), de interesse como matérias-primas (GAYUBO *et al.*, 2010).

As olefinas leves, como o eteno, o propeno e os butenos, são intermediários importantes na indústria petroquímica e são produzidos principalmente através do craqueamento de hidrocarbonetos superiores, como a nafta e o gasóleo. Sua produção depende principalmente do custo das matérias primas e do fornecimento contínuo de combustíveis fósseis. Além disso, o processo de craqueamento convencional para obtenção de tais olefinas é responsável por 180 milhões de toneladas de emissões de CO₂ em todo o mundo anualmente (RAMESH *et al.*, 2010). Este cenário corrobora, portanto, o elevado potencial da desidratação do etanol como rota alternativa para produzir estes petroquímicos básicos.

O eteno é uma das olefinas leves mais produzidas na indústria química e, embora não tenha nenhuma aplicação direta, é um intermediário chave na produção de produtos químicos importantes, como os óxidos de etileno, o polietileno e o estireno. Assim como o eteno, o propeno também tem grande importância por ser matéria-prima principal para produção do polipropileno, que é o segundo plástico mais utilizado no mundo. A produção destes dois importantes petroquímicos a partir de etanol da cana-de-açúcar possibilita a produção dos polímeros, o polietileno verde e o polipropileno verde, que promovem a fixação do dióxido de carbono atmosférico reduzindo a concentração deste gás do efeito estufa (BRASKEM, 2014a; 2014c).

Atualmente a conversão de etanol em olefinas é feita através do processo chamado *Ethanol to Olefins* (ETO), o qual é uma complexa sequência de reações de desidratação, oligomerização, craqueamento e transferência de hidrogênio. Este é um processo catalítico e catalisadores tais como óxidos metálicos e zeólitas podem ser aplicados. Especificamente, a zeólita do tipo ZSM-5 é um material altamente ativo para esta reação, no entanto, a estabilidade hidrotérmica e a tendência para a formação de coque ainda restringem sua aplicação industrial. A fim de contornar esta condição, vários autores têm se dedicado a melhorar a estabilidade da ZSM-5 e a seletividade em olefinas (TAKAHASHI *et al.*, 2012; LU; LIU, 2011; SONG *et al.*, 2010; GAYUBO *et al.*, 2012; 2010).

A ZSM-5 é uma zeólita do tipo pentasil extensivamente utilizada como catalisador em função da sua estrutura microporosa e das características como seletividade de forma, força ácida e estabilidade. Sintetizada pela primeira vez em 1978 pela *Mobil Oil Corporation*, ainda rende muitos estudos atualmente no que tange a melhoria e otimização da síntese, visando a obtenção de estruturas de elevada cristalinidade com o emprego de matérias-primas alternativas, de baixo custo e favoráveis ambientalmente, em reduzidos tempos de cristalização. Em substituição às usuais fontes de silício e alumínio, necessárias na síntese desta zeólita, estudos têm apresentado como alternativa o uso de sílica extraída das cinzas da casca de arroz e de caulim, um mineral composto basicamente por sílica e alumina (MOHAMED *et al.*, 2008; FENG *et al.*, 2009; WANG *et al.*, 2013; MIGNONI *et al.*, 2007).

Para a cristalização da ZSM-5 geralmente são empregados agentes direcionadores de estrutura, que são compostos orgânicos nitrogenados de alto custo e elevada toxicidade. Em função disso, sínteses na ausência ou com reduzidas quantidades destes compostos vêm sendo estudadas (MIGNONI *et al.*, 2007; PETROBRAS, 1988; NARAYANAN *et al.*, 1998). Mais especificamente, diversos estudos consideram o emprego de cristais pré-sintetizados como

sementes para a formação da estrutura zeolítica (YU *et al.*, 2013a; 2013b; CALSAVARA *et al.*, 2000; PETROBRAS, 1987).

Tanto o entendimento do mecanismo da reação de desidratação de etanol em ZSM-5 quanto da cristalização deste catalisador ainda precisam ser esclarecidos, assim como as influências que cada variável de síntese e de reação tem sobre as reações de formação das olefinas leves. Entretanto, como cada pesquisa, geralmente, aborda o estudo de variáveis e processos de forma isolada, o entendimento amplo fica limitado. Desta forma, o uso de planejamento de experimentos permite uma melhor avaliação das variáveis de forma eficiente com reduzida quantidade de experimentos (ZHANG *et al.*, 2009).

O objetivo geral deste trabalho foi investigar a produção de eteno e propeno a partir de etanol utilizando a zeólita ZSM-5 na sua forma ácida como catalisador. Para atingir este objetivo, os seguintes objetivos específicos podem ser delineados:

- Sintetizar e caracterizar a zeólita ZSM-5 utilizando sementes e etanol como codirecionador;
- Avaliar a influência das variáveis de síntese, sendo elas a razão sílica/alumina (SAR), o tempo de cristalização e as quantidades de sementes e de etanol, na composição química, propriedades texturais e cristalinidade relativa dos catalisadores sintetizados;
- Avaliar a influência das variáveis de síntese e das variáveis de reação, sendo estas a concentração de etanol na alimentação e a velocidade espacial no reator, na conversão de etanol e nos rendimentos de eteno e propeno;
- Avaliar a estabilidade catalítica dos catalisadores obtidos.

Para o entendimento do contexto em que se situa este trabalho é apresentada uma breve revisão bibliográfica no Capítulo 2. No Capítulo 3 se encontra a descrição da metodologia experimental e dos cálculos empregados. No Capítulo 4, os principais resultados obtidos são apresentados e discutidos. E, finalmente, no Capítulo 5, são sumarizadas as principais conclusões deste trabalho.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Olefinas

Atualmente, eteno e propeno são as olefinas leves de maior interesse comercial por serem utilizadas para produzir uma ampla gama de produtos. O eteno é matéria-prima principalmente para a produção dos polietilenos de baixa densidade (PEBD), de alta densidade (PEAD), linear de baixa densidade (PELBD), de ultra-alto peso molecular (PEUAPM) e de ultra baixa densidade (PEUBD), sendo todos polímeros que apresentam propriedades e aplicações distintas. O polipropileno é o principal derivado do propeno e o segundo plástico mais utilizado no mundo, apresenta características únicas entre todos os polímeros, como excelente balanço de propriedades físicas, possibilidade de alta transparência, resistência ao impacto em baixas temperaturas, baixa densidade e grande versatilidade de aplicações (BRASKEM, 2014c; COUTINHO *et al.*, 2003).

Além dos polietilenos, o eteno também é utilizado para a produção de outros polímeros de grande importância, como o policloreto de vinila (PVC) e o poliestireno (PS), assim como o propeno também é utilizado para produção de resinas epóxi e poliésteres, dentre outros. Estes produtos, chamados produtos de segunda geração, são petroquímicos intermediários das chamadas indústrias transformadoras, ou de terceira geração, que produzem os plásticos, a partir de polietileno, polipropileno e PVC, as fibras acrílicas, a partir de acrilonitrila, os elastômeros, a partir de butadieno, as embalagens descartáveis, a partir de poliestireno e polipropileno, entre outros (MOREIRA *et al.*, 2007; BRASKEM, 2014b).

O eteno e o propeno, além dos butenos, são as olefinas leves que pertencem ao grupo de produtos de primeira geração da indústria petroquímica e são tradicionalmente produzidos em processos que tem como matérias-primas o petróleo e o gás natural (Figura 1). Os processos de craqueamento catalítico fluido (FCC) e de craqueamento a vapor são utilizados para a conversão das frações pesadas (gasóleo) e leves (nafta) do petróleo, respectivamente. O craqueamento a vapor também é utilizado para a produção de propeno e eteno pela conversão de etano, propano e butano, presentes no gás natural, enquanto o processo de desidrogenação utiliza o propano para a geração de propeno e o etano para a geração de eteno. Alternativamente, o metano, também presente no gás natural, pode ser convertido através do processo conhecido como *Methanol to Olefins* (MTO), através do qual o metano é

transformado em metanol e posteriormente nas olefinas leves. (MOREIRA *et al.*, 2007; PEREIRA *et al.*, 2007).

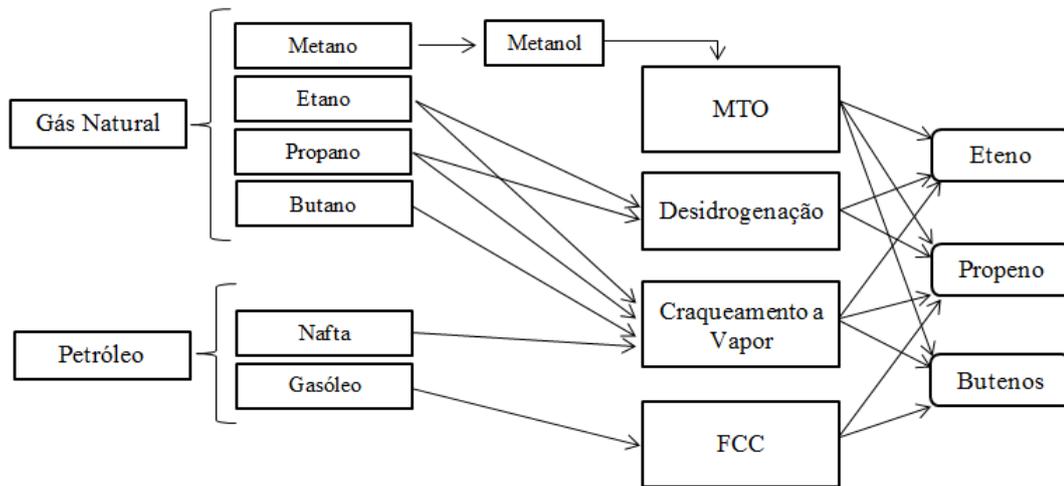


Figura 1 – Rotas de produção das olefinas eteno, propeno e butenos de gás natural e petróleo (Adaptado de MOREIRA, 2008).

No Brasil grande parte da produção destes petroquímicos básicos é via processo de craqueamento a vapor, sendo, portanto, oriundos principalmente da nafta. Esta fração do petróleo, devido ao aumento da produção de petróleos pesados tanto no Brasil como no mundo, está com a qualidade e a disponibilidade produzida comprometidas, e como resultado se tem um aumento substancial no valor agregado deste derivado e a subsequente elevação dos preços dos produtos petroquímicos finais (MOREIRA *et al.*, 2007; PEREIRA *et al.*, 2007).

O atual cenário de disponibilidade e custo das matérias-primas petroquímicas convencionais, somado à crescente demanda dos petroquímicos básicos e seus derivados, especialmente propeno e polipropileno, tem estimulado o desenvolvimento de inovações tecnológicas nos processos existentes e a introdução de novas fontes de matérias-primas (TAKAHASHI *et al.*, 2013).

A utilização de álcoois para a produção de petroquímicos básicos tem, portanto, atraído fortes investimentos, como é o caso do processo, já citado, de conversão de metanol em olefinas. Porém, a necessidade de se substituir as energias não renováveis e reduzir as emissões de poluentes, como o CO₂, potencializou o uso de compostos originários de

biomassa, que é fonte renovável e abundante de carbono neutro. Nesse contexto, o etanol é uma alternativa que surge com grande potencial como matéria prima para a indústria química, com o processo chamado *Ethanol to Olefins* (ETO).

2.2. Processo de Conversão de Etanol em Olefinas (ETO)

O etanol tem ganho destaque comercialmente como alternativa viável e com significativo potencial de expansão, tanto no setor de biocombustíveis como no industrial, em função da crescente necessidade de ampliar de modo sustentável o uso de fontes renováveis de energia, para proporcionar maior segurança ao suprimento energético e reduzir os impactos ambientais associados aos combustíveis fósseis (MILANEZ *et al.*, 2010).

A produção de etanol no Brasil se baseia, em quase sua totalidade, da fermentação do açúcar de cana, podendo ser produzido também a partir de outras matérias-primas doces, como a beterraba, ou amiláceas, como o milho e o trigo. Uma terceira rota é a produção de etanol de segunda geração, que utiliza biomassa lignocelulósica (resíduos florestais e agrícolas, como bagaço e palha) e reduz parcialmente os problemas associados com a valorização do açúcar contido em plantas, cereais e óleos vegetais, em termos de impacto no custo dos alimentos, balanços de energia, emissões de gases de efeito estufa, diversidade geográfica de produção, terra e necessidade de água. Esta rota foi muito melhorada pelas novas tecnologias, porém, para atingir a comercialização é necessária uma série de avanços tecnológicos e redução de custos (BNDES, 2008; MILANEZ *et al.*, 2012; NYKO *et al.*, 2010; GAYUBO *et al.*, 2012). No Brasil o cenário é promissor com o início da produção do etanol de segunda geração em escala comercial, como é o caso das empresas Granbio e Raízen que inauguraram unidades industriais em 2014 com capacidades de produção de 82 e 40 milhões de litros/ano de etanol celulósico, respectivamente (GRANBIO, 2015; RAÍZEN, 2015).

A utilização do etanol como matéria-prima para a indústria química básica é uma realidade no Brasil, com o início do processamento de etanol para produção de polietileno pela Braskem, no ano de 2010, em planta com capacidade produtiva de 200 mil toneladas por ano. A empresa petroquímica anunciou também a implantação de uma nova planta para a produção de polipropileno com base em etanol (BASTOS; COSTA, 2011; BRASKEM, 2014a).

O processo *Ethanol to Olefin* consiste na conversão catalítica do álcool etílico em olefinas leves, onde as etapas envolvidas consistem na desidratação do álcool a eteno, seguida de complexos mecanismos secundários para a formação de olefinas superiores, isto é,

oligomerização, craqueamento, isomerização, desidrociclicização e aromatização, que geram complexas misturas que contém, além de olefinas, parafinas, compostos naftênicos e aromáticos (RAMASAMY; WANG, 2014).

Segundo Iwamoto (2014) o mecanismo da reação depende fortemente do catalisador utilizado. Em catalisadores do tipo Ni-MCM-41, por exemplo, a formação de eteno acontece segundo duas rotas, que ocorrem paralelamente. Uma delas é a rota de desidratação, na qual dietiléter é intermediário, enquanto na outra acetaldeído e etilacetato surgem como intermediários. A posterior conversão de eteno a propeno seria via dimerização, isomerização e metátese. Quando o catalisador utilizado é o In_2O_3 modificado com escândio a reação acontece tendo acetaldeído, ácido acético e acetona como intermediários (IWAMOTO, 2014).

O emprego de alumina como catalisador é amplamente difundido industrialmente por ser um catalisador ácido mais barato e eficiente para a reação de desidratação, sendo portanto o catalisador utilizado pela Braskem na planta de desidratação de etanol para produção de polietileno (BELLOLI, 2010). Com a desidratação sobre alumina, se tem a formação preferencial de éter a baixas temperaturas, inferiores a 250°C , e de eteno, a temperaturas de reação mais elevadas, acima de 300°C . Este catalisador, entretanto, fica limitado à formação de eteno, sem geração de olefinas superiores (ZHANG *et al.*, 2008). Por este motivo e considerando a crescente demanda por propeno, estudos de catalisadores que obtenham maiores razões propeno/eteno, como as zeólitas SAPO-34 e ZSM-5, vêm sendo priorizados (EPELDE *et al.*, 2014a; DUAN *et al.*, 2013).

A peneira molecular do tipo SAPO-34, apesar de apresentar seletividade a propeno na conversão de etanol, apresenta atividade e estabilidade insuficientes para aplicação em processos industriais (OIKAWA *et al.*, 2006; SONG *et al.*, 2009). Assim, a zeólita do tipo ZSM-5 se destaca por apresentar características como seletividade de forma e força ácida, além de elevada estabilidade (TAKAHASHI *et al.*, 2012). No entanto, os mecanismos de reação e os sítios ativos para a conversão do etanol catalisada pela ZSM-5 não são completamente esclarecidos (TAKAHASHI *et al.*, 2013). E é neste contexto que vários mecanismos têm sido propostos, sendo alguns descritos a seguir.

Viswanadham e seus colaboradores (2012) indicam que na reação de conversão de etanol sobre ZSM-5, a desidratação de etanol em eteno é seguida pelas reações de oligomerização e craqueamento, que geram as olefinas, de transferência de hidrogênio, que gera as parafinas, e por fim, a partir de reações de ciclização, tem-se a formação de aromáticos, conforme apresentado no esquema da Figura 2.

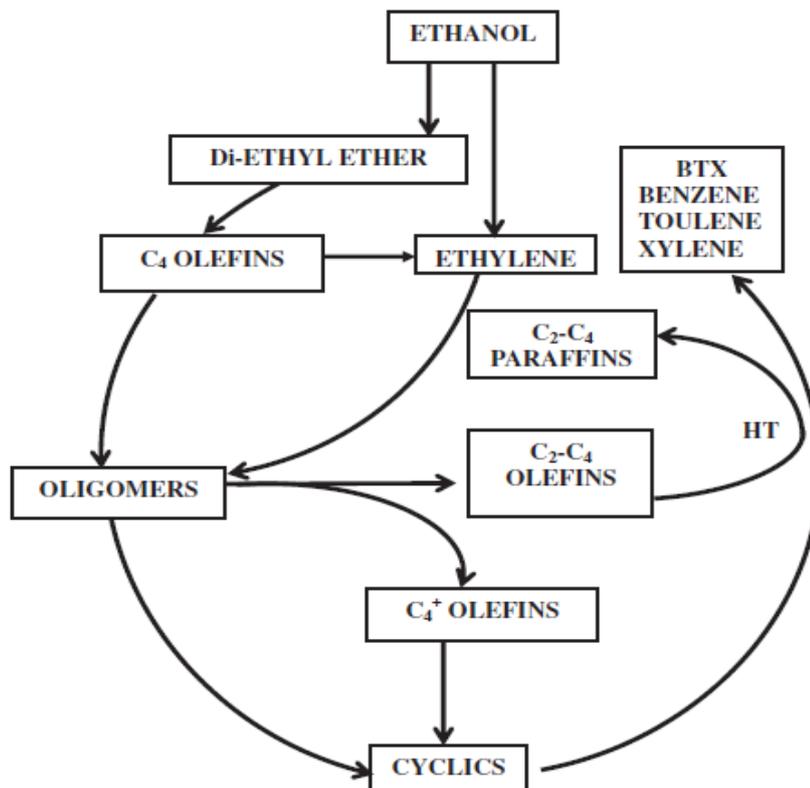
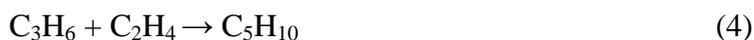
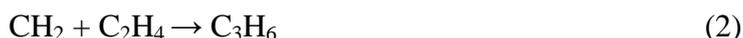


Figura 2 – Mecanismo da reação *Ethanol to Olefins* (ETO) (VISWANADHAM *et al.*, 2012).

Estudos da conversão de etanol pela técnica de Espectroscopia de Reflexão Difusa no Infravermelho com Transformada de Fourier (DRIFTS) *in situ* mostram a formação de éter etílico e posteriormente de eteno através de intermediários do tipo etóxi adsorvidos em sítios ácidos de Brönsted da ZSM-5 (SOUSA *et al.*, 2013). Sendo a alta estabilidade da ZSM-5 associada à estrutura porosa da mesma, em função dos poros restringirem a formação de coque. Ainda, segundo Madeira (2012), sabe-se que a desidratação do etanol acontece nos sítios ácidos de Brönsted mais fracos, enquanto a oligomerização do eteno ocorre nos sítios mais fortes, e, portanto, estes são os primeiros a sofrerem desativação por deposição de coque. Os autores indicam também uma correlação entre a formação de hidrocarbonetos com três ou mais carbonos (C3+), a existência de espécies radicais e a acidez de Brönsted. Sendo as espécies radicais e a sítios ácidos de Brönsted os sítios ativos responsáveis pela oligomerização de eteno em C3+ em dois momentos: os sítios ácidos quando o teor de coque é baixo e os radicais quando a maioria dos sítios ácidos está desativada.

Por outro lado, Takahashi e seus colaboradores (2013) mostram que em ZSM-5 o etanol é completamente convertido em eteno, propeno e butenos, em elevadas temperaturas,

sem a presença de intermediários como o dietiléter, apontando que a desidratação do etanol é intramolecular. Constataram ainda, que o rendimento de eteno é reduzido com aumento do tempo de contato, enquanto maiores rendimentos de propeno e butenos são observados nesta condição, indicando assim que propeno e butenos são formados tendo o eteno como intermediário. Os autores sugerem o seguinte mecanismo de reação para a conversão de eteno:



Segundo o mecanismo das reações 1 a 9, o eteno é transformado em espécies carbeno (CH_2) via complexo- π na ZSM-5 (Equação 1), que reage com o eteno formando propeno (Equação 2). O eteno é então convertido em buteno por dimerização (Equação 3). Na sequência, propeno e buteno reagem com eteno formando olefinas com 5 e 6 carbonos, respectivamente (Equações 4 e 5). Reações de ciclodesidrogenação entre moléculas de propeno, moléculas de buteno, ou entre propeno e buteno levam a aromáticos de 6, 7 e 8 carbonos mais hidrogênio (Equações 6 a 8), e as reações de hidrogenação de olefinas formam parafinas (Equação 9).

Como dito, a atividade e a seletividade da conversão de etanol em olefinas ainda não estão completamente esclarecidas, no entanto, sabe-se que a desativação é uma condição que precisa ser largamente melhorada. Em zeólitas na forma ácida ou modificadas com metais, por exemplo, a seletividade a propeno é usualmente entre 20 e 30% e decresce com o tempo de reação (IWAMOTO, 2014). Segundo Ramasamy e Wang (2014b), tanto a conversão de etanol em hidrocarbonetos sobre ZSM-5 na forma ácida como a desativação do catalisador são afetadas pela temperatura e pressão de reação, pela quantidade de água presente na alimentação, pelo mecanismo de formação de coque, pela velocidade espacial horária mássica

e pela razão sílica/alumina da HZSM-5. Os resultados obtidos pelos autores demonstram que catalisadores com maiores razões Si/Al desativam mais rapidamente e formam mais compostos insaturados, já em temperaturas em torno de 400 °C a formação de compostos pesados reduz enquanto aumenta a fração dos compostos leves como eteno e propeno, em comparação a temperaturas próximas a 300 °C. Ainda, a velocidade espacial horária mássica (WHSV) afeta a seletividade da reação, sendo a formação de eteno favorecida por maiores velocidades espaciais.

A influência da razão sílica/alumina da ZSM-5 na distribuição dos produtos e desativação do catalisador está intimamente relacionada com a quantidade e força dos sítios ácidos da zeólita (SONG *et al.*, 2013). Isto porque, catalisadores com maiores razões Si/Al possuem menor densidade de sítios ácidos e portanto um aumento nesta razão se equivale a diluição do catalisador, ou seja, a maiores velocidades espaciais, que significa menor tempo de contato com o catalisador (RAMASAMY; WANG, 2014). Além das características ácidas, a estrutura altamente porosa da ZSM-5 também influencia na distribuição dos produtos e na estabilidade da mesma. Segundo Ramasamy e colaboradores (2014a), ZSM-5 com estruturas mesoporosas aumentam a estabilidade da mesma como catalisador por facilitarem a remoção dos produtos formados dentro dos canais porosos, reduzindo a formação de coque.

Takahashi e colaboradores (2013) avaliaram a seletividade da conversão de etanol em propeno em diferentes razões sílica/alumina (SAR) e obtiveram máximo rendimento para propeno de 27%, à 500°C e em ZSM-5 com SAR igual a 80, enquanto que com SAR igual a 280 o maior rendimento obtido foi de 14%. Da mesma forma, na temperatura de 500°C, Duan e colaboradores (2013) obtiveram, para ZSM-5 com SAR igual a 25, máximo rendimento a propeno em torno de 16%, enquanto Meng e colaboradores (2012) obtiveram rendimento máximo para propeno próximo de 24%, em ZSM-5 com SAR em torno de 35. À 550°C e SAR igual a 80, Takahashi e colaboradores (2012) obtiveram rendimento a propeno igual a 23%.

2.3. Zeólita ZSM-5

Zeólitas são aluminosilicatos cristalinos que possuem estrutura tridimensional que forma poros e canais uniformes e de dimensões moleculares. Basicamente, são constituídas por SiO₂, sendo que em alguns pontos da estrutura o Si⁴⁺ é substituído por Al³⁺ e um cátion monovalente é incorporado para a compensação de cargas (RAMASAMY *et al.*, 2014). Devido à presença destes cátions, as zeólitas possuem capacidade de troca iônica e por seus

poros característicos são conhecidas como peneiras moleculares, pois selecionam compostos por tamanho e forma em sua estrutura. Estas características permitem ampla aplicação comercial como em detergentes, em separação de gases, em sistemas de adsorção, como catalisador em processos de craqueamento de compostos pesados e de dessulfurização do diesel em indústrias petroquímicas, entre outras aplicações (MCCUSTER; BAERLOCHER, 2007; GUPTA, 2014; RHODES, 2007).

As zeólitas podem ser naturais ou sintéticas sendo que até o ano de 2006 cerca de 170 estruturas zeolíticas estavam registradas na Associação Internacional de Zeólitas (IZA) (CHESTER; DEROUANE, 2009). Estas são basicamente sintetizadas dissolvendo a fonte de alumínio e a fonte de silício em solução fortemente alcalina, sendo a solubilidade dos reagentes, a razão sílica alumina, a natureza do cátion e a temperatura de síntese os fatores determinantes no tipo de estrutura formada. Algumas zeólitas são sintetizadas na presença de um direcionador de estrutura (MCCUSTER; BAERLOCHER, 2007).

A ZSM-5 é uma das mais importantes zeólitas comercialmente e foi sintetizada pela primeira vez em 1978 pela Mobil Oil Corporation, da qual vem o nome Zeolite Socony Mobil, sendo o número 5 uma referência à abertura dos poros em ângstrom. Com estrutura do tipo MFI e altos teores de silício, possui fórmula molecular $|\text{Na}_x(\text{H}_2\text{O})_{16}|\text{[Al}_x\text{Si}_{96-x}\text{O}_{192}]$, $x < 27$ (MCCUSTER; BAERLOCHER, 2007).

Sua estrutura é formada por tetraedros SiO_4 e AlO_4 que se ligam através dos átomos de oxigênio formando unidades pentasil, estas por sua vez formam canais e estruturas tridimensionais com aberturas porosas de 10 membros, Figura 3. A rede tridimensional da ZSM-5, mostrada na Figura 4, é formada por canais paralelos de dimensões 5,6 Å por 5,3 Å que são interceptados por canais sinuosos com dimensões 5,5 Å por 5,1 Å, tendo poros internos de 6,36 Å (BAERLOCHER *et al.*, 2007; RAMASAMY *et al.*, 2014a). Esta estrutura emprega a ZSM-5 diferentes propriedades como seletividade de forma, força ácida e densidade de sítios, e estabilidade hidrotérmica (EPELDE *et al.*, 2014a).

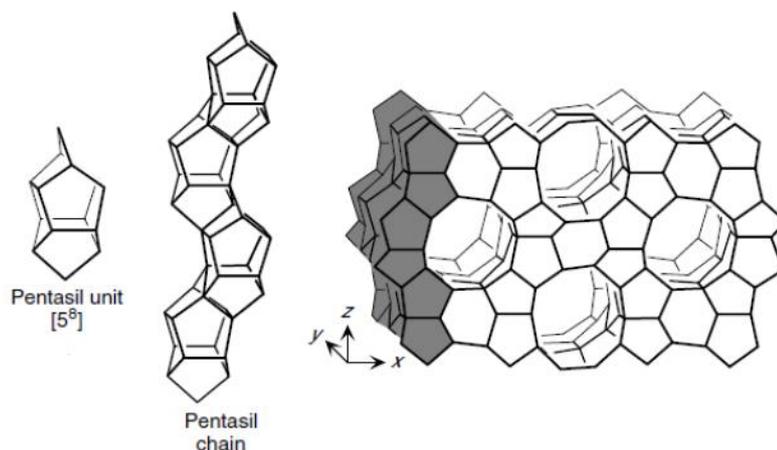


Figura 3 - Unidades básicas da ZSM-5: a unidade pentasil, o canal pentasil e a estrutura tridimensional (Adaptado de MCCUSTER; BAERLOCHER, 2007).

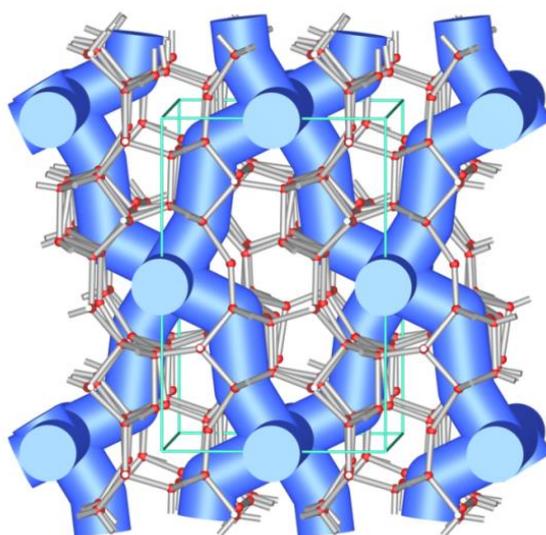


Figura 4 – Rede de canais da ZSM-5 (AK RÖHR, 2014).

Assim, a proporção de alumínio é uma propriedade extremamente importante, que afeta a distribuição da densidade de carga negativa na rede e conseqüentemente a capacidade de troca iônica, a densidade e força dos sítios ácidos de Brönsted e Lewis, como também a estabilidade térmica, hidrofílicidade e hidrofobicidade das superfícies interna e externa e as dimensões da cela unitária (LUNA; SCHUCHARDT, 2001). Além disso, a estabilidade catalítica da ZSM-5 está correlacionada com a morfologia e com os sítios ácidos, isto porque estes sítios se encontram distribuídos nas superfícies internas dos canais existentes na

estrutura que são facilmente obstruídos pela deposição de coque, reduzindo consideravelmente o tempo de vida do catalisador (REDDY *et al.*, 2012).

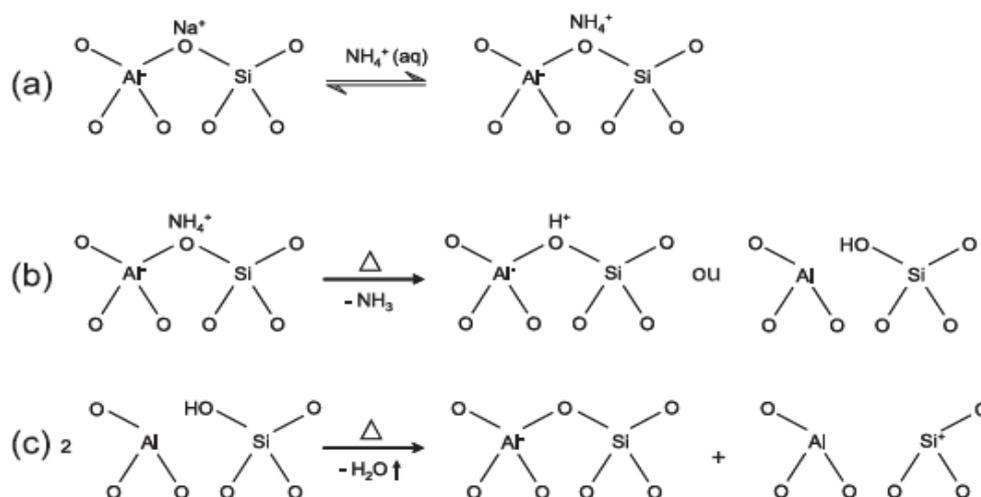


Figura 5 - Mecanismo de troca iônica: (a) troca do íon sódio pelo íon amônio; (b) decomposição do íon amônio e geração do sítio ácido de Brønsted; (c) desidratação de sítio ácido de Brønsted para geração de sítio ácido de Lewis. (MORENO; RAJAGOPAL, 2009)

O extensivo emprego da ZSM-5 como catalisador tem fomentado pesquisas que buscam entender os mecanismos de atuação desta zeólita, especialmente na reação de desidratação de etanol formando olefinas, além de propor modificações e melhorias para otimização tanto da atividade catalítica e da distribuição dos produtos como da estabilidade catalítica. Dentre as alterações feitas na ZSM-5, a modificação com metais é a mais estudada. Os compostos utilizados são fósforo, ferro, lantânio, magnésio, tungstênio, entre outros, são geralmente incorporados na estrutura cristalina por meio de impregnação ou troca iônica (INOUE *et al.*, 2010; GOTO *et al.*, 2010; SONG *et al.*, 2009). Especificamente, estudos mostram que a incorporação de fósforo acarreta na redução dos sítios ácidos, aumentando a seletividade para propeno em reações de desidratação de etanol e melhorando a estabilidade catalítica da ZSM-5 (TAKAHASHI *et al.*, 2012; LU; LIU, 2011; SONG *et al.*, 2010). Com a adição de lantânio e magnésio na zeólita também são obtidos maiores rendimentos a propeno na conversão de etanol (INOUE *et al.*, 2012). Além da incorporação de metais, a estrutura da zeólita também pode ser modificada se substituindo o alumínio por gálio, obtendo-se assim estabilidade hidrotérmica superior (FURUMOTO *et al.*, 2012). A ZSM-5 pode ser empregada como catalisador tanto na forma sódica como protonada, como na reação de metanol gerando

propeno na qual a forma sódica é mais favorável devido à menor força dos sítios ácidos (WEI *et al.*, 2011).

A morfologia da ZSM-5 também influencia diretamente na sua atividade catalítica. O tamanho dos cristais, por exemplo, é relacionado com as propriedades catalíticas do material e dessa forma quando cristais menores são utilizados na conversão de etanol em olefinas, a seletividade de propeno aumenta (MENG *et al.*, 2012). A produção de propeno e de outras olefinas a partir de acetona também pode ser feita utilizando ZSM-5, sendo superior quando pequenas partículas são utilizadas (TAGO *et al.*, 2011). Já na reação de conversão de eteno em hidrocarbonetos pesados o tamanho de partícula altera a taxa de conversão, aumentando com partículas menores, sem alterar a distribuição dos produtos, assim como para a reação de craqueamento de n-heptano (REDDY *et al.*, 2012).

A estabilidade do catalisador pode ser melhorada e a desativação atenuada submetendo a ZSM-5 a um tratamento alcalino, que reduz a força dos sítios ácidos e gera mesoporos, sendo que a primeira alteração resulta na diminuição das reações de oligomerização e aromatização e a segunda reduz a obstrução dos poros pela deposição de coque (GAYUBO *et al.*, 2012; 2010).

Song e colaboradores (2013) observaram que a desativação da ZSM-5 na reação de desidratação de etanol ocorre segundo dois mecanismos. Um é devido ao envenenamento dos sítios ácidos e/ou bloqueio dos poros devido a depósitos carbonáceos, que podem ser calcinados a elevadas temperaturas para a recuperação da atividade catalítica. A formação destes depósitos ocorre nas reações de oligomerização e ciclização e pode ser suprimida com a atenuação dos sítios ácidos fortes, por modificação com Zr e P, por exemplo. A degradação estrutural é o outro mecanismo e é devido à desaluminação da rede zeolítica, que em função da destruição da estrutura impede a recuperação da atividade catalítica.

2.3.1. Síntese de ZSM-5

A zeólita ZSM-5 é sintetizada a partir de um gel aquoso alcalino obtido pela combinação de espécies de silício e de alumínio e de um cátion metálico de compensação e finalmente por um direcionador de estrutura, que geralmente são aminas orgânicas ou sais de amônio quaternário (LUNA; SCHUCHARDT, 2001; COSTA *et al.*, 1987). Além da composição da mistura reacional ser fundamental para a síntese da zeólita, fatores físicos também agem diretamente na formação da estrutura, como é o caso do tempo e da agitação do meio reacional. O gel obtido é cristalizado em autoclave, sob pressão autógena, em

temperaturas entre 100 e 200°C, por períodos que podem variar entre algumas horas até semanas. A recuperação do material cristalino é feita a partir de filtração e lavagem do mesmo, seguida de calcinação para remoção do direcionador de estrutura retido no interior da estrutura.

O processo de formação da zeólita é chamado de cristalização e é a etapa durante a qual acontece a reação química de síntese além da formação dos cristais, sendo que ambas acontecem concomitantemente. Este processo acontece via nucleação do gel de síntese, que é guiada pela heterogeneidade do gel e pela presença de um agente direcionador de estrutura ou de cristais previamente sintetizados (sementes). Os principais fatores que influenciam na cristalização, ou seja, no tamanho e na morfologia dos cristais, são as fontes de sílica e alumina, a razão sílica/alumina (SAR), a presença de cátions inorgânicos, o teor de água, o teor de íons hidroxila, o pH da mistura reacional, a agitação e a ordem de adição dos compostos ao gel, a presença e o tipo de agente direcionador, a presença de sementes, a temperatura, a pressão e o tempo (CHAUHAN *et al.*, 2012; CALSAVARA *et al.*, 2000).

O mecanismo de cristalização da síntese hidrotérmica das zeólitas é bastante complexo, principalmente quando considerada a atuação do composto direcionador de estrutura. Entretanto um provável mecanismo é o apresentado por Mintova e colaboradores (1992) no qual a cristalização ocorre em duas etapas, a de nucleação e de crescimento dos cristais, sendo a nucleação dividida em um período de indução e em um período de transição, após o qual se tem o rápido crescimento dos cristais. Ao passo que segundo estudo apresentado por Luna e Schuchardt (2001), Figura 6, tetraedros de silício e alumínio, SiO_4 e AlO_4 , se organizam em torno do agente direcionador produzindo uma unidade a partir da qual a estrutura cristalina iniciará seu crescimento. Ainda, segundo Sand (1980), além das etapas de precipitação e dissolução da fase gel, de nucleação da zeólita e de crescimento dos cristais, a dissolução da fase metaestável inicial pode ocorrer e dar continuidade a nucleação de outras fases mais estáveis até que se obtenha a fase cristalina final.

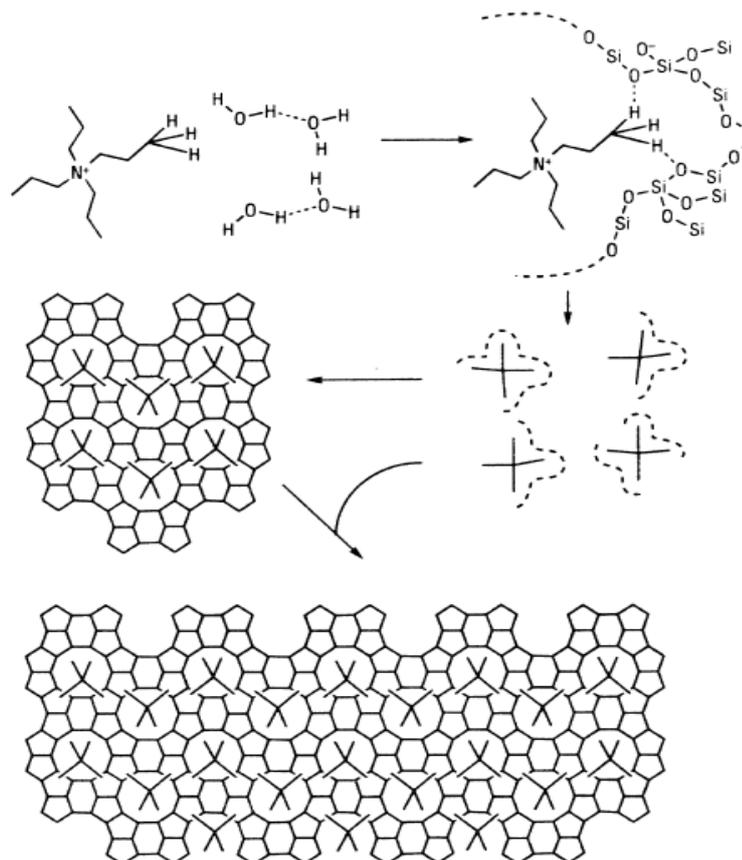


Figura 6 – Mecanismo da síntese hidrotérmica de zeólitas utilizando direcionador de estrutura (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

A alcalinidade da mistura reacional é fundamental para a cristalização (KULKARNI *et al.*, 1982), por influir tanto no período de indução da nucleação quanto na taxa de cristalização. Os íons hidroxilas presentes na mistura reacional primeiramente atuam dissolvendo as espécies, hidroxilando silício e alumínio, que em seguida, devido à presença do direcionador de estrutura, condensam formando os núcleos a partir dos quais os cristais de ZSM-5 crescem. Dessa forma, a concentração de OH⁻ no gel de síntese precisa ser suficiente para a dissolução das espécies, porém em excesso pode inibir a nucleação e o crescimento dos cristais.

As condições de síntese também influenciam na metaestabilidade das zeólitas, podendo levar a formação de outras fases cristalinas mais estáveis, como do quartzo (KULKARNI *et al.*, 1982). A alcalinidade, por exemplo, quando elevada acarreta em maiores concentrações de sílica na mistura reacional que quando não incorporada na estrutura da ZSM-5, cristaliza formando a fase modernita, mais estável que a ZSM-5. A modernita, por sua vez, gradualmente evolui para quartzo que é mais estável. Além da alcalinidade, longos

períodos de cristalização também induzem a formação de quartzo na síntese da ZSM-5 (NARAYANAN *et al.*, 1998).

Muitos estudos têm sido encontrados na literatura reportando a importância do cátion metálico na cristalização da ZSM-5. Liu e colaboradores (2014) investigaram o efeito dos cátions Na^+ e K^+ e observaram influência considerável na velocidade de cristalização, sendo que a adição de Na^+ resulta em menores cristais que a adição de K^+ , concluindo que o cátion K^+ possui efeito de quebra da estrutura enquanto o cátion Na^+ exerce a função de formação da estrutura (ALTHOFF *et al.*, 1993). A etapa de troca iônica após a formação da estrutura, necessária para a obtenção da zeólita na forma ácida, pode ser eliminada quando os cátions de metais alcalinos são substituídos por hidróxido de amônio, sendo necessária apenas uma etapa de tratamento térmico (XUE *et al.*, 2012)

2.3.2. Fontes de silício e alumínio

Assim como a razão de sílica e alumina (SAR) na mistura reacional, as fontes destes materiais também são fatores de grande relevância na cristalização da estrutura zeolítica. Inúmeras fontes de silício são empregadas, como sílica pirolítica, sílica gel, sílica amorfa, metasilicato de sódio, tetraetil ortosilicato (TEOS) e sílica fumê (MENDONÇA *et al.*, 2013; NASKAR *et al.*, 2012; KANG *et al.*, 2009). As características da ZSM-5 obtida diferem conforme a fonte de sílica utilizada, a cristalinidade e a área específica, por exemplo, aumentam conforme a seguinte ordem: metasilicato de sódio < sílica coloidal < TEOS < sílica fumê (MOHAMED *et al.*, 2005). Como fonte de alumínio geralmente são empregados aluminato de sódio, nitrato de alumínio, cloreto de alumínio e sulfato de alumínio (MOSTAFA *et al.*, 2013; CALSAVARA *et al.*, 2000).

Além de se buscar fontes de sílica visando a otimização da síntese e da cristalização da ZSM-5, recentemente tem se buscado reduzir os custos com o emprego de fontes alternativas. Portanto, o emprego da casca de arroz tem sido largamente estudado (KORDATOS *et al.*, 2013; DEY *et al.*, 2013). A casca de arroz é um dos mais abundantes resíduos agroindustriais e é composta basicamente de celulose, hemicelulose, lignina e minerais, sendo a composição variável conforme condições de cultura (DINIZ, 2005). As cinzas obtidas da queima da matéria orgânica contida na casca de arroz são compostas basicamente de sílica no estado amorfo, podendo conter até 98% de sílica (DELLA *et al.*, 2005; DEY *et al.*, 2013).

A síntese da ZSM-5 pode ser feita com o uso direto das cinzas da casca do arroz (KORDATOS *et al.*, 2013; DEY *et al.*, 2013) ou com o uso de sílica amorfa extraída das

cinzas, sendo esta última forma altamente reativa para a síntese. A extração da sílica é feita por meio de lixiviação química, na qual uma solução alcalina é utilizada para a remoção da sílica, seguida de uma precipitação ácida na qual o material amorfo é recuperado (MOHAMED *et al.*, 2008).

Como fonte alternativa tanto de sílica como de alumínio o uso de caulim tem se estabelecido na síntese de diversas zeólitas, como a zeólita A, a zeólita P, a faujasita e a ZSM-5 (MELO; RIELLA, 2010; HILDEBRANDO *et al.*, 2012; ACORSI *et al.*, 2008; FENG *et al.*, 2009; WANG *et al.*, 2013). O caulim é um mineral composto de silicato de alumínio hidratado com composição química molar de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sendo em massa 46,5% de SiO_2 e 39,5% de Al_2O_3 , além da presença de metais como impureza (LUZ; DAMASCENO, 1993; MELO; RIELLA, 2010). A grande aplicabilidade deste mineral se deve à composição favorável para a síntese de aluminossilicatos e à grande disponibilidade deste mineral (SANTOS; COSTA, 2013). Para a obtenção do material na forma mais reativa, o caulim é submetido a tratamentos térmicos a elevadas temperaturas que deixam o silício e o alumínio mais livres, facilitando seu emprego na síntese de zeólitas (HILDEBRANDO *et al.*, 2012; MORAES *et al.*, 2003). O caulim na sua forma mais reativa é chamado metacaulim.

O caulim calcinado pode ser empregado na forma de micropartículas (FENG *et al.*, 2009; WANG *et al.*, 2013) para a síntese da ZSM-5. O metacaulim pode ser empregado ainda como única fonte de sílica e alumina, com a possibilidade de se obter diferentes valores de SAR fazendo-se a desaluminização através de uma lixiviação ácida (PAN *et al.*, 2014). Entretanto, as zeólitas podem ser sintetizadas com alta cristalinidade também quando o caulim é utilizado na sua forma natural, ou seja, sem estar calcinado (MIGNONI *et al.*, 2007)

2.3.3. Direcionadores de estrutura

O uso de direcionadores de estrutura é uma metodologia de síntese de ZSM-5 amplamente difundida na literatura, vários compostos foram relatados para este fim podendo ser empregados de forma isolada ou como uma mistura de compostos, são alguns deles: brometo de tetrapropilamônio, brometo de tetraetilamônio, brometo de etilbutilamônio, etinelodiamina e n-butilamina (KORDATOS *et al.*, 2013; DEY *et al.*, 2013; KARIMI *et al.*, 2012; FOUAD *et al.*, 2006). Além destes, estudos relatam a utilização de glicose como direcionador e também o emprego de micro-ondas e agente quelante para auxiliar na formação da estrutura da ZSM-5 (MA *et al.*, 2013; JUN *et al.*, 2014; KARIMI *et al.*, 2012).

Entretanto, os usuais direcionadores de estruturas citados acima vêm sendo substituídos por compostos alternativos com o objetivo de minimizar os custos da produção da zeólita, visto que estes compostos geralmente empregados são de alto custo. Somado a isso, o desenvolvimento de rotas de síntese que empreguem materiais de menor toxicidade é almejado, além da necessidade de se reduzir a contaminação do ar em função do tratamento térmico para a remoção dos direcionadores orgânicos que ficam retidos na estrutura (PAN *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2013).

Os álcoois são alguns dos compostos estudados para substituir os direcionadores orgânicos nitrogenados por serem de baixo custo e fácil disponibilidade e também por serem facilmente removidos da estrutura após a síntese (CALSAVARA *et al.*, 2000). O álcool etílico, por exemplo, quando usado como direcionador não tem o mesmo desempenho que as aminas orgânicas, pelo material sintetizado conter material amorfo, quando as condições de síntese não são minuciosamente controladas, e por apresentar menor área específica e força dos sítios ácidos reduzida (ZHANG *et al.*, 2009; SANG *et al.*, 2004). Entretanto, quando é utilizado como codirecionador, ou seja, quando é usado para auxiliar o direcionador nitrogenado convencional na formação da estrutura, é possível reduzir consideravelmente a quantidade de direcionador empregada na síntese e o tempo necessário para a cristalização, obtendo-se ZSM-5 de elevada cristalinidade (MIGNONI *et al.*, 2007; PETROBRAS, 1988).

A síntese da ZSM-5 na ausência de qualquer direcionador de estrutura também é possível (NARAYANAN *et al.*, 1998), entretanto, para tal as condições de síntese, como fonte de silício e alumínio, composição molar e tempo e temperatura de cristalização, necessitam ser precisamente controladas. Segundo Kang e seus colaboradores (2009), nestes casos a seleção da fonte de sílica define como todos os outros parâmetros, como a SAR e a razão Na^+/SiO_2 , devem ser otimizados, sendo a seleção guiada pelo custo do material e pela qualidade da ZSM-5 desejada. Nos casos em que se obtém a estrutura zeolítica satisfatoriamente na ausência completa de direcionadores orgânicos os resultados tem evidenciado a atuação dos cátions Na^+ tanto como cátion de compensação quanto como direcionador da estrutura (CHENG *et al.*, 2008).

2.4. Sementes

Sementes são cristais pré-formados utilizados na síntese de zeólitas que afetam diretamente na cristalização, por atuarem como núcleos de cristalização reduzem o tempo necessário para a formação da estrutura, além de influenciar o tamanho dos cristalitos e

condicionar a formação da fase cristalina inibindo a formação de fases indesejadas. As sementes zeolíticas podem ser também qualquer produto parcial ou completamente cristalizado, cristais mistos que contém baixos teores de ZSM-5 ou precursores amorfos de compostos com alto teor de ácido silícico (PETROBRAS, 1987). Segundo Costa e colaboradores (1987), a adição de sementes pode elevar a taxa de formação da zeólita em até 20%, afetando o período inicial de nucleação.

As sementes podem ser empregadas juntamente com um direcionador orgânico, reduzindo a quantidade necessária deste, e também possibilitam o controle do tamanho dos cristais formados. Conforme estudo feito por Xue e seus colaboradores (2012), é possível obter cristais de ZSM-5 com tamanho variando entre aproximadamente 200 nm até 1 μm , com o emprego de partículas coloidais de silicatita-1 como sementes. Da mesma forma, como o uso de etanol como direcionador não é tão eficiente quanto os direcionadores nitrogenados usuais, quando empregado combinadamente com sementes é possível utilizar reduzidas quantidades destas para a obtenção de ZSM-5 de elevada cristalinidade (PETROBRAS, 1987). Outros álcoois, como o álcool isopropílico, podem ser empregados com a mesma finalidade, além de contribuírem para a redução do tamanho de cristaltos do produto (CALSAVARA *et al.*, 2000; PETROBRAS, 1987).

Segundo a patente brasileira PI 8506248A (PETROBRAS, 1987), que apresenta a síntese de ZSM-5 utilizando sementes e etanol em substituição aos direcionadores de estrutura nitrogenados, o emprego de sementes sem a presença de etanol não é suficiente para a obtenção da estrutura com alta cristalinidade mesmo quando grandes quantidades de semente são adicionadas, condição esta que leva a formação de α -quartzo como impureza.

Entretanto, a síntese de ZSM-5 com emprego de sementes isoladamente, sem a presença de direcionador ou codirecionador, foi relatada por Yu e colaboradores (2013a). Cristais de ZSM-5 e ZSM-11 foram utilizados como sementes, sendo que com o uso da ZSM-11 se consegue reduzir o tempo necessário de cristalização para 12-16 horas, tempo este que é em torno de 36 horas para a ZSM-5. Segundo os autores, isto se deve à presença de grupos Si-OH terminais na ZSM-11 que atuam como sítios específicos para a nucleação aumentando a capacidade da superfície de unir as unidades estruturais básicas da zeólita.

Em outro estudo realizado pelos mesmos autores (YU *et al.*, 2013b), além das zeólitas do tipo pentasil, ZSM-5 e ZSM-11, cristais de zeólita Y também foram empregados como semente, obtendo-se material de baixa cristalinidade com a presença da fase mordenita além da fase ZSM-5. Com base nestes resultados os autores propuseram o mecanismo de cristalização com sementes apresentado na Figura 7, segundo este os cristais de sementes são

dispersados no gel reacional e em seguida, em função do meio fortemente alcalino, a superfície externa destes é parcialmente dissolvida, expondo a superfície dos cristais nos quais núcleos serão formados (a). A nucleação inicia quando as unidades básicas de formação da estrutura (Figura 8) migram da fase líquida para os locais onde as mesmas unidades estão expostas na superfície da semente, formando assim novas camadas zeolíticas (etapas I e II). Nesta etapa, a existência de grupos terminais, como o Si-OH, e a semelhança estrutural entre as sementes e a zeólita que se deseja são significativas na formação de novos núcleos, assim como a área específica das sementes disponível para a nucleação influencia na distribuição de tamanho dos cristais formados. Por outro lado, unidades da fase líquida sem correspondentes na superfície das sementes têm comportamento semelhante ao de sistemas sem sementes, formando a estrutura através de auto-nucleação em um ritmo consideravelmente mais lento (Etapa III). Sendo através desta última etapa que ocorre a formação da ZSM-5 quando a semente utilizada apresenta estrutura distinta, como é o caso da semente de zeólita Y.

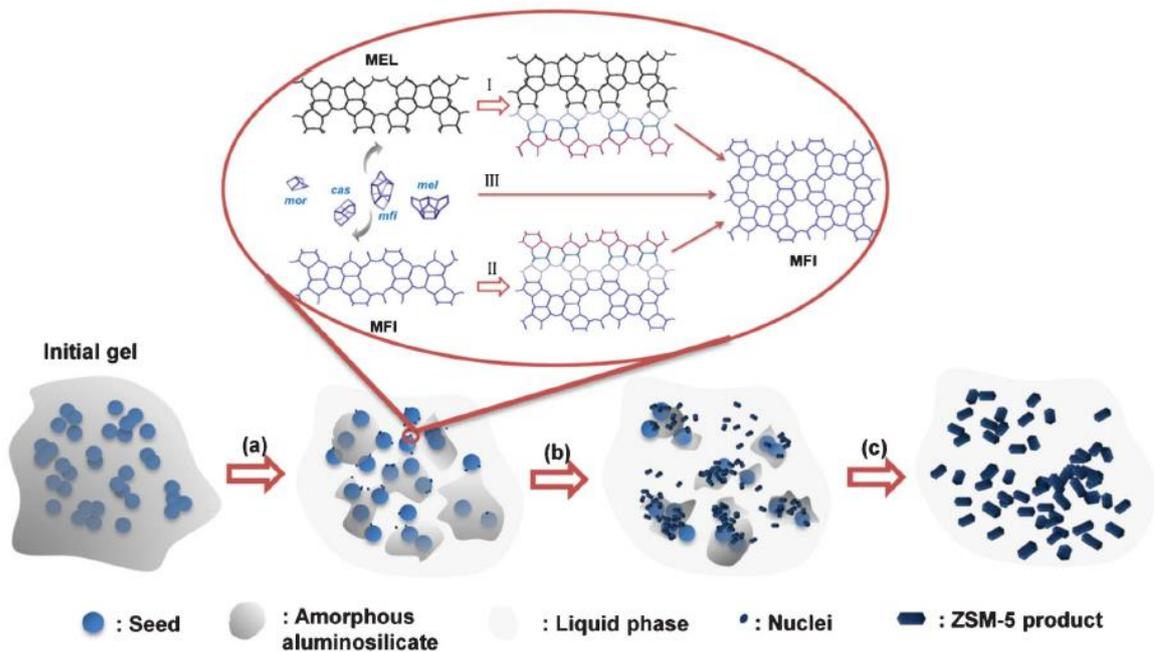


Figura 7 – Mecanismo de cristalização com uso de sementes (YU *et al.*, 2013b).

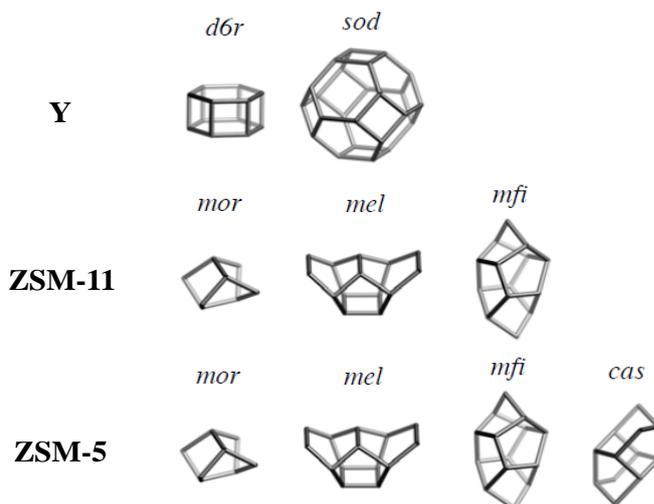


Figura 8 – Unidades básicas de formação da estrutura das zeólitas Y, ZSM-11 e ZSM-5 (Adaptado de BAERLOCHER *et al.*, 2007).

2.5. Considerações Finais

A produção de olefinas leves através de etanol para produção principalmente de eteno já é uma realidade comercial e estudos avançados sobre os mecanismos pelos quais a reação acontece são encontrados na literatura. Entretanto, quando esta reação acontece sobre zeólitas do tipo ZSM-5 e as reações subsequentes à reação de desidratação são consideradas ainda há muito a ser elucidado. Sabe-se que a reação de produção de propeno ocorre nos sítios ácidos da zeólita via reações de oligomerização e craqueamento. Entretanto, as reais influências das características físico-químicas das ZSM-5, como cristalinidade e propriedades texturais, e da metodologia de síntese da mesma na atuação deste material como catalisador não foram totalmente esclarecidas.

Quanto ao desenvolvimento da ZSM-5 para a reação de etanol para olefinas, tem se buscado a modificação das características do material visando otimização da atividade e estabilidade catalítica, como a impregnação de metais e a desaluminação. O desenvolvimento de novas metodologias de síntese também vem sendo foco de estudos, principalmente para a substituição dos usuais direcionadores de estrutura por compostos de menor custo e toxicidade. Entretanto, nestes casos, muito tempo ainda é demandado para a cristalização da zeólita. Assim, o uso de agentes direcionadores, como sementes, precisa ser melhorado em busca de menores tempos de síntese. Outro ponto a ser desenvolvido, é o entendimento da atuação das variáveis de síntese, como tempo de cristalização, SAR e agente direcionador, na

obtenção e nas características físico-químicas do material zeolítico. Este entendimento precisa ser amplo, avaliando cada fator individualmente e de forma combinada com os demais.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Síntese dos Catalisadores

3.1.1. Matérias-primas

3.1.1.1. Caulim

O caulim utilizado no preparo dos catalisadores como fonte de silício e alumínio foi fornecido pela empresa INDUCAL, Indústria de Calcários de Caçapava do Sul – RS. Para ativação do material, o mesmo foi calcinado em mufla a 600 °C por 4 horas com taxa de aquecimento de 10 °C/min. A composição do caulim ativo foi determinada por Fluorescência de Raio-X (Equipamento Bruker Tiger S8) através de pastilhas com 50% em ácido bórico (Vetec, P. A.), Tabela 1.

Tabela 1 - Composição mássica do Caulim Rosa.

Composto	Composição (% m/m)
SiO ₂	44,73
Al ₂ O ₃	39,61
Fe ₂ O ₃	0,98
CaO	0,06
Na ₂ O	0,01
K ₂ O	0,09
MnO	<0,01
TiO ₂	0,16
MgO	0,11
P ₂ O ₅	<0,01
Outros	14,24

3.1.1.2. Sílica da Cinza da Casca de Arroz

A sílica adicional, para se obter a SAR desejada, utilizada no preparo dos catalisadores foi extraída de cinzas de casca de arroz (CCA) por meio de extração básica seguida de precipitação ácida. As cascas de arroz, fornecidas pela INDUBER, indústria de arroz localizada em Santa Maria-RS, eram lavadas abundantemente e secas por pelo menos 24

horas a 110°C e posteriormente calcinadas em mufla a 500 °C durante 5 horas a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. As cinzas obtidas eram moídas e peneiradas em peneira 50 *MESH*. Para a extração, 34 gramas de cinza peneirada eram dissolvidos em 1 litro de solução de hidróxido de sódio (NaOH) (Dinâmica, P. A.) 2 molar a 90 °C e mantidos sob agitação mecânica por 2 horas. A solução era então filtrada a vácuo e o filtrado era precipitado, sob agitação, com gotejamento de ácido nítrico (HNO₃) (Neon, 65% P. A.) até atingir pH 6, sendo o precipitado lavado abundantemente com água deionizada até o pH do filtrado atingir o valor 7. Após nova filtração à vácuo, a sílica extraída era seca por 24 horas a 110 °C, moída, peneirada (*MESH 50*) e calcinada em mufla a 500 °C por 6 horas com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

3.1.2. Preparo da Semente

A zeólita ZSM-5 precursora das demais foi obtida pelo método hidrotérmico convencional (IZA, 2015), sendo a descrição do método detalhada na Seção 3.1.3 e utilizando direcionador de estrutura para a formação da estrutura específica. N-Butilamina (Merk) foi utilizada como direcionador de estrutura, caulim rosa foi utilizado como fonte de silício e alumínio e como fonte adicional de silício foi utilizada sílica do tipo Fumê comercial (Sigma Aldrich). As condições de síntese empregadas constam na Tabela 2.

Tabela 2 – Razões molares utilizadas na síntese da semente.

SiO ₂ /Al ₂ O ₃	NaOH/SiO ₂	n-Butilamina/SiO ₂	H ₂ O/SiO ₂
40	0,18	0,36	40

3.1.3. Preparo da HZSM-5

As amostras de ZSM-5 sintetizadas com sementes e etanol em substituição ao direcionador de estrutura nitrogenado foram preparadas pelo método hidrotérmico mantendo-se as proporções NaOH/SiO₂ e H₂O/SiO₂ de 0,18 e 40, respectivamente, como na síntese das sementes. Variou-se a razão SiO₂/Al₂O₃ entre 20 e 60, a razão etanol/SiO₂ entre 0,09 e 1,44 e a fração de sementes entre 0,25 e 4%, em relação ao teor de sílica, conforme apresentado no planejamento experimental, Seção 3.4.

O preparo dos catalisadores zeolíticos na forma sódica consistiu em primeiramente dissolver NaOH (Dinâmica, P. A.) em parte da água deionizada utilizada, em seguida as sementes e o etanol eram adicionados e por fim o caulim. Esta mistura era mantida sob agitação magnética por 30 minutos, para a posterior adição da sílica da CCA já em suspensão com o restante da água deionizada, a mistura final era mantida por mais 30 minutos sob agitação. Após a completa homogeneização da mistura, esta era transferida para copo de Teflon de 130 mL, acondicionado em autoclave de aço Inox e mantida em estufa a 175°C pelo tempo necessário para a cristalização, que variou entre 12 e 60 horas, conforme planejamento experimental, Seção 3.4. Após a cristalização, a recuperação do material era feita por meio de filtração à vácuo e lavagem até que o pH do filtrado fosse neutro, secagem a 110°C por pelo menos 24 horas e moagem até partículas menores que 300 μm (*MESH 50*). Para a completa remoção do etanol da estrutura, o material era submetido a uma calcinação em mufla a 550 °C a 10°C/min por 6 horas.

Para a obtenção do ZSM-5 na forma ácida era realizada troca iônica dos íons sódio da estrutura por íons amônio, utilizando solução 1 mol/L de cloreto de amônio (NH_4Cl) (Dinâmica, P. A.), sendo o pH da solução ajustado em 4,5 utilizando ácido nítrico (Neon, 65% P. A.). Com proporção de 10% de sólidos em relação à massa de solução, a troca era realizada durante 2 horas sob agitação e aquecimento (75 °C), seguido de filtração e lavagem com água deionizada até pH neutro, sendo este procedimento realizado uma segunda vez com nova solução de NH_4Cl 1 mol/L. Após segunda filtração, o produto era seco em estufa a 110°C e por meio de calcinação em mufla, 550°C por 6 horas com taxa de aquecimento de 5°C/min, a forma NH_4 -ZSM-5 era convertida em HZSM-5 pela decomposição do íon amônio.

3.2. Caracterização dos Catalisadores

3.2.1. Fluorescência de Raio-X

A composição química da semente e das amostras sintetizadas, já na forma ácida, foi determinada por Fluorescência de Raio-X, equipamento Bruker S8 Tiger, do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria. Para a análise, foram feitas pastilhas contendo 50% em massa de ácido bórico (Vetec, P. A.).

3.2.2. Difração de Raio-X

As fases cristalinas das amostras HZSM-5 foram determinadas por meio de Difração de Raio-X, em equipamento Rigaku modelo Miniflex, com radiação Cu K α e fonte de energia 30 kV e 10 mA. A varredura foi feita entre os ângulos 5 e 50° com passo 0,02° por 0,3 segundos. A partir dos difratogramas obtidos para cada amostra a cristalinidade relativa e o diâmetro médio dos cristalitos foram calculados.

A cristalinidade relativa das amostras foi obtida fazendo-se a razão das áreas sob os picos de difração presentes nos intervalos entre 7,5 e 9,5° e entre 22,5 e 24,5°, sendo tomada como referência a amostra com a maior área.

O diâmetro médio dos cristalitos (D_c) foi calculado através da equação de Scherrer, Equação 10, considerando todos os picos característicos da estrutura da ZSM-5. Pela equação, k é uma constante que depende da forma do cristal e do método de medida da largura do pico, tem valor geralmente entre 0,5 e 1; λ é o comprimento de onda da fonte de radiação; $\Delta\theta$ é a largura do pico a meia altura, em radianos, e θ é o ângulo de Bragg do máximo deste pico.

$$D_c = \frac{k \cdot \lambda}{\Delta\theta \cdot \cos(\theta)} \quad (10)$$

3.2.3. Análise Textural

As propriedades texturais dos catalisadores sintetizados, ou seja, após a troca iônica, e as isotermas características foram determinadas por meio da técnica de adsorção e dessorção estática de N₂ a 77 K, em equipamento ASAP 2020, Micromeritics. O método utilizado para determinação de área específica foi o de BET (Brunauer-Emmett-Teller), para a determinação do volume de microporos foi utilizado o método *t-plot* e para volume de mesoporos o método BJH (Barrett-Joyner e Halenda).

3.2.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho

Espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos na região entre 400 e 4000 cm⁻¹ em espectrômetro com Transformada de Fourier, FTIR UVPC 2401, da marca

Shimadzu. Para a análise, as amostras na forma ácida, HZSM-5, foram diluídas em aproximadamente 5% em massa de brometo de potássio (KBr) (Pike Technologies) e prensadas para a obtenção de pastilhas. As cristalinidades relativas das amostras foram calculadas fazendo a razão das intensidades dos picos em 550 cm^{-1} e em 450 cm^{-1} (RAYALU *et al.*, 2005; TAO, *et al.*, 2006; XUE *et al.*, 2012).

3.3. Testes Catalíticos

Os testes catalíticos das amostras de HZSM-5 foram feitos em unidade reacional acoplada a um cromatógrafo a gás, GC-2014 Shimadzu. O esquema da unidade é apresentado na Figura 9. A unidade era alimentada com N_2 com controlador de vazão mássica (Mass-Flow Controller MKS), com etanol líquido por uma bomba de alimentação (LC-20AT, Shimadzu). A unidade de reação consistia em um forno (Sanchis) com termopar e controle digital de temperatura (Novus, N1200), um reator de quartzo formato “U” e um bulbo com diâmetro interno de 2 cm, para acomodar o leito de catalisador. Todas as linhas da unidade eram mantidas aquecidas a 120°C , para evitar a condensação de produtos e reagentes, com controle digital de temperatura (Novus, N480D). Um bolhômetro era acoplado à linha de exaustão para verificação da vazão volumétrica. No cromatógrafo a gás eram analisados os produtos da saída do reator, sendo utilizada coluna do tipo capilar GS-Carbonplot (Agilent Technologies) com 30 m de comprimento e diâmetro interno de 0,32 mm. A detecção dos compostos era feita em detector do tipo ionização em chama (FID).

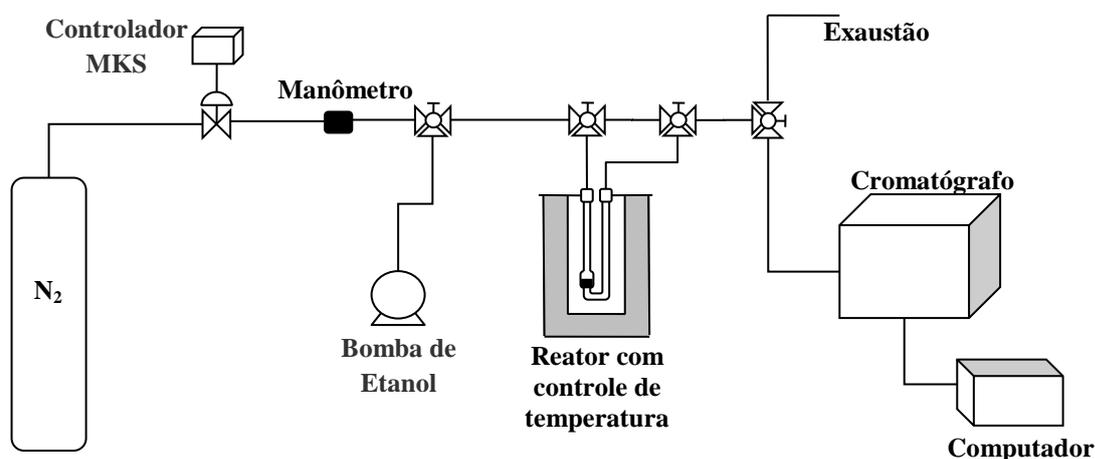


Figura 9 – Esquema da Unidade Reacional.

A metodologia de análise cromatográfica baseou-se em uma programação de temperatura e um conjunto de vazões que permitiram a separação eficiente entre os picos. Foram empregados 1,14 mL/min de N₂ como fase móvel na coluna e fluxo total de 38,2mL/min. O injetor foi mantido a 250°C e o detector do tipo FID a 300 °C. A coluna foi mantida a 125°C nos primeiros 5 min de análise. Então, a temperatura foi elevada, a 20°C/min, até 170°C, permanecendo nesta temperatura por 21 min, e depois até 220°C permanecendo por 10,25 min. Por fim, a temperatura foi elevada novamente, até 300°C, permanecendo nesta temperatura por 6 minutos. Somando 37 minutos de análise cromatográfica com a ordem de saída dos principais produtos da reação conforme cromatogramas da Figura 10.

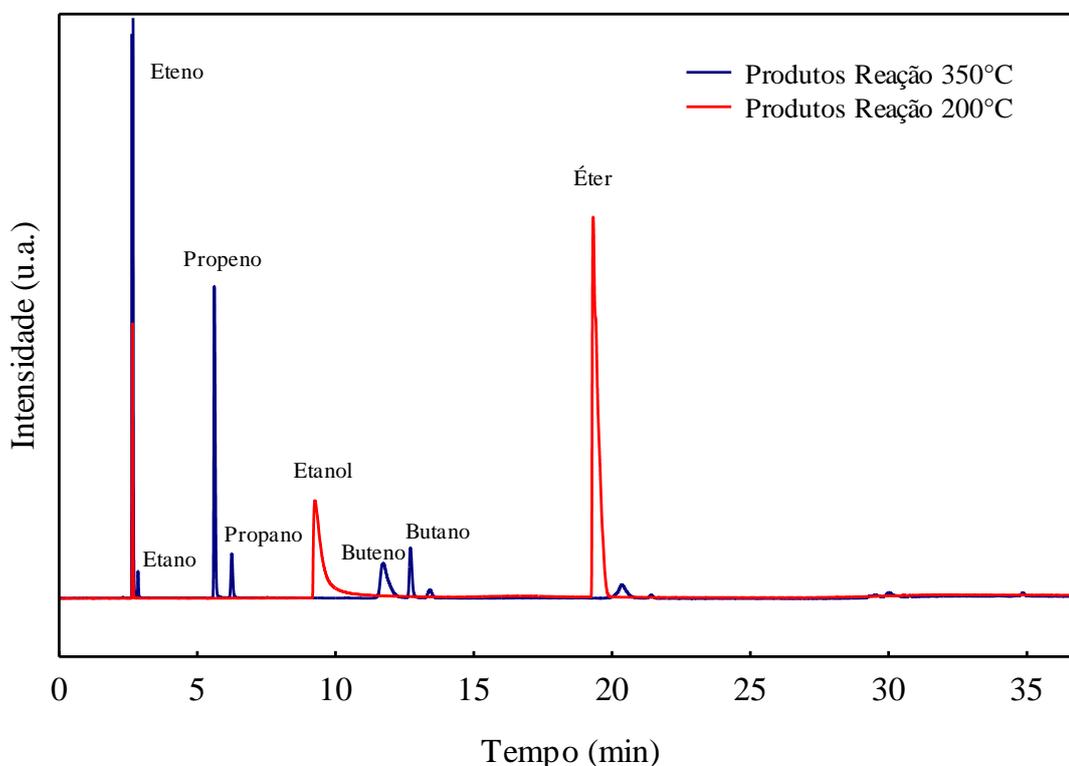


Figura 10 – Cromatograma representativo dos produtos dos testes catalíticos.

Para os testes catalíticos, o catalisador, cuja quantidade variou entre 0,05 e 0,25 g (conforme planejamento experimental, Seção 3.4), era acondicionado no reator e o mesmo

acoplado a unidade reacional. Com o fluxo desviado do reator, a alimentação de etanol era estabilizada com vazão de 1 mL/min durante 5 minutos seguido de 1 hora na vazão de reação, que variou entre 0,01 e 0,05 mL/min de etanol líquido (conforme planejamento de experimentos, seção 3.4), enquanto o forno mantido a 120 °C. A vazão de N₂ era ajustada para que a vazão volumétrica total de gás, ou seja, da mistura gasosa de nitrogênio e etanol, fosse mantida constante e igual a 40 mL/min. A vazão volumétrica de etanol gasoso era calculado pela Equação dos Gases Ideais considerando a vazão molar de etanol para temperatura de 120°C e pressão de 1 atm. Após estabilização da alimentação, o fluxo era desviado para o reator e a temperatura do forno ajustada para a temperatura inicial da reação. As reações foram realizadas nas temperaturas entre 200 e 500°C, em intervalos de 50°C, sendo que a cada alteração de temperatura, esta foi mantida por pelo menos 30 minutos para que a reação atingisse o estado estacionário, após era realizada análise dos produtos pela injeção do gás efluente do reator no cromatógrafo a gás em linha.

A partir dos cromatogramas obtidos foram calculadas as conversões de etanol e o rendimento dos produtos, especialmente eteno e propeno, para todas os testes reacionais nas 7 temperaturas estudadas. As frações molares dos compostos orgânicos, y_{Ci} , foram calculadas pela equação 11, sendo A_i a área cromatográfica do composto i , f_i o fator de resposta do composto i no detector de ionização por chama (SLEMR *et al.*, 2004; DIETZ, 1967) (Apêndice B) e NC o número total de compostos orgânicos detectados no cromatógrafo.

$$y_{Ci} = \frac{A_i/f_i}{\sum_{i=1}^{NC} A_i/f_i} \quad (11)$$

A conversão de etanol nas reações foi obtida através da equação 12, sendo y_{Pi} a fração molar dos produtos da reação, NP o número total de compostos gerados na reação, y_{EtOH} a fração molar de etanol na saída do reator e n_i o número de átomos de carbonos do composto.

$$X (\%) = 100 * \frac{\sum_{i=1}^{NP} y_{Pi} \cdot n_i}{2 \cdot y_{EtOH} + \sum_{i=1}^{NP} y_{Pi} \cdot n_i} \quad (12)$$

Os rendimentos de cada produto da reação, que é a fração deste composto no total de produtos formados, foram calculados pela equação 13.

$$R_i(\%) = 100 * \frac{y_{Pi}}{\sum_{i=1}^{NP} y_{Pi}} \quad (13)$$

A determinação dos compostos pesados formados na reação, ou seja, com três ou mais carbonos, foi feita pela análise dos produtos em um cromatógrafo a gás com espectrômetro de massas, modelo CGMS-QP2010 Ultra da marca Shimadzu. A coluna utilizada foi HP-PLOT/Q, marca Agilent, sendo hélio utilizado como gás de arraste e a programação de temperatura igual a utilizada no CG-2014. A reação analisada foi a R37 do planejamento experimental (Seção 3.4), na temperatura de 350°C.

Os catalisadores foram submetidos a testes catalíticos de longa duração para a determinação da estabilidade catalítica. Foram realizados dois testes utilizando o catalisador A26 e reproduzindo as condições dos testes R29, R30 e R31 (conforme planejamento experimental, Seção 3.4). O primeiro teste foi realizado durante 40 horas na temperatura de 350°C e o segundo durante 7 horas na temperatura de 500 °C.

3.4. Planejamento Experimental

A síntese dos catalisadores foi guiada conforme o planejamento experimental fatorial completo a 2 níveis, com pontos axiais e com pontos centrais para determinação do erro experimental. As variáveis avaliadas foram o tempo de cristalização, a razão molar sílica/alumina (SAR), a porcentagem mássica de semente em relação à massa de sílica e a razão molar etanol/sílica (Tabela 3). As variáveis experimentais foram normalizadas segundo a equação 14, sendo z_i os valores experimentais, os subíndices *max* e *min* correspondentes aos valores máximos (+) e mínimos (-) destas variáveis no plano fatorial (sem os pontos axiais) e x_i o valor da variável normalizadas. A Tabela 3 apresenta os valores experimentais e os valores normalizados para cada variável nos cinco níveis, sendo que para as variáveis Z_3 e Z_4 os níveis testados seguem escala logarítmica para abranger uma faixa maior de valores.

$$x_i = \frac{2z_i + (z_{max} + z_{min})}{(z_{max} - z_{min})} \quad (14)$$

Tabela 3 - Variáveis e níveis avaliados na síntese da ZSM-5.

		Níveis (x_i)	-2	-1	0	1	2
Variáveis	Tempo (horas)	z_1	12	24	36	48	60
	SAR	z_2	20	30	40	50	60
	% sementes	z_3	0,25	0,5	1,0	2,0	4,0
	Etanol/SiO ₂	z_4	0,09	0,18	0,36	0,72	1,44

Foram sintetizadas 28 amostras de ZSM-5, conforme condições apresentadas na Tabela 4, sendo 4 pontos centrais e 8 pontos axiais.

Tabela 4 - Planejamento experimental de síntese de ZSM-5.

Amostra	Tempo (h)	SAR	% sementes	Etanol/SiO ₂
A1	24	30	0,5	0,18
A2	24	30	0,5	0,72
A3	24	30	2,0	0,18
A4	24	30	2,0	0,72
A5	24	50	0,5	0,18
A6	24	50	0,5	0,72
A7	24	50	2,0	0,18
A8	24	50	2,0	0,72
A9	48	30	0,5	0,18
A10	48	30	0,5	0,72
A11	48	30	2,0	0,18
A12	48	30	2,0	0,72
A13	48	50	0,5	0,18
A14	48	50	0,5	0,72
A15	48	50	2,0	0,18
A16	48	50	2,0	0,72
A17	12	40	1,0	0,36
A18	60	40	1,0	0,36
A19	36	20	1,0	0,36
A20	36	60	1,0	0,36
A21	36	40	0,25	0,36
A22	36	40	4,0	0,36
A23	36	40	1,0	0,09
A24	36	40	1,0	1,44
A25 (C)	36	40	1,0	0,36
A26 (C)	36	40	1,0	0,36
A27 (C)	36	40	1,0	0,36
A28 (C)	36	40	1,0	0,36

Para as reações, foram acrescentadas ao planejamento experimental da síntese mais duas variáveis, a massa de catalisador e a vazão volumétrica de etanol, sendo os níveis avaliados apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Variáveis e níveis avaliados nos testes catalíticos.

		Níveis (x_i)	-2	-1	0	1	2
Variáveis	Massa Catalisador (g)	z_5	0,05	0,1	0,15	0,2	0,25
	Vazão Etanol (mL/min)	z_6	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05

Em função do número de variáveis consideradas foi realizado um planejamento fatorial fracionário para as seis variáveis (16 experimentos) acrescido de 12 pontos axiais e 3 pontos centrais (triplicata), sendo selecionados de forma aleatória 8 catalisadores dentre as amostras A1 e A16 do plano fatorial de síntese. O grande número de parâmetros a serem estimados a partir de poucos experimentos, ou seja, com 16 experimentos de um total de 64 do fatorial completo, ocasionou em correlações entre os parâmetros e para reduzir estas correlações mais 8 experimentos foram selecionados. As correlações que permaneceram mesmo com os 24 experimentos do plano fatorial constam na matriz de correlações no Apêndice D. Os experimentos realizados estão apresentados na Tabela 6.

As propriedades físico-químicas das amostras, SAR real, cristalinidade DRX e FTIR, diâmetro médio de cristalitos, área específica, volume de micro e mesoporos, e os resultados dos testes catalíticos, rendimento de eteno e propeno nas temperaturas avaliadas, foram ajustados ao modelo empírico da Equação 15, sendo as propriedades físico-químicas correlacionadas as 4 variáveis estudadas na síntese e os resultados dos testes catalíticos correlacionados tanto com as variáveis de síntese como com as variáveis da reação. Na Equação 15, y_i é a variável dependente e representa as propriedades das amostras, z_i são as variáveis independentes, n é o número de variáveis independentes, a_0 é o parâmetro independente, a_i são os parâmetros relacionados aos efeitos principais ou lineares, a_{ij} são os parâmetros relacionados aos efeitos de interação entre as variáveis, a_{ii} são os parâmetros relacionados aos efeitos quadráticos.

Tabela 6 – Planejamento experimental dos testes catalíticos.

Reação	Catalisador	Massa Catalisador (g)	Vazão etanol (mL/min)
R1	A4	0,1	0,02
R2	A6	0,1	0,02
R3	A11	0,1	0,02
R4	A13	0,1	0,02
R5	A1	0,1	0,04
R6	A7	0,1	0,04
R7	A10	0,1	0,04
R8	A16	0,1	0,04
R9	A1	0,2	0,02
R10	A7	0,2	0,02
R11	A10	0,2	0,02
R12	A16	0,2	0,02
R13	A4	0,2	0,04
R14	A6	0,2	0,04
R15	A11	0,2	0,04
R16	A13	0,2	0,04
R17	A26	0,05	0,03
R18	A26	0,25	0,03
R19	A26	0,15	0,01
R20	A26	0,15	0,05
R21	A17	0,15	0,03
R22	A18	0,15	0,03
R23	A19	0,15	0,03
R24	A20	0,15	0,03
R25	A21	0,15	0,03
R26	A22	0,15	0,03
R27	A23	0,15	0,03
R28	A24	0,15	0,03
R29 (C)	A26	0,15	0,03
R30 (C)	A26	0,15	0,03
R31 (C)	A26	0,15	0,03
R32	A2	0,10	0,02
R33	A15	0,10	0,02
R34	A5	0,10	0,04
R35	A12	0,10	0,04
R36	A5	0,20	0,02
R37	A12	0,20	0,02
R38	A2	0,20	0,04
R39	A15	0,20	0,04

$$y_i = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i z_i + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n a_{ij} z_i z_j + \sum_{i=1}^n a_{ii} z_i^2 \quad (15)$$

A estimação dos parâmetros da equação 15 foi feita pela minimização da função objetivo de mínimos quadrados por meio do programa *STATISTICA*, fabricante StatSoft. Os parâmetros estimados foram avaliados na sua significância pelos valores de p-level, sendo significativos aqueles com valores menores que 0,05, isto é, com nível de confiança superior a 95%. Parâmetros não significativos eram removidos do modelo e a estimação refeita até que todos os parâmetros fossem significativos ou enquanto a qualidade estatística dos modelos fosse mantida. A qualidade dos modelos obtidos era avaliada utilizando-se o teste F de Fisher para as variâncias de predição e as variâncias experimentais considerando 95% de confiança (SCHWAAB; PINTO, 2007). Os erros experimentais foram calculados pelos resultados das réplicas do ponto central do planejamento, utilizando a distribuição *t-student* com intervalo de confiança de 95%.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Sementes

A ZSM-5 sintetizada para ser empregada como semente na síntese das demais amostras foi caracterizada quanto a sua estrutura cristalina e sua composição química por difração e fluorescência de Raios-X, sendo também realizada a análise textural com adsorção de N₂. Com a análise de composição química foi calculada a SAR real da amostra tendo esta ficado superior ao valor da SAR nominal que é igual a 40, conforme apresentado na Tabela 7, juntamente com a área específica e o volume de micro e mesoporos. O difratograma de Raios-X da semente é apresentado na Figura 11 e contém todos os picos nos ângulos de difração característicos da estrutura da ZSM-5, confirmando a formação da mesma.

Tabela 7 – Propriedade físico-química da semente.

SAR Real	Área Específica (m²/g)	Volume Microporos (cm³/g)	Volume Mesoporos (cm³/g)
49,3	199	0,045	0,073

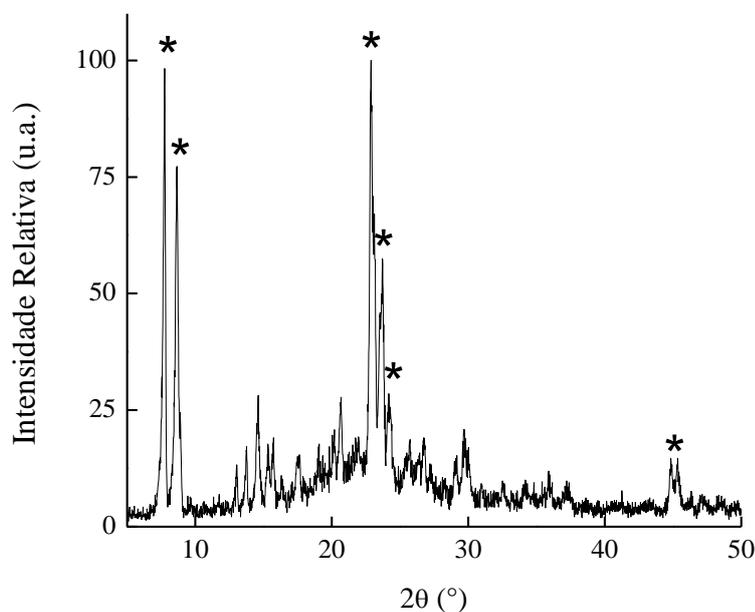


Figura 11 – Difratograma de Raios-X da semente.
* - picos característicos da ZSM-5.

4.2. Composição química

A composição química das amostras na forma ácida foi determinada pelo método de Fluorescência de Raios-X. As razões sílica alumina reais e nominais de cada amostra são apresentadas na Tabela 8. Pode-se observar que para a maioria das amostras a SAR real foi inferior ao seu valor nominal, indicando uma maior incorporação do alumínio nestas amostras. Para as amostras A2, A3 e A17 foram obtidos valores de SAR real próximo ao seu valor nominal, enquanto, para a amostra A1, foi obtido um valor de SAR real superior ao seu valor nominal.

Tabela 8 - Razão molar de sílica/alumina nominal e real nas amostras de ZSM-5.

Amostra	SAR Nominal	SAR Real
A1	30	33,9
A2	30	30,4
A3	30	30,6
A4	30	24,4
A5	50	44,6
A6	50	37,3
A7	50	36,2
A8	50	36,5
A9	30	22,6
A10	30	23,1
A11	30	22,6
A12	30	22,8
A13	50	39,3
A14	50	40,9
A15	50	39,2
A16	50	34,7
A17	40	39,7
A18	40	29,7
A19	20	16,1
A20	60	41,1
A21	40	24,7
A22	40	25,9
A23	40	26,5
A24	40	29,8
A25	40	25,1
A26	40	25,4
A27	40	26,1
A28	40	27,0
Erro Experimental	-	$\pm 1,17$

A obtenção de ZSM-5 com SAR real menor que a SAR nominal do gel de síntese está de acordo com outros estudos relatados na literatura, quando a síntese da ZSM-5 é feita com o uso de sementes (WU *et al.*, 2013; MAJANO *et al.*, 2009; CALSAVARA *et al.*, 2000). Segundo eles, a SAR real menor que a SAR nominal pode ser devido ao consumo do alumínio para a promoção da nucleação durante a formação da estrutura zeolítica.

As variações da razão sílica/alumina real em comparação à razão nominal foram correlacionadas as variáveis estudadas na síntese de forma a avaliar a influência de cada uma na incorporação de silício e alumínio da rede cristalina. Os valores de SAR obtidos experimentalmente foram ajustados ao modelo empírico, Equação 15, o que evidenciou as influências significativas do tempo de cristalização e da SAR nominal combinadamente com o tempo. Assim, conforme apresentado na Tabela 9, os parâmetros significativos foram o termo independente a_0 , o termo linear referente ao tempo de cristalização a_1 , o termo quadrático referente ao tempo a_{11} e o termo cruzado referente ao tempo com a SAR nominal a_{12} . Os valores da função objetivo (F_{obj}) e do R^2 , também apresentados na Tabela 9, representam que o modelo apresenta um bom ajuste para os dados experimentais.

Tabela 9 - Parâmetros do modelo empírico, Equação 15, para SAR real.

	Parâmetros			
	a_0	a_1 (tempo)	a_{11} (tempo x tempo)	a_{12} (tempo x SAR)
Valor Estimado	55,284	-1,993	0,016	0,017
Desvio Padrão	5,303	0,313	0,004	0,002
		$F_{obj} = 238,61$		
		$R^2 = 0,91$		

Pelos parâmetros apresentados na Tabela 9, o valor negativo de a_1 permite observar que em maiores tempos de cristalização mais alumínio é incorporado à estrutura cristalina da ZSM-5, ou seja, menor será o valor da SAR real da amostra. Porém, o termo quadrático para o tempo de cristalização, a_{11} , evidencia a presença de um tempo ótimo de cristalização, no qual a incorporação de alumínio se torna máxima, Figura 12. Além disso, há o efeito cruzado do tempo de cristalização com a SAR nominal, que causa um deslocamento do ponto mínimo da SAR real para valores mais altos de tempo de cristalização com o aumento do valor da SAR nominal. Logo, pode-se afirmar que para menores concentrações de alumínio na solução

mãe, menores tempos de cristalização são necessários para a incorporação máxima deste metal na estrutura da zeólita.

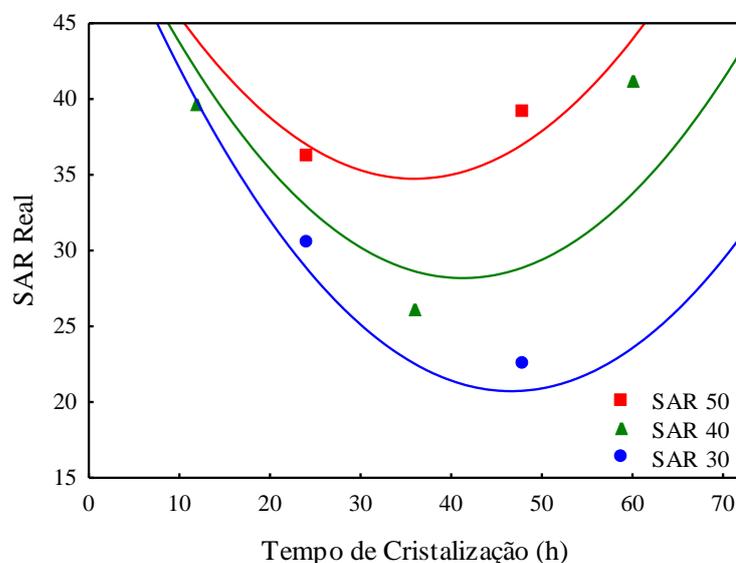


Figura 12 – SAR real em função do tempo de cristalização para diferentes valores de SAR nominal.

Como a influência do tempo de cristalização foi muito superior à influência das demais variáveis de síntese: SAR nominal, razão etanol SiO_2 e quantidade de sementes, foi realizada a análise da influência de cada variável de síntese na incorporação de silício e alumínio na rede, em dois blocos de 24 e 48 horas de cristalização.

Para um tempo de cristalização de 24 horas (amostras A1 a A8), o modelo da Equação 15 obtido torna evidente a importância de todas as variáveis estudadas no que diz respeito à composição da estrutura. Para este caso, ou seja, analisando apenas as oito amostras com 24 horas de cristalização, somente os termos lineares do modelo da Equação 15 podem ser considerados para o ajuste do modelo. Assim, conforme parâmetros da Tabela 10, confirma-se que a SAR nominal requerida na síntese é significativa e linear com a SAR real obtida. Por outro lado, as quantidades de sementes e etanol adicionadas na síntese colaboram para a incorporação do alumínio na rede cristalina, levando a valores de razão sílica/alumina menores. Este comportamento pode ser observado nas curvas dos modelos (Figura 13), onde os menores valores de SAR são obtidos quando 2% de sementes e 0,72 de etanol/ SiO_2 são

utilizados na síntese. A reta ideal apresentada na Figura 13 representa o comportamento no qual a SAR real obtida seria igual a SAR nominal.

Tabela 10 - Parâmetros do modelo empírico para SAR real de amostras com cristalização de 24 horas.

	Parâmetros			
	a_0	a_2 (SAR)	a_3 (%semente)	a_4 (EtOH/SiO ₂)
Valor Estimado	23,910	0,441	-3,092	-7,687
Desvio Padrão	3,469	0,073	0,974	2,705
$F_{obj} = 17,07$				
$R^2 = 0,96$				

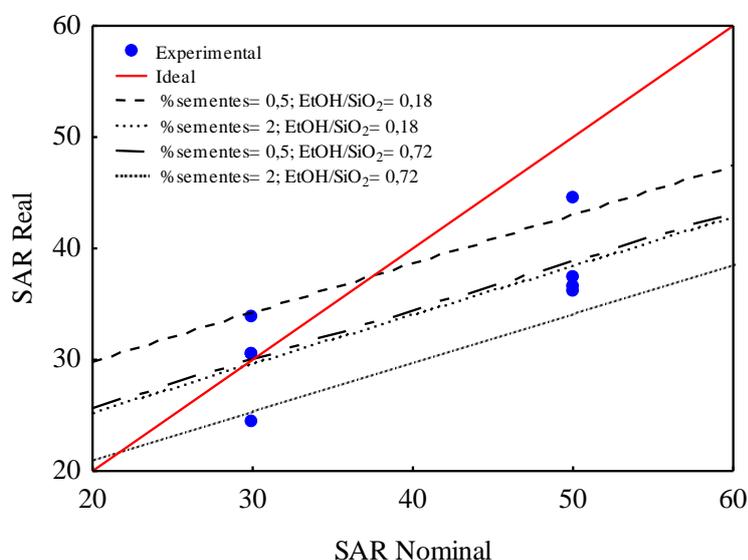


Figura 13 - SAR real em função da SAR nominal das ZSM-5 variando-se a razão etanol/sílica e a % de semente com 24 horas de cristalização.

O mesmo ajuste da Equação 15 foi realizado para as amostras com maior tempo de cristalização, 48 horas, sendo elas as amostras A9 a A16. Os parâmetros obtidos estão na Tabela 11. Neste caso, ao contrário das amostras sintetizadas com menor tempo, quando a zeólita é submetida a sínteses com 48 horas de cristalização apenas a razão sílica alumina da mistura inicial é determinante na obtenção da SAR real. O parâmetro significativo a_2 indica que quanto maior é a SAR nominal da amostra maior será a SAR da estrutura final.

Tabela 11 - Parâmetros do modelo empírico para SAR real de amostras com cristalização de 48 horas.

Parâmetro	
a₂ (SAR)	
Valor Estimado	0,76765
Desvio Padrão	0,01530
$F_{obj} = 22,28$	
$R^2 = 0,98$	

O comportamento linear da SAR real com a SAR nominal pode ser visualizado na Figura 14, onde se observa ainda que este tempo maior de cristalização permite que mais alumínio seja incorporado a rede cristalina, obtendo-se menores razões reais de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

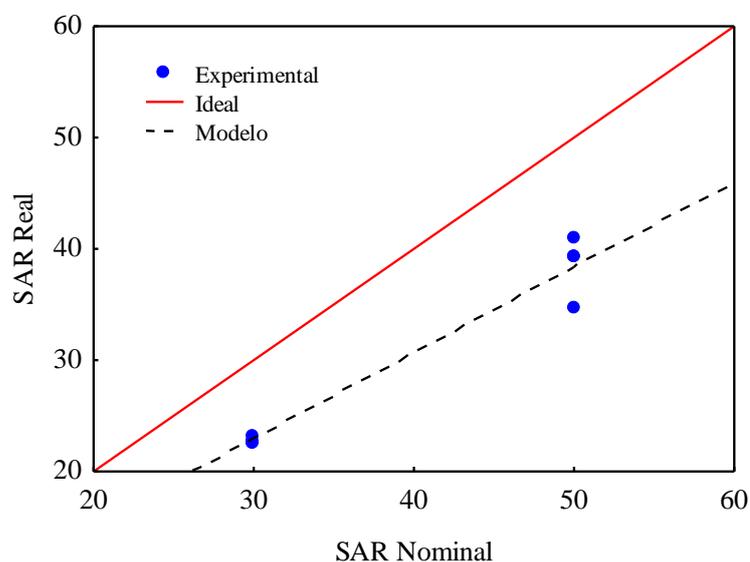


Figura 14 - SAR real em função da SAR nominal das ZSM-5 com 48 horas de cristalização.

4.3. Estrutura cristalina

4.3.1. Difração de Raios-X

A estrutura cristalina das amostras de ZSM-5 sintetizadas foi determinada por difração de Raios-X. Os difratogramas de Raios-X são apresentados nas Figuras 15, 16 e 17 para 24

horas de cristalização, 48 horas de cristalização e para 12, 36 e 60 horas de cristalização, respectivamente. Todas as amostras apresentaram picos de difração característicos da zeólita, em ângulos 2θ em torno de $7,5^\circ$; $9,5^\circ$; 23° ; $23,6^\circ$ e 24° (SOLTANALI *et al.*, 2014; RAMASAMY, *et al.*, 2014; PAN, *et al.*, 2014). Com a metodologia de síntese empregada na ausência de direcionador de estrutura nitrogenado, foi possível obter amostras zeolíticas sem presença de fases contaminantes e de material amorfo em períodos relativamente curtos quando comparados com outras metodologias apresentadas na literatura. Por exemplo, na patente PI 8506248A (PETROBRAS, 1987) a fase ZSM-5 foi obtida em síntese de 72 e 96 horas de cristalização, assim como PAN e colaboradores (2014).

Porém, conforme é possível visualizar nos difratogramas das Figuras 15 e 17, as amostras A2, A3 e A17 também apresentaram material amorfo. A amostra A1 apresentou pequenos picos de difração em $7,5^\circ$; $9,5^\circ$ e em $23,6^\circ$, o que indica que a estrutura zeolítica estava começando a ser formada e por isso será analisada juntamente com todas as amostras nas demais caracterizações. A presença de material amorfo em amostras de ZSM-5 também foi verificada por Mostafa (2013), e, segundo ele, isto ocorre porque durante o processo de formação da estrutura se tem a formação prévia de sólidos amorfos para depois se formar o sólido cristalino. Na Figura 17, ainda é possível observar que elevadas quantidades de sementes e de etanol, amostras A22 e A24, levam a formação de quartzo na cristalização, visto que estas amostras apresentaram pico de difração em 2θ próximo a $26,6^\circ$ que é referente ao quartzo (JIANG *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2013). A formação da fase quartzo ocorre em função da fase cristalina da ZSM-5 ser metaestável e quando em situação favorável evolui para fases mais estáveis, como é o caso do quartzo (KULKARNI *et al.*, 1982).

As cristalinidades relativas das zeólitas sintetizadas foram calculadas fazendo-se a razão das áreas dos picos característicos em relação à amostra com maior área, isto é, com maior cristalinidade. Assim, a amostra com maior cristalinidade relativa, considerada 100%, foi a amostra A18 (Tabela 12), sintetizada com a maior razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. De modo geral, a grande maioria das amostras apresentou cristalinidade superior a 75%, o que indica grande eficiência da metodologia de síntese utilizada. As amostras com cristalinidades inferiores a 50%, A1, A2 e A17, foram as que apresentaram difratogramas com a presença de material amorfo, também visualizado nos difratogramas.

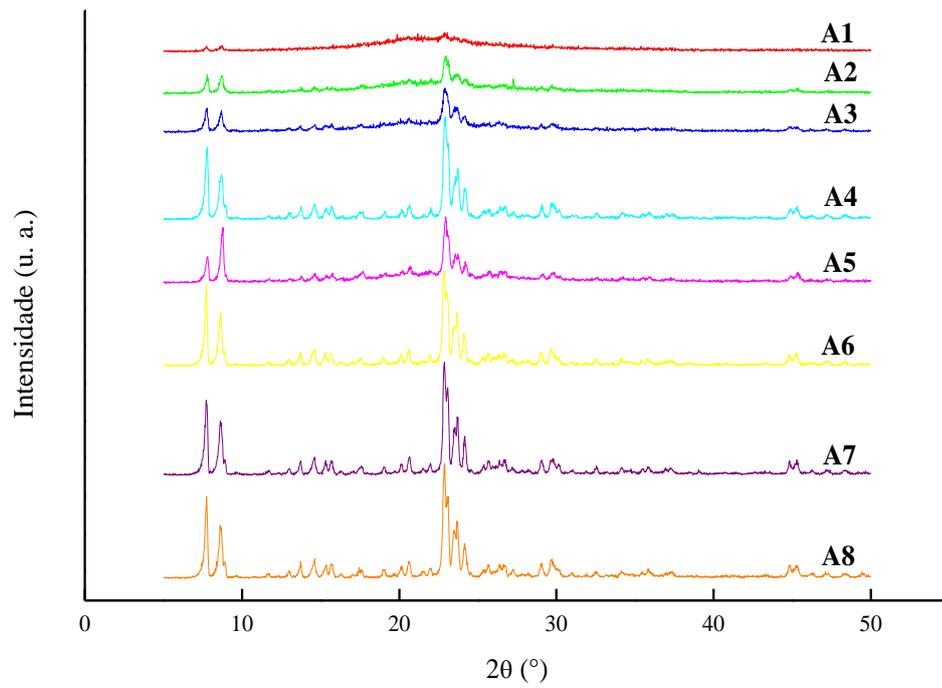


Figura 15 - Difratogramas das ZSM-5 sintetizadas com 24 horas de cristalização.

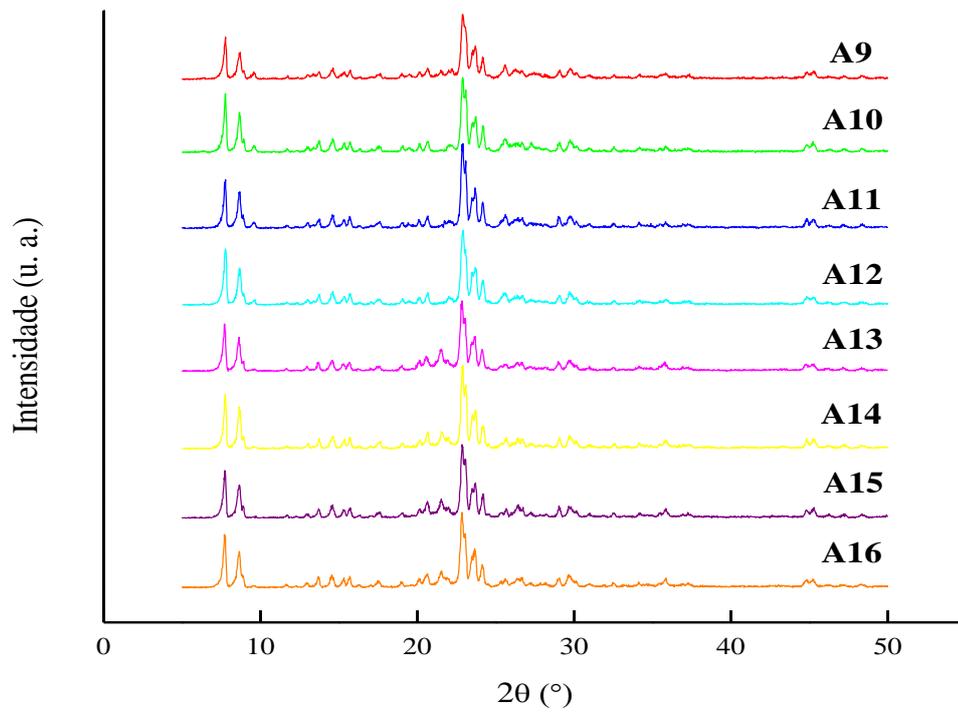


Figura 16 - Difratogramas das ZSM-5 sintetizadas com 48 horas de cristalização.

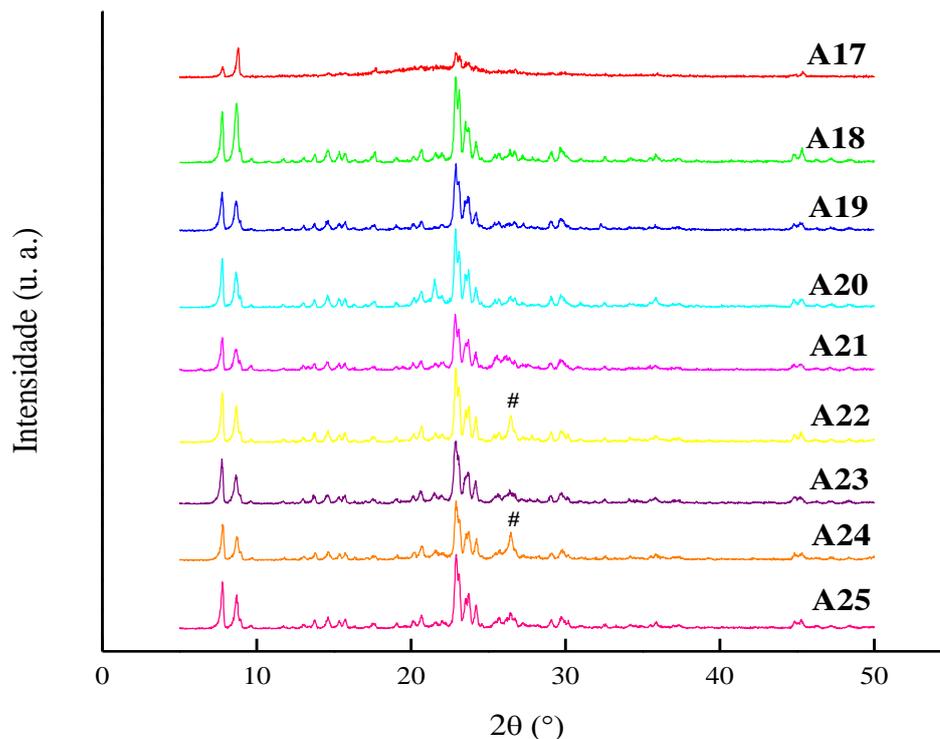


Figura 17 - Difratogramas das ZSM-5 sintetizadas com 12, 36 e 60 horas de cristalização.
- Pico de difração referente à fase quartzo.

Os diâmetros médios dos cristalitos das amostras, calculados pela Equação de Scherrer (Equação 10), também estão na Tabela 12 e apresentaram valores entre 23,1 e 44,4 nm, sendo as amostras com menor cristalinidade as que possuem os menores diâmetros de domínios cristalinos. Os diâmetros médios dos cristalitos das amostras estão de acordo com valores relatados na literatura, entre 14 e 44 nm (CHENG *et al.*, 2008; KARIMI *et al.*, 2012; MOHAMED *et al.*, 2008).

As cristalinidades relativas calculadas pelos difratogramas de Raios-X foram ajustadas ao modelo empírico da Equação 15 e os parâmetros estimados estão apresentados na Tabela 13, juntamente com os modelos simplificados das amostras com 24 e com 48 horas de cristalização. O modelo ajustado considerando todas as amostras sintetizadas evidencia a influência de todas as variáveis de síntese estudadas de forma direta e linear na cristalinidade, sendo que acréscimos no tempo de cristalização (z_1), na SAR (z_2) e na quantidade de sementes (z_3) e de etanol (z_4) adicionados acarretam em maiores cristalinidades relativas.

Tabela 12 – Cristalinidades relativas e diâmetros médios dos cristalitos das amostras de HZSM-5.

Amostra	Cristalinidade DRX (%)	Diâmetro médio Cristalitos (nm)
A1	30,04	24,8
A2	44,10	24,2
A3	50,27	23,1
A4	91,04	34,1
A5	64,06	27,3
A6	87,78	37,8
A7	94,39	44,4
A8	95,40	33,0
A9	74,97	33,6
A10	88,02	35,6
A11	87,20	39,7
A12	89,57	28,4
A13	79,33	33,5
A14	88,86	41,8
A15	81,90	37,8
A16	85,59	35,0
A17	45,10	33,7
A18	100,00	37,5
A19	78,46	32,2
A20	82,36	37,6
A21	65,88	36,1
A22	81,73	39,8
A23	75,52	33,4
A24	66,68	34,9
A25	79,20	36,4
A26	77,65	34,9
A27	78,95	38,4
A28	77,30	37,1
Erro Experimental	$\pm 1,30$	$\pm 2,02$

A influência positiva que maiores SAR e tempo de cristalização têm na cristalinidade da ZSM-5 também foi relatada por Jun e colaboradores (2014). Enquanto que maiores cristalinidades foram obtidas por Majano e colaboradores (2009) quando maiores quantidades de sementes foram adicionadas a síntese, ocasionando também significativa redução no tempo necessário para a cristalização. Com exceção da SAR, todas as variáveis apresentaram efeitos quadráticos significativos, o que demonstra que estas variáveis possuem valores ótimos para a

crystalinidade relativa. Os efeitos combinados do tempo de cristalização com a SAR e com a quantidade de sementes também são significativos.

Tabela 13 – Parâmetros dos modelos empíricos para a cristalinidade relativa DRX.

	Todas as amostras		Amostras A1 a A8 (24 horas)		Amostras A9 a A16 (48 horas)	
	Parâmetro	Desvio Padrão	Parâmetro	Desvio Padrão	Parâmetro	Desvio Padrão
a₀	-238	76,6	-85,4*	56,0	60,6	3,69
a₁	8,76	2,45	-	-	-	-
a₂	3,88	1,45	2,80*	1,29	0,30*	0,11
a₃	57,0	13,6	26,2	8,96	16,6	2,74
a₄	130	37,6	58,4*	24,4	26,0	3,35
a₁₁	-0,04	0,02	-	-	-	-
a₁₂	-0,09	0,03	-	-	-	-
a₁₃	-0,94	0,30	-	-	-	-
a₁₄	-1,72*	0,82	-	-	-	-
a₂₃	-	-	-	-	-0,31*	0,08
a₃₃	-4,45	1,99	-	-	-	-
a₃₄	-	-	-	-	-10,9	2,31
a₄₄	-45,6	15,6	-	-	-	-
F_{obj}	1862,98		1157,8		3,44	
R²	0,87		0,87		0,99	

Subíndices: 1-Tempo de Cristalização; 2- SAR; 3- %sementes; 4- Etanol/SiO₂.

* Parâmetros não significativos.

O parâmetro a_4 estimado representa o quão significativa é a quantidade de etanol utilizada na síntese, esta importância pode ser melhor visualizada na Figura 18, onde a variabilidade da cristalinidade é menor para razões etanol/SiO₂ maiores. Assim, todas as amostras com razão etanol/SiO₂ igual a 0,72 apresentam cristalinidades relativas superiores a 80%. Este fato não se verifica quando menores quantidades de etanol foram utilizadas, considerando que algumas amostras apresentam cristalinidades inferiores a 70%. Logo, a presença de etanol na mistura é fundamental para a obtenção de estruturas com maior cristalinidade, sendo a variável de maior influência dentre as investigadas, permitindo a obtenção de altas cristalinidades em menores tempos de cristalização e reduzidas quantidades de sementes. A obtenção de ZSM-5 com estrutura de alta pureza empregando o etanol como codirecionador já foi relatada na literatura, sendo fundamental para formação da estrutura na

síntese com sementes (PETROBRAS, 1987; 1988). Segundo Costa (1987), o uso de etanol na síntese aumenta a reatividade do gel de síntese, sendo que pequenas variações na quantidade adicionada acarretam em significativas alterações nas fases cristalinas formadas.

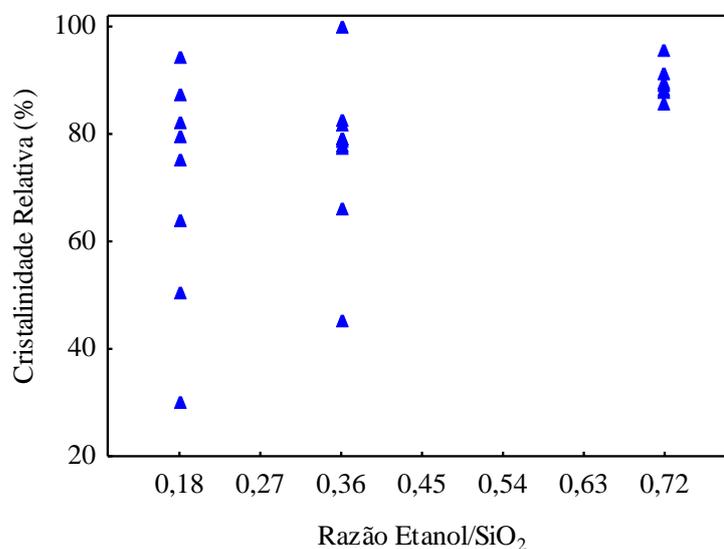


Figura 18 – Cristalinidade relativa em função da razão Etanol/SiO₂.

Como o efeito do tempo de cristalização interferia também no efeito das demais variáveis de síntese, pois apenas os efeitos combinados desta variável com as demais foram significativos, o ajuste do modelo empírico da Equação 15 foi feito para as cristalinidades das amostras com 24 e a 48 horas de cristalização separadamente (Tabela 13). A avaliação distinta para os dois conjuntos de amostras foi realizada, pois pelas análises de difração de raios-X, observa-se claramente uma diferença na cristalização das amostras em função do tempo. Pois apenas algumas amostras com 24 horas de cristalização apresentaram as fases cristalinas da ZSM-5 sem a presença de material amorfo. Dos parâmetros estimados para as cristalinidades das oito amostras submetidas a 24 horas de cristalização apenas o parâmetro relacionado à quantidade de sementes, a_3 , é significativo, o que é confirmado pelo fato que dentre as quatro amostras com cristalinidade superior a 90%, três foram sintetizadas com 2% de sementes (Figura 19).

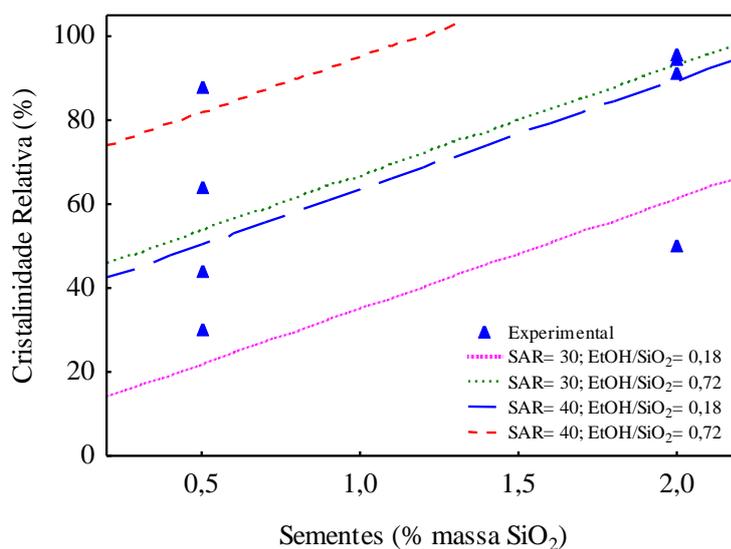


Figura 19 – Cristalinidade relativa em função da quantidade de sementes utilizada para tempo de cristalização de 24 horas.

As amostras sintetizadas com 48 horas de cristalização apresentaram cristalinidades relativas elevadas, todas superiores a 70%, e quando ajustadas ao modelo empírico dependem linearmente da quantidade de sementes e da quantidade de etanol na síntese (Tabela 13). Estas variáveis também apresentam influência combinada em si, pois para amostras com maior SAR a adição de grande quantidade tanto de semente quanto de etanol acarreta na diminuição da cristalinidade (Figura 20). Isto se deve possivelmente em função da fase cristalina da ZSM-5 ser uma fase metaestável e, como se sabe, as condições de síntese são responsáveis pela evolução para fases mais estáveis (KULKARNI *et al.*, 1982; NARAYANAN *et al.*, 1998). Desta forma, a combinação de 48 horas de cristalização, com SAR 40 e quantidades elevadas de sementes e etanol ocasionou a formação de fases cristalinas mais estáveis e distintas da ZSM-5.

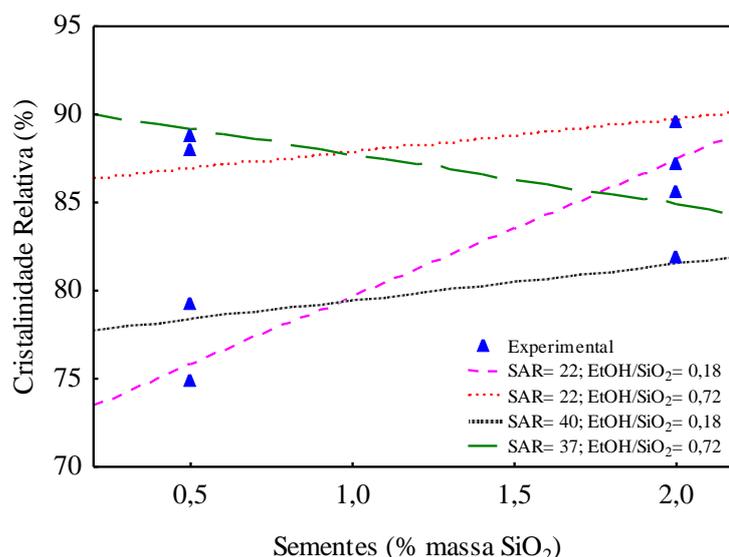


Figura 20 – Cristalinidade Relativa obtida por DRX em função da quantidade de sementes para tempo de cristalização de 48 horas.

A mesma metodologia foi empregada para o tamanho médio dos cristalitos de ZSM-5. Na Tabela 14 são apresentados os parâmetros estimados dos modelos ajustados ao diâmetro médio dos cristalitos. Como a cristalinidade das amostras foi diferente para diferentes tempos de cristalização, foi realizada a análise dos tamanhos médios dos domínios cristalinos para todas as amostras, para as amostras sintetizadas com 24 horas e com 48 horas. Observa-se que o ajuste do modelo do diâmetro médios dos cristalitos para todas as amostras e para as amostras com 24 horas de cristalização não foi bom quando comparado com o ajuste das amostras com 48 horas de cristalização, como pode ser visualizado pelos valores da função objetivo e do R^2 . Isto porque a formação da estrutura cristalina para as amostras A1, A2 e A3 não foi efetiva, devido à presença de grande quantidade de domínios amorfos, impossibilitando a identificação da influência das variáveis de síntese sobre a formação dos cristalitos para o conjunto destas amostras. Porém com as amostras com maior tempo de cristalização se observa que a quantidade de sementes influencia diretamente no tamanho dos domínios cristalinos, assim como a quantidade de etanol influencia combinadamente com a SAR e com a quantidade de sementes. Esta tendência é observada porque o tamanho dos cristalitos depende fortemente da quantidade de núcleos formados durante a etapa de nucleação da cristalização, sendo as sementes responsáveis pela formação destes núcleos (YU *et al.*, 2013a).

Tabela 14 – Parâmetros dos modelos empíricos para o diâmetro médio de cristalitos.

	Todas as amostras		Amostras A1 a A8 (24 horas)		Amostras A9 a A16 (48 horas)	
	Parâmetro	Desvio Padrão	Parâmetro	Desvio Padrão	Parâmetro	Desvio Padrão
a₀	-	-	-	-	28,97	1,705
a₁	1,35	0,197	-	-	-	-
a₂	-	-	0,60	0,154	-	-
a₃	11,9	4,341	5,26*	3,132	5,95	1,234
a₄	-	-	8,99*	8,778	-	-
a₁₁	-0,01	0,004	-	-	-	-
a₁₃	-0,29	0,118	-	-	-	-
a₂₄	-	-	-	-	0,507	0,089
a₃₄	-	-	-	-	-13,7	2,077
F_{obj}	653,9		270,9		9,83	
R²	0,28		0,57		0,96	

Subíndices: 1-Tempo de Cristalização; 2- SAR; 3- %sementes; 4- Etanol/SiO₂.

* Parâmetros não significativos.

Os ajustes dos modelos para o diâmetro médio dos cristalitos das amostras com 48 horas de cristalização podem ser visualizados na Figura 21. Pelas curvas é possível observar que mais sementes juntamente com mais etanol resulta em diâmetros de cristalitos menores. Em contrapartida, esse comportamento não se observa quando 0,5% de sementes é utilizada, tendo-se um acréscimo no diâmetro como aumento a razão etanol/SiO₂ para SAR40.

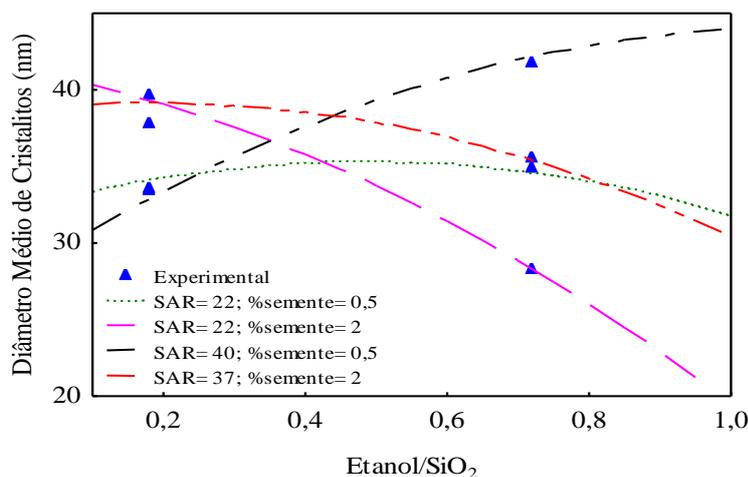


Figura 21 – Diâmetro médio de cristalitos em função da razão etanol/SiO₂ para tempo de cristalização de 48 horas.

4.3.2. Espectroscopia na região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho também possibilitam inferir sobre a estrutura zeolítica por meio das bandas características das vibrações e estiramentos da estrutura da ZSM-5. Os espectros obtidos para as amostras de HZSM-5 sintetizadas são apresentados na Figura 22. Nos espectros se verificam bandas de absorção em 450 cm^{-1} , relacionada às vibrações das ligações de alumínio e silício com oxigênio dos tetraedros SiO_4 e AlO_4 , em 550 cm^{-1} , característico das vibrações do anel duplo de cinco membros da estrutura MFI, em 795 cm^{-1} , devido aos estiramentos simétricos externos, em 1100 cm^{-1} , devido aos estiramentos assimétricos internos da estrutura e em 1220 cm^{-1} , devido aos estiramentos assimétricos externos (TAO *et al.*, 2006; KALITA *et al.*, 2009). As bandas em 450, 795 e 1100 cm^{-1} são insensíveis à estrutura enquanto que as bandas em 1220 e 550 cm^{-1} são sensíveis à estrutura, sendo a primeira sensível aos canais presentes na estrutura e a última sensível à natureza cristalina do material e por esta razão é reduzida para as amostras com presença de material amorfo, A1 e A2 (GÖHLICH *et al.*, 2011; PACHECO *et al.*, 2007; JIANG *et al.*, 2014; ABRISHAMKAR, *et al.*; 2013).

Assim como os difratogramas de Raios-X, também é possível inferir sobre a cristalinidade das amostras a partir dos espectros obtidos pelo FTIR. A banda de absorção em 550 cm^{-1} por ser sensível aos anéis duplos de cinco membros da estrutura cristalina da ZSM-5 tem sua intensidade diretamente relacionada com a cristalinidade, enquanto que a banda em 450 cm^{-1} , por ser sensível apenas as ligações dos átomos de silício e de alumínio com átomos de oxigênio, tem sua intensidade em função da quantidade de amostra analisada. Assim a razão das intensidades destas bandas retorna um valor relativo às cristalinidades (RAYALU *et al.*, 2005; TAO, *et al.*, 2006; XUE *et al.*, 2012). Na Tabela 15 são apresentadas as razões das intensidades das bandas em 550 cm^{-1} e 450 cm^{-1} e as cristalinidades relativas das amostras sintetizadas. Para a amostra A1 o cálculo não foi possível pela ausência da banda em 550 cm^{-1} , o que revela a não formação da estrutura zeolítica para esta condição. As demais amostras apresentaram cristalinidades elevadas, sendo a amostra A12 a mais cristalina, e, portanto, seu valor foi considerado como 100% de cristalinidade. Este resultado difere da cristalinidade obtida a partir da análise de DRX, onde a amostra mais cristalina foi a amostra A18. Quando comparadas com as cristalinidades obtidas pelos difratogramas de DRX, a maioria das amostras apresenta maiores cristalinidades obtidas por FTIR, como pode ser visualizado na Figura 23, isso se deve ao fato da técnica de DRX não detectar cristais menores que 5 nm (KULKARNI *et al.*, 1982).

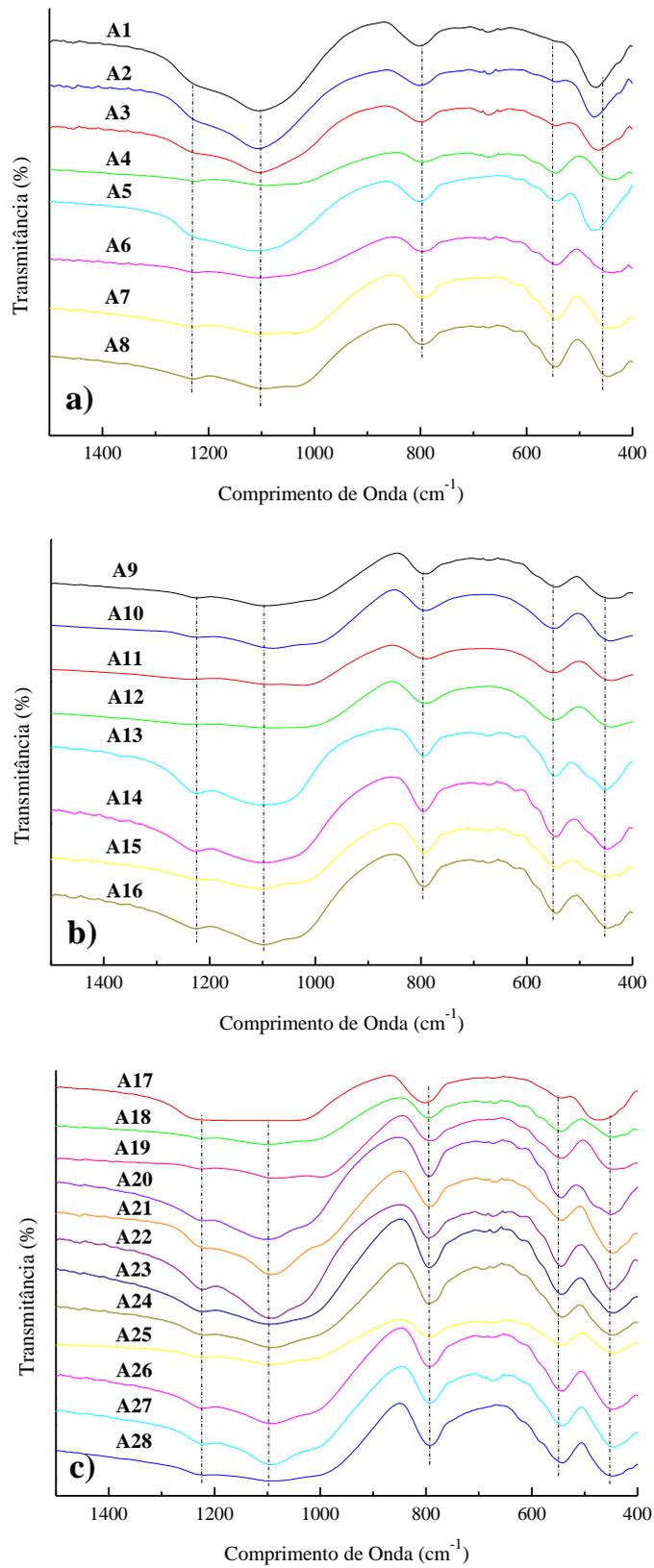


Figura 22 – Espectros de absorção na região do Infravermelho das amostras com a) 24 horas b) 48 horas e c) 12, 36 e 60 horas de cristalização.

Tabela 15 – Cristalinidades relativas calculadas pelos espectros de absorção no Infravermelho.

Amostra	Razão $I_{550\text{cm}^{-1}}/I_{450\text{cm}^{-1}}$	Cristalinidade FTIR (%)
A1	-	-
A2	0,50	55,30
A3	0,62	68,74
A4	0,89	98,85
A5	0,54	60,67
A6	0,85	94,92
A7	0,82	91,16
A8	0,82	91,38
A9	0,79	87,90
A10	0,80	89,40
A11	0,88	98,23
A12	0,90	100,00
A13	0,75	83,35
A14	0,73	81,82
A15	0,81	89,96
A16	0,73	81,38
A17	0,60	66,42
A18	0,88	97,65
A19	0,82	91,55
A20	0,71	79,35
A21	0,59	65,43
A22	0,69	77,47
A23	0,68	75,59
A24	0,69	76,97
A25	0,84	93,72
A26	0,71	78,71
A27	0,71	78,69
A28	0,66	73,29
Erro Experimental	-	$\pm 12,17$

O modelo empírico da Equação 15 foi ajustado aos valores de cristalinidade obtidos por FTIR a fim de se obter melhor entendimento da formação da estrutura cristalina da ZSM-5. Primeiramente, considerando todos os catalisadores sintetizados e também separadamente aqueles sintetizados com 24 horas e 48 horas de cristalização. Os parâmetros (Tabela 16) confirmam os resultados obtidos com o ajuste das cristalinidades calculadas pelos difratogramas de DRX, onde a quantidade de etanol adicionada na síntese é de grande

relevância para a obtenção da estrutura zeolítica, seguido pela adição de sementes. São ainda significativos o termo linear do tempo de cristalização, os termos cruzados deste com a SAR, com a quantidade de sementes e com a quantidade de etanol e os termos quadráticos da SAR e da quantidade de sementes.

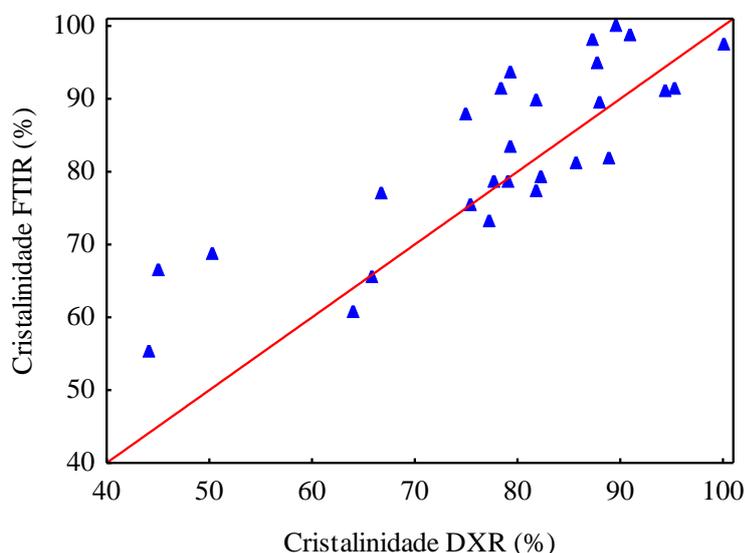


Figura 23 – Cristalinidade obtida por DRX pela cristalinidade obtida por FTIR.

O modelo empírico da Equação 15 foi ajustado aos valores de cristalinidade obtidos por FTIR a fim de se obter melhor entendimento da formação da estrutura cristalina da ZSM-5. Primeiramente, considerando todos os catalisadores sintetizados e também separadamente aqueles sintetizados com 24 horas e 48 horas de cristalização. Os parâmetros (Tabela 16) confirmam os resultados obtidos com o ajuste das cristalinidades calculadas pelos difratogramas de DRX, onde a quantidade de etanol adicionada na síntese é de grande relevância para a obtenção da estrutura zeolítica, seguido pela adição de sementes. São ainda significativos o termo linear do tempo de cristalização, os termos cruzados deste com a SAR, com a quantidade de sementes e com a quantidade de etanol e os termos quadráticos da SAR e da quantidade de sementes.

Tabela 16 – Parâmetros dos modelos empíricos para a cristalinidade relativa calculada pelos espectros de FTIR.

	Todas as amostras		Amostras A1 a A8 (24 horas)		Amostras A9 a A16 (48 horas)	
	Parâmetro	Desvio Padrão	Parâmetro	Desvio Padrão	Parâmetro	Desvio Padrão
a₀	-	-	-	-	83,9	2,90
a₁	3,13	0,66	-	-	-	-
a₂	-2,61*	1,44	-	-	-	-
a₃	42,4	10,9	29,1	8,65	17,0	4,51
a₄	94,8	29,7	72,0	24,0	-	-
a₁₂	-0,04	0,02	-	-	-	-
a₁₃	-0,53	0,24	-	-	-	-
a₁₄	-1,71	0,66	-	-	-	-
a₂₂	0,06	0,03	-	-	-	-
a₂₃	-	-	-	-	-0,43	0,14
a₃₃	-4,83	1,60	-	-	-	-
a₄₄	-18,6*	12,2	-	-	-	-
F_{obj}	1228,3		2916,0		88,6	
R²	0,83		--		0,86	

Subíndices: 1-Tempo de Cristalização; 2- SAR; 3- %sementes; 4- Etanol/SiO₂.

* Parâmetros não significativos.

Entretanto, quando consideradas apenas as amostras com menor tempo de cristalização, 24 horas, não foi possível ajustar o modelo às cristalinidades, considerando que o mesmo não retornou valor do R² e apresentou elevado valor da função objetivo. Este fato pode ser atribuído à má formação da estrutura zeolítica para este tempo de cristalização, como das amostras A2 e A3, pois apresentam estrutura da ZSM-5, porém com baixa cristalinidade. Já para o modelo obtido para 48 horas de cristalização obteve-se um bom ajuste com pequeno valor da função objetivo e elevado R². O modelo e o as curvas apresentadas na Figura 24 demonstram que a quantidade de sementes influencia de forma significativa, principalmente quando combinada com razões sílica alumina menores, como 22 e 34.

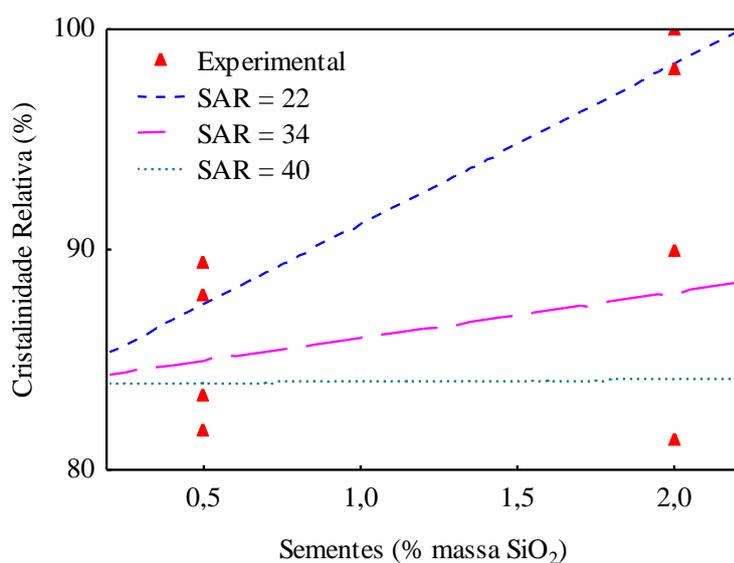


Figura 24 – Cristalinidade relativa obtida por FTIR em função da quantidade de sementes para tempo de cristalização de 48 horas.

4.4. Propriedades texturais

As características das amostras quanto às suas propriedades texturais foram determinadas pelo método de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K. As isotermas de adsorção obtidas para as amostras estão representadas na Figura 25 pelas isotermas das amostras A3, A4 e A27. Segundo classificação IUPAC, as amostras apresentam isotermas de adsorção que podem ser identificadas como do tipo II, característico de sólidos contendo poros, por adsorverem volume de nitrogênio em estreita faixa de baixas pressões relativas (KORDATOS *et al.*, 2013), sendo mais pronunciado nas amostras A4 e A27, que apresentam curvas mais acentuadas em P/P_0 abaixo de 0,1. Todas as amostras de ZSM-5 apresentaram histerese em pressões relativas superiores a 0,4 classificadas como histerese do tipo IV, atribuída à presença de mesoporos nas estruturas (SING, 1982; YU *et al.*, 2013a). É possível observar na isoterma da amostra A3, que a quantidade de nitrogênio adsorvido nesta amostra é significativamente menor do que a quantidade adsorvida pelas outras duas amostras apresentadas, A4 e A27. Este mesmo comportamento foi observado também para as amostras A1, A2, A5 e A17, possivelmente em função de que todas estas amostras apresentam baixas cristalinidades relativas, presença de material amorfo e má formação da estrutura da ZSM-5. Estas características destas amostras também resultaram na histerese menor, como pode ser observado na isoterma da amostra A3 da Figura 25 (PAN *et al.*, 2014).

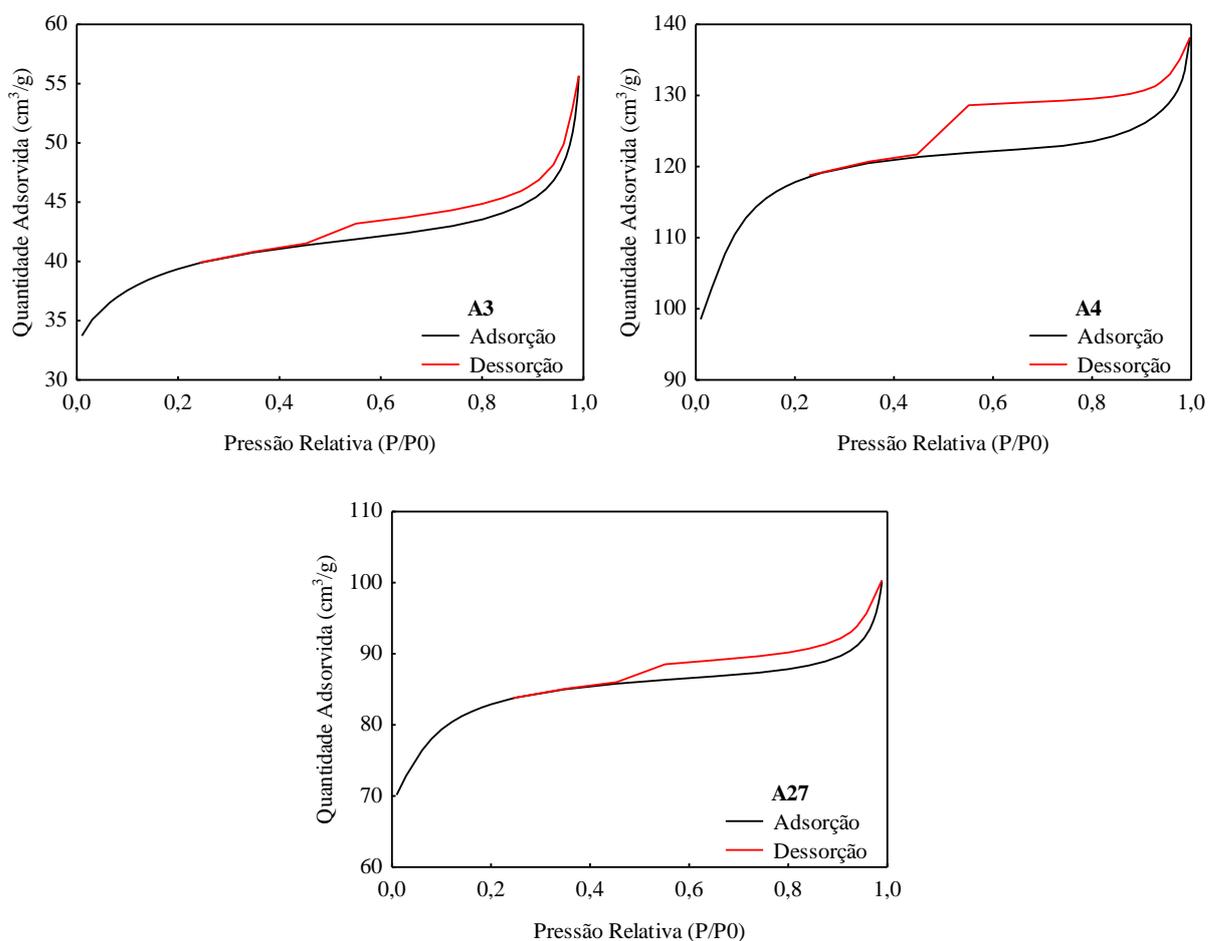


Figura 25 – Isothermas de adsorção de N_2 das amostras A3, A4 e A27.

Com as isothermas de adsorção e dessorção de N_2 , obteve-se a área específica por meio do método BET, o volume de microporos pelo método t-plot e de mesoporos pelo método BJH, sendo os valores apresentados na Tabela 17. As amostras em geral apresentaram áreas específicas superiores a $300 \text{ m}^2/\text{g}$, concordando com valores encontrados na literatura para HZSM-5 sintetizadas com sementes (PAN *et al.*, 2014; YU *et al.*, 2013b; WU *et al.*, 2013). A amostra A4 é a amostra com maior área, $402 \text{ m}^2/\text{g}$, enquanto as amostras A1 e A17 são as com menores áreas, com $31,7$ e $79 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente, devido às cristalinidades inferiores e presença considerável de material amorfo.

Quanto ao volume de microporos das amostras, estes ficaram entre $0,008$ e $0,134 \text{ cm}^3/\text{g}$, em conformidade com a literatura (EPELDE *et al.*, 2014a; MENG *et al.*, 2012). A amostra que apresentou o menor volume de microporos foi a amostra A1, que também

apresentou a menor cristalinidade relativa e a menor área específica. E a amostra com maior volume foi a amostra A4, que possui elevada cristalinidade relativa e elevada área específica.

Os valores de volume de mesoporos apresentaram maior flutuação quando comparado com o volume de microporos, ficando entre 0,020 e 0,061 cm³/g. Algumas amostras, portanto, apresentaram volume de mesoporos menor que os apresentados na literatura, que ficam entre 0,027 e 0,06 cm³/g (YU *et al.*, 2013a; WU *et al.*, 2013). A amostra que apresentou maior volume de mesoporos também foi a amostra com maior diâmetro de cristalitos.

Tabela 17 – Propriedades texturais das amostras HZSM-5.

Amostra	Área Específica (m²/g)	Volume Microporos (cm³/g)	Volume Mesoporos (cm³/g)
A1	31,7	0,008	0,020
A2	114,8	0,036	0,028
A3	133,7	0,044	0,030
A4	402,4	0,134	0,038
A5	179,8	0,057	0,037
A6	347,7	0,114	0,025
A7	385,8	0,113	0,061
A8	376,0	0,131	0,018
A9	334,3	0,116	0,035
A10	374,9	0,128	0,037
A11	384,5	0,133	0,034
A12	375,0	0,128	0,038
A13	300,5	0,101	0,046
A14	327,0	0,114	0,036
A15	300,6	0,099	0,041
A16	303,8	0,098	0,023
A17	79,0	0,022	0,033
A18	336,2	0,112	0,027
A19	282,1	0,096	0,024
A20	308,6	0,101	0,028
A21	166,5	0,059	0,037
A22	313,9	0,105	0,029
A23	366,9	0,122	0,053
A24	258,1	0,084	0,047
A25	348,1	0,116	0,039
A26	315,5	0,106	0,034
A27	319,3	0,111	0,039
A28	319,2	0,107	0,042
Erro Experimental	±20,9	±0,006	±0,005

As propriedades texturais das amostras são claramente relacionadas com o grau de cristalinidade da estrutura, como é possível visualizar na Figura 26. Quanto maior a cristalinidade da estrutura maior é a área específica e maior é o volume de microporos, tal relação pode ser explicada pela estrutura altamente porosa da ZSM-5 e desta forma, quanto mais perfeita é a formação desta estrutura, maior é a área específica do material. Esta relação da cristalinidade com a área específica também foi observada em outros trabalhos encontrados na literatura (MOHAMED *et al.*, 2005; MACHADO *et al.*, 2005).

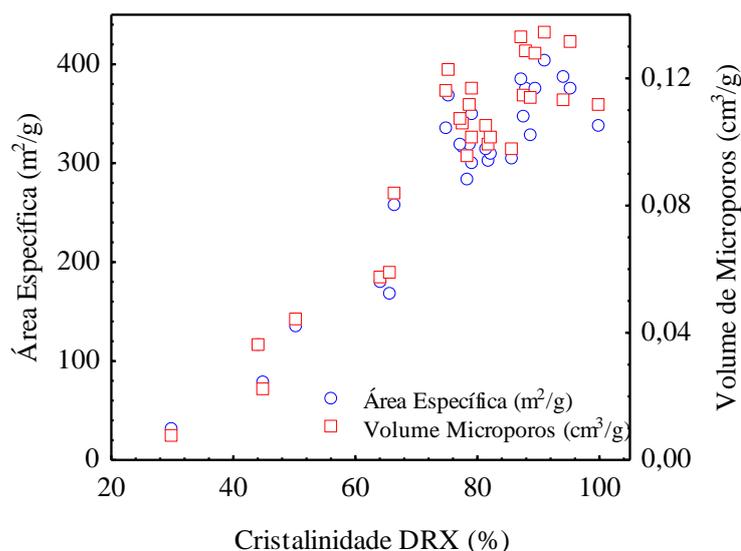


Figura 26 – Área específica e volume de microporos em função da cristalinidade obtida por DRX.

Os efeitos das variáveis de síntese estudadas nas propriedades texturais obtidas foram correlacionadas e ajustadas à Equação 15. Para a área específica os parâmetros obtidos pelo ajuste do modelo estão na Tabela 18. Assim como foi feito para a cristalinidade relativa, devido a diferenças das amostras causadas pelo tempo de cristalização, foram realizadas também as análises para área específica das amostras com 24 e 48 horas de cristalização separadamente. Todas as variáveis de sínteses exerceram influência significativa sobre a superfície específica, quando se analisa todo o conjunto das amostras. Observa-se ainda a influência combinada do tempo de cristalização com as demais variáveis, além dos efeitos quadráticos do tempo de cristalização, da quantidade de sementes e da quantidade de etanol. Pelo modelo obtido é possível afirmar que o tempo de cristalização apresenta grande

influência na área específica, o que se confirma por todas as amostras sintetizadas com 48 horas de cristalização apresentarem área específica superior a 300 m²/g. Com maiores tempos de cristalização, 48 horas, foram obtidas amostras com menor variabilidade de área específica, Figura 27. Verifica-se também que maiores quantidades de semente e de etanol na síntese levam a áreas específicas maiores. Quando discriminados em dois conjuntos de amostras com 24 e 48 horas de cristalização os modelos ajustados confirmam a influência da quantidade de etanol e de sementes, enquanto a SAR apresenta influência menos significativa, aparecendo em combinação com as demais variáveis. Entretanto, na Figura 27, é possível observar a influência da SAR na área específica, pois para tempos de cristalização superiores a 40 horas e razões sílica alumina maiores formam estruturas com menor área específica quando comparada com razões sílica alumina SAR menores, comportamento já relatado na literatura (NARAYANAN *et al.*, 1998). Assim, entende-se que maiores quantidades de alumínio na síntese levam a áreas específicas maiores para tempos maiores de cristalização.

Tabela 18 – Parâmetros dos modelos empíricos para a área específica BET.

	Todas as amostras		Amostras A1 a A8 (24 horas)		Amostras A9 a A16 (48 horas)	
	Parâmetro	Desvio Padrão	Parâmetro	Desvio Padrão	Parâmetro	Desvio Padrão
a₀	-1708	468	-	-	291,07	5,60
a₁	61,4	15	-	-	-	-
a₂	23,5	8,88	-	-	-	-
a₃	356	83,1	-	-	100,83	6,85
a₄	746	230	247	98,4	165,72	19,2
a₁₁	-0,36	0,11	-	-	-	-
a₁₂	-0,58	0,22	-	-	-	-
a₁₃	-5,66	1,84	-	-	-	-
a₁₄	-12,1	5,05	-	-	-	-
a₂₃	-	-	3,355	1,09	-2,34	0,18
a₂₄	-	-	-	-	-2,11	0,48
a₃₃	-31,2	12,2	-	-	-	-
a₃₄	-	-	-	-	-65,5	7,39
a₄₄	-202	95,2	-	-	-	-
F_{obj}	69592,1		62102		35,06	
R²	0,86		0,77		0,99	

Subíndices: 1-Tempo de Cristalização; 2- SAR; 3- %sementes; 4- Etanol/SiO₂.

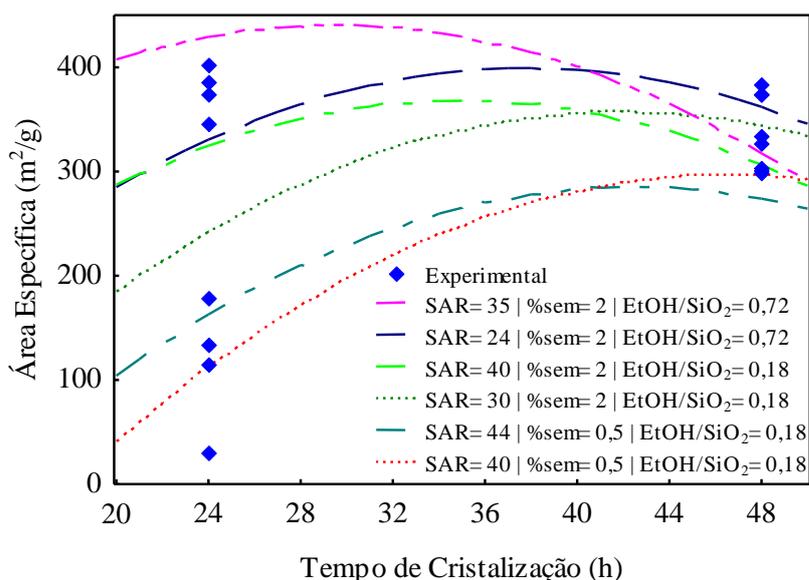


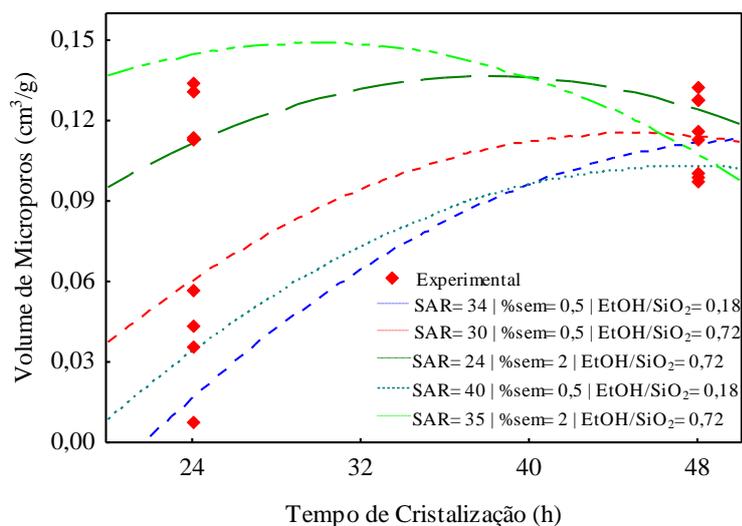
Figura 27 – Área específica das amostras de ZSM-5 em função do tempo de cristalização.

O modelo empírico foi ajustado também aos valores de volume de microporos das amostras. As mesmas variáveis de síntese influenciam tanto na área específica da estrutura, como na formação de microporos (Tabela 19). Como todas estas propriedades tem grande influência do grau de cristalização das amostras, foi também realizado o ajuste do modelo empírico para diferentes tempos de cristalização, 24 e 48 horas. Para as amostras com tempo de cristalização de 24 horas tanto a quantidade de sementes como de etanol são significativos, da mesma forma que para 48 horas, sendo que neste caso ainda se tem a influência da SAR. Como é possível observar nos pontos experimentais na Figura 28, com 48 horas de cristalização a síntese formou materiais com baixa variabilidade no volume de microporos quando comparado com as amostras com tempos de cristalização de 24 horas, demonstrando mais uma vez a forte influência desta variável na síntese da ZSM-5. Este comportamento, no qual se tem o aumento do volume de microporos com maiores tempo de cristalização também foi observado por Jiang e seus colaboradores (2014).

Tabela 19 – Parâmetros dos modelos empíricos para o volume de microporos.

	Todas as amostras		Amostras A1 a A8 (24 horas)		Amostras A9 a A16 (48 horas)	
	Parâmetro	Desvio Padrão	Parâmetro	Desvio Padrão	Parâmetro	Desvio Padrão
a₀	-0,6	0,147	-	-	0,10	0,005
a₁	0,02	0,005	-	-	-	-
a₂	0,01	0,003	-	-	-	-
a₃	0,12	0,026	0,033	0,012	0,04	0,005
a₄	0,28	0,072	0,086	0,033	0,04	0,009
a₁₁	-1.10^{-4}	3.10^{-5}	-	-	-	-
a₁₂	-2.10^{-4}	1.10^{-4}	-	-	-	-
a₁₃	-2.10^{-3}	0,001	-	-	-	-
a₁₄	-4.10^{-3}	0,002	-	-	-	-
a₂₃	-	-	-	-	-1.10^{-3}	-1.10^{-4}
a₂₄	-	-	-	-	-0,03	0,006
a₃₃	-0,01	0,004	-	-	-	-
a₄₄	-0,08	0,029	-	-	-	-
F_{obj}		0,01		0,01		4.10^{-5}
R²		0,89		0,77		0,98

Subíndices: 1-Tempo de Cristalização; 2- SAR; 3- %sementes; 4- Etanol/SiO₂.

**Figura 28** – Volume de microporos em função do tempo de cristalização.

Enquanto que para área específica e volume de microporos as quatro variáveis de síntese tiveram influência direta, para o volume de mesoporos o tempo de cristalização, a SAR e a quantidade de sementes são significativas (Tabela 20), isto é, a quantidade de etanol

não exerce influência linear sobre o volume de mesoporos. Além destes efeitos lineares, os efeitos combinados do tempo de cristalização com a quantidade de sementes e da SAR com a quantidade de etanol também são destacados, assim como o efeito quadrático da quantidade de etanol. Conforme Figura 29, a quantidade de sementes altera de forma significativa o volume de mesoporos em diferentes tempos de cristalização. Com quantidades maiores de sementes, 2% em relação à massa de SiO₂, o volume de mesoporos tende a diminuir com o aumento do tempo de cristalização. Este comportamento pode evidenciar a influência da quantidade de sementes na etapa de nucleação da cristalização, onde mais cristais são formados e conseqüentemente se tem menor volume nos mesoporos (YU *et al.*, 2013a; WU *et al.*, 2013). Como todas as demais variáveis, o volume de mesoporos também é influenciado pela cristalização. Portanto, foi realizada a análise desta propriedade para diferentes tempos de cristalização. Nestes casos, as variáveis de síntese mais importantes são a SAR e a quantidade de etanol. A influência da SAR no volume de mesoporos foi avaliada por Wu e colaboradores (2013) e, segundo eles, maiores razões sílica alumina reduzem o tamanho dos cristais de ZSM-5 e conseqüentemente mesoporos secundários são formados, ocasionando o aumento do volume de mesoporos.

Tabela 20 – Parâmetros dos modelos empíricos para o volume de mesoporos.

	Todas as amostras		Amostras A1 a A8 (24 horas)		Amostras A9 a A16 (48 horas)	
	Parâmetro	Desvio Padrão	Parâmetro	Desvio Padrão	Parâmetro	Desvio Padrão
a₁	7.10 ⁻⁴	2.10 ⁻⁴	-	-	-	-
a₂	7.10 ⁻⁴	2.10 ⁻⁴	1.10 ⁻³	2.10 ⁻⁴	1.10 ⁻³	1.10 ⁻⁴
a₃	2.10 ⁻²	6.10 ⁻³	-	-	-	-
a₄	-	-	9.10 ^{-2*}	6.10 ⁻²	7.10 ⁻²	1.10 ⁻²
a₁₃	-5.10 ⁻⁴	5.10 ⁻⁴	-	-	-	-
a₂₃	-	-	-	-	-1.10 ^{-4*}	1.10 ⁻⁴
a₂₄	-2.10 ⁻³	5.10 ⁻⁴	-3.10 ^{-3*}	2.10 ⁻³	-2.10 ⁻³	5.10 ⁻⁴
a₄₄	3.10 ⁻²	1.10 ⁻²	-	-	-	-
Fobj		2.10 ⁻³		9.10 ⁻⁴		1.10 ⁻⁴
R²		0,61		0,55		0,82

Subíndices: 1-Tempo de Cristalização; 2- SAR; 3- %sementes; 4- Etanol/SiO₂.

* Parâmetros não significativos.

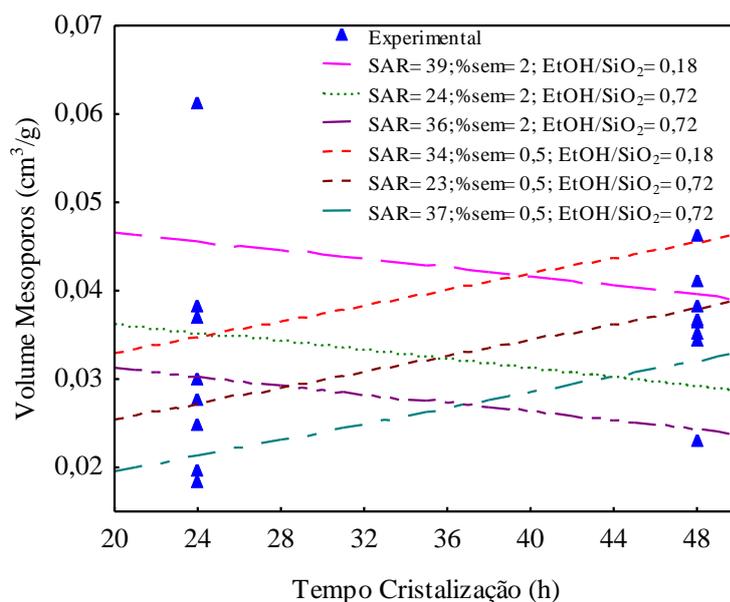


Figura 29 – Volume de mesoporos em função do tempo de cristalização.

4.5. Testes catalíticos

Os catalisadores zeolíticos sintetizados foram testados para a conversão de etanol em olefinas leves, principalmente eteno e propeno. Os testes foram realizados conforme planejamento experimental apresentado na Tabela 6 e todos resultaram em conversões totais de etanol, com elevado rendimento para éter nas reações a 200 e 250 °C e para eteno nas temperaturas igual e superiores a 250 °C. Este comportamento pode ser observado pelos resultados da reação R4 na Figura 30. Observa-se ainda que o rendimento a eteno reduz nas temperaturas onde o rendimento a propeno é mais significativo, ou seja, a 350, 400 e 450 °C, voltando a valores próximos a 100% quando a reação ocorre a 500 °C, comportamento já observado por Song e colaboradores (2013). Os demais produtos da reação apresentaram baixos rendimentos e são principalmente compostos de maior peso molecular, sendo eles olefinas, parafinas e aromáticos (RAMASAMY *et al.*, 2014a). Estes compostos foram determinados em um teste utilizando equipamento GC-MS e são apresentados no Apêndice C. No Apêndice E constam as conversões e os rendimentos a eteno, propeno e éter etílico de todos os testes catalíticos.

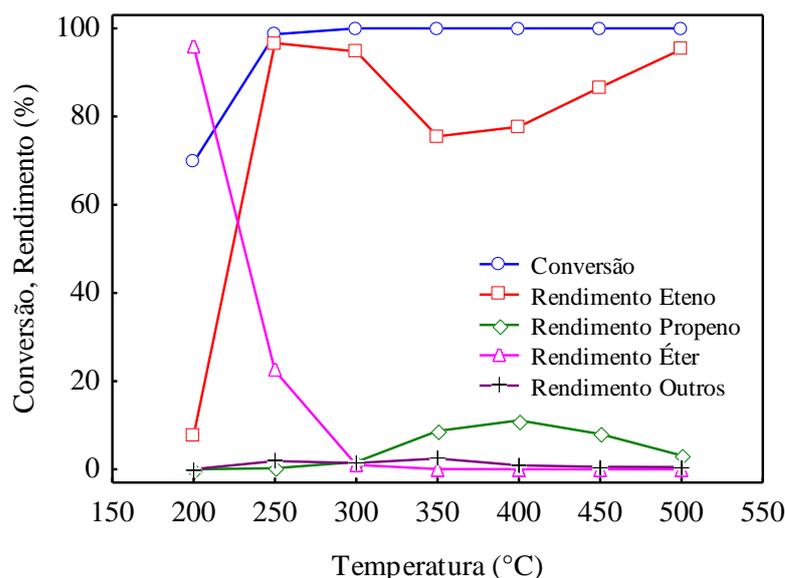


Figura 30 – Conversão e rendimento dos produtos da reação R4 em diferentes temperaturas.

O maior rendimento para propeno obtido nas 39 reações do planejamento experimental foi de 12,5% na temperatura de 450 °C da reação R37 na qual foi testado o catalisador A12, sendo para esta mesma reação o menor rendimento a eteno nesta temperatura, 75,7%. Este comportamento também foi observado nas demais reações, como na R10 realizada com o catalisador A7, e demonstra que a formação do propeno é subsequente à formação de eteno. Ou seja, assim como já relatado por outros autores (TAKAHASHI *et al.*, 2013; SONG *et al.*, 2013), o eteno é produto intermediário na formação de propeno a partir do etanol. Em contrapartida, os menores rendimentos de propeno foram nas reações R5 e R21, com os catalisadores A1 e A17 que apresentam estrutura zeolítica de baixa cristalinidade. Porém, apesar disto, estas reações apresentaram conversões totais de etanol e elevados rendimentos de eteno nas temperaturas mais elevadas. Estes resultados mostram a elevada atividade catalítica da ZSM-5 mesmo quando a estrutura cristalina não é bem formada. O comportamento das reações comentadas pode ser visualizado na Figura 31. Analisando esta Figura fica evidente a diferença de comportamento nos perfis de rendimento de eteno e propeno nas reações R37 e R10 comparada com as reações R5 e R21. Tal diferença pode ser devido à diferença de cristalinidade dos catalisadores utilizados nestas reações, pois para as reações R37 e R10 foram usados catalisadores de alta cristalinidade, enquanto que para as reações R5 e R21, catalisadores de baixa cristalinidade foram utilizados.

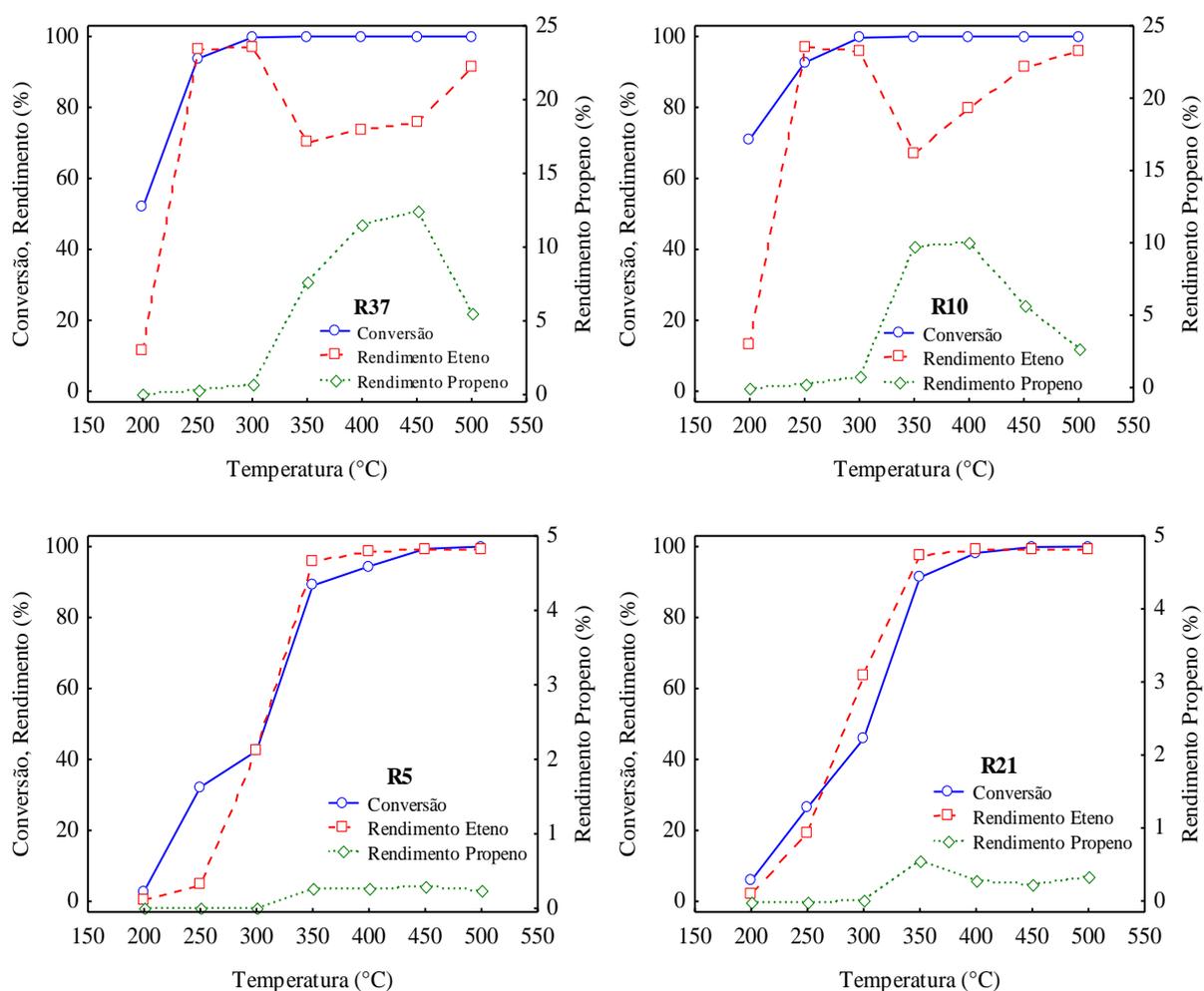


Figura 31 – Conversão e rendimentos de eteno e propeno em função da temperatura das reações R37, R10, R5 e R21 com os catalisadores A12, A7, A1 e A17, respectivamente.

Como a conversão de etanol foi total em quase todos os testes catalíticos, não foi possível correlacionar esta propriedade às variáveis de síntese nem às condições de reação. Os rendimentos de eteno e de propeno foram estudados se fazendo o ajuste do modelo empírico da Equação 15, com a finalidade de se obter um melhor entendimento das influências tanto das condições de síntese dos catalisadores como das condições da reação na obtenção destes produtos. Na Tabela 21 são apresentados os modelos para as temperaturas mais amenas estudadas e se observa que o rendimento de eteno nestas temperaturas é resultado da combinação complexa do conjunto das variáveis estudadas, sendo todas as variáveis significativas. Para as reações a 200 e 300°C a vazão de etanol se destaca, enquanto que em 250°C apenas as variáveis de síntese são significativas. Considerando os termos quadráticos,

todas as variáveis apresentam pontos de máximo ou mínimo rendimento a eteno, dependendo da temperatura praticada.

Tabela 21 – Parâmetros dos modelos empíricos do rendimento para eteno das reações a 200, 250 e 300°C.

	200 °C		250 °C		300 °C	
	Parâmetro	Desvio Padrão	Parâmetro	Desvio Padrão	Parâmetro	Desvio Padrão
a₀	-14,4*	8,32	-462	99,3	-	-
a₁	1,08	0,25	18,6	3,39	6,34	0,90
a₂	-	-	5,70	1,88	-	-
a₃	8,55	2,05	122	20,0	25,0	7,22
a₄	-	-	-	-	13,9	5,17
a₅	140	53,0	-	-	-372	121
a₆	-1023	300	-	-	-1933	604
a₁₁	-0,01*	0,00	-0,12	0,03	-0,05	0,01
a₂₂	-	-	-	-	0,04	0,01
a₃₃	-	-	-6,13	2,87	-	-
a₄₄	-	-	-42,7	20,2	-	-
a₅₅	-375	173	-1925	610	-	-
a₆₆	19651	4331	-44434	18603	-	-
a₁₂	-	-	-0,13	0,05	-0,06	0,02
a₁₃	-0,23	0,05	-2,48	0,42	-0,60	0,19
a₁₆	-9,64	3,98	-60,0	24,0	-	-
a₂₄	-	-	2,31	0,88	-	-
a₅₆	-	-	23959	5956	12854	3934
F_{obj}	159		6121		2166	
R²	0,88		0,90		0,75	

Subíndices: 1-Tempo de Cristalização; 2- SAR; 3- %sementes; 4- Etanol/SiO₂.

* Parâmetros não significativos.

Quando avaliado o rendimento de eteno nas temperaturas mais elevadas (Tabela 22), nem todas as variáveis estudadas influenciam diretamente, como é o caso da quantidade de etanol adicionada na síntese e da massa de catalisador utilizada na reação. Nas temperaturas onde se obtém os máximos rendimentos à propeno, que levam aos menores rendimentos de eteno, 350 e 400°C, se observa que as variáveis de síntese, tempo de cristalização, SAR e quantidade de sementes, apresentam parâmetros negativos, sendo responsáveis de forma

direta pela redução do rendimento de eteno. Além destes, o parâmetro a_{56} indica que a variação combinada das duas condições de reação também influencia da mesma forma, sendo as duas variáveis responsáveis pelo tempo de contato dos reagentes com o leito de catalisador. Este tempo de contato tem grande efeito sobre a distribuição dos produtos, quanto menor ele é mais favorecida é a formação de eteno (COSTA; SILVA, 2013). Pode se perceber ainda que nas temperaturas de 450 e 500°C os modelos obtidos são mais simples e com ajustes piores, com valores de R^2 menores, em relação aos demais, além de apresentarem apenas 4 parâmetros significativos. Isto pode ser explicado pelas possíveis mudanças nas características dos catalisadores após as reações nas temperaturas inferiores, como desativação de sítios e formação de coque, que impedem as reações subsequentes à reação de desidratação do etanol, sendo assim o eteno o principal produto obtido.

Tabela 22 – Parâmetros dos modelos empíricos do rendimento à eteno das reações de 350 a 500°C.

	350 °C		400 °C		450 °C		500 °C	
	Parâmetro	Desvio Padrão						
a₀	219	33,0	191	29,5	108	8,16	107	6,72
a₁	-4,37	1,12	-3,50	1,00	-1,29	0,54	-0,49	0,23
a₂	-1,90	0,64	-1,74	0,60	-	-	-0,28	0,14
a₃	-20,8	6,03	-15,4	5,39	-	-	-	-
a₆	503	106	589	139	937	294	368	160
a₁₁	0,03	0,01	0,02	0,01	0,01*	0,01	0,00*	0,00
a₄₄	17,5	7,63	-	-	-	-	-	-
a₆₆	-	-	-	-	-	-	-3969*	2607
a₁₂	0,04	0,02	0,04	0,01	0,01*	0,01	0,01*	0,00
a₁₃	0,53	0,16	0,38	0,14	-	-	-	-
a₂₄	-0,84	0,33	-	-	-	-	-	-
a₂₆	-	-	-	-	-19,4	8,71	-	-
a₅₆	-1,93	0,68	-1597	648	-925*	496	-294*	162
F_{obj}	1013		958		608		62,1	
R²	0,83		0,74		0,62		0,66	

Subíndices: 1-Tempo de Cristalização; 2- SAR; 3- %sementes; 4- Etanol/SiO₂.

* Parâmetros não significativos.

Os rendimentos de propeno nas reações a 250, 300 e 350°C foram ajustados ao modelo empírico e os parâmetros estimados são apresentados na Tabela 23. Como não foi verificada formação de propeno na temperatura de 200°C os dados de rendimento a propeno nesta temperatura não foram analisados. A 250°C a formação de propeno é influenciada significativamente pelas condições de síntese do catalisador, exceto pela quantidade de etanol adicionada, e pela combinação das condições da reação, enquanto que, nas demais temperaturas acréscimos na vazão de etanol alimentada acarretam na redução da produção de propeno. Segundo Takahashi e colaboradores (2013), a produção de propeno é favorecida por maiores tempos de contato com o catalisador durante a reação, o que é proporcionado por menores vazões de etanol.

Tabela 23 – Parâmetros dos modelos empíricos do rendimento à propeno das reações a 250, 300 e 350°C.

	250 °C		300 °C		350 °C	
	Parâmetro	Desvio Padrão	Parâmetro	Desvio Padrão	Parâmetro	Desvio Padrão
a₀	-1,48	0,41	-1,75*	0,87	-41,7	9,10
a₁	0,05	0,01	0,14	0,03	1,54	0,31
a₂	0,04	0,02	-	-	0,70	0,18
a₃	0,23	0,05	0,66	0,20	6,81	1,66
a₆	-	-	-80,5	25,6	-188	29,3
a₁₁	-0,0002	0,0001	-0,0008	0,0003	-0,01	0,00
a₂₂	-0,0004	0,0002	0,0008	0,0003	-	-
a₄₄	-	-	-0,58	0,25	-6,60	2,11
a₅₅	-2,98*	1,58	-	-	-	-
a₆₆	-	-	1351	370	-	-
a₁₂	-0,0003*	0,0002	-0,0008*	0,0004	-0,02	0,00
a₁₃	-0,01	0,00	-0,02	0,01	-0,17	0,04
a₁₆	-0,34	0,06	-0,71	0,34	-	-
a₂₄	-	-	0,03	0,01	0,31	0,09
a₂₅	-	-	-	-	0,51	0,19
a₅₆	46,8	15,1	-	-	-	-
F_{obj}	0,07		1,07		77,1	
R²	0,89		0,89		0,88	

Subíndices: 1-Tempo de Cristalização; 2- SAR; 3- %sementes; 4- Etanol/SiO₂.

* Parâmetros não significativos.

Este comportamento pode ser melhor visualizado na Figura 32, sendo esta redução do rendimento com o aumento da vazão de etanol independente do catalisador e da quantidade utilizada deste. Entretanto, o rendimento a propeno varia significativamente ao se variar o catalisador empregado, mesmo mantendo-se as condições de reação, massa de catalisador e vazão de etanol, constantes. Assim, é possível afirmar que para a otimização da produção de propeno, além das condições da reação, o estudo da síntese da ZSM-5 é fundamental.

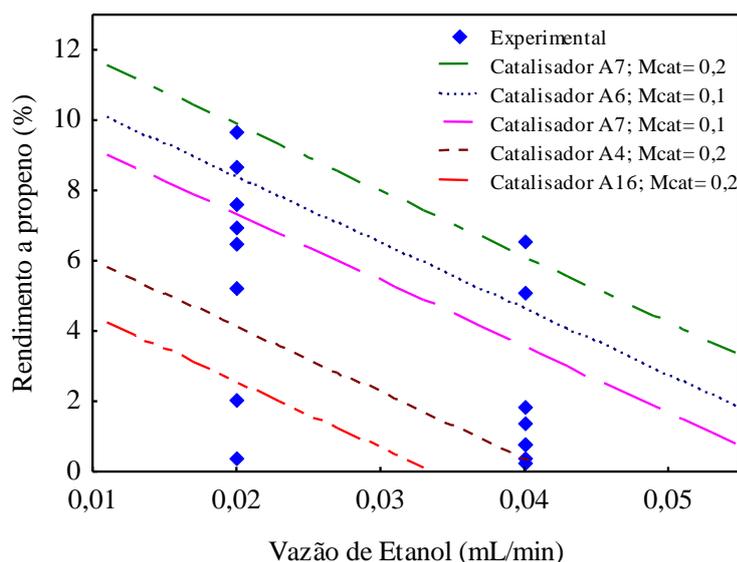


Figura 32 – Rendimentos para propeno em função da vazão de etanol para reação a 350°C.

Da mesma forma que nas temperaturas mais amenas, o aumento da vazão de etanol reduz o rendimento de eteno também nas reações a 400, 450 e 500°C, assim como as variáveis de síntese que seguem tendo importância (Tabela 24). Mais especificamente nas duas temperaturas onde o rendimento de propeno é máximo, 350 e 400°C, se confirma a influência do tempo de cristalização, da SAR e da quantidade de sementes verificado nos modelos de rendimento de eteno. A influência do aumento da SAR, acarretando aumento no rendimento para propeno e redução de eteno, se deve à redução dos sítios ácidos com SAR maiores (EPELDE *et al.*, 2014b; SONG *et al.*, 2009). Na Figura 33, é possível observar curvas com diferentes comportamentos e rendimentos à propeno em função de alterações nas condições de síntese, com destaque para o tempo de cristalização. Pode ser observada ainda a mesma tendência da Figura 32, na qual maiores vazões de etanol reduzem os rendimentos a propeno.

Tabela 24 – Parâmetros do modelo empírico do rendimento de propeno das reações a 400, 450 e 500°C.

	400 °C		450 °C		500 °C	
	Parâmetro	Desvio Padrão	Parâmetro	Desvio Padrão	Parâmetro	Desvio Padrão
a₀	-61,7	13,9	-27,6*	14,2	-14,4	5,22
a₁	2,36	0,48	1,33	0,43	0,53	0,17
a₂	1,26	0,29	0,38*	0,31	0,29	0,10
a₃	8,58	2,32	5,03	2,25	1,63*	0,90
a₄	10,33	4,54	6,25*	4,41	3,12*	1,76
a₆	-571	152	-498	190	-94,4	22,8
a₁₁	-0,02	0,004	-0,01	0,00	0,00	0,00
a₄₄	-7,85	3,39	-4,75*	3,30	-2,18*	1,32
a₅₅	-192*	99,0	-	-	-	-
a₁₂	-0,03	0,01	-0,01	0,01	-0,01	0,00
a₁₃	-0,21	0,06	-0,12	0,06	-0,04*	0,02
a₂₆	-	-	9,29*	5,90	-	-
a₅₆	2535	975	564	266	216*	106
F_{obj}	150		146		24	
R²	0,83		0,73		0,73	

Subíndices: 1-Tempo de Cristalização; 2- SAR; 3- %sementes; 4- Etanol/SiO₂.

* Parâmetros não significativos.

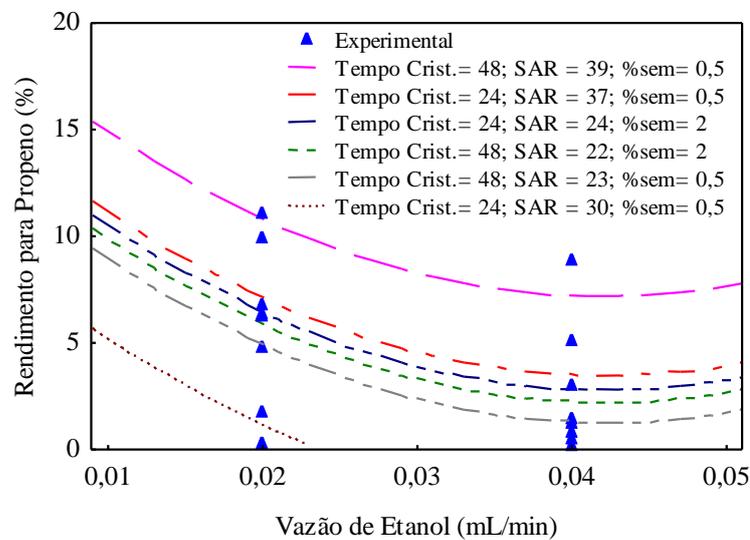


Figura 33 – Rendimentos para propeno em função da vazão de etanol a 400°C.

Com o objetivo de se esclarecer a redução da produção de propeno nas temperaturas acima de 400°C, mesmo com a atividade dos catalisadores se mantendo constante pela conversão total de etanol, foram realizados testes nos quais o catalisador era testado primeiramente a 500°C e sendo a temperatura posteriormente reduzida a 450, 400 e 350°C. Observou-se também intensa formação de coque ao final das reações, indicando possível desativação. Os catalisadores A13 e A16 foram testados nas condições de reação R4' e R12' similares às condições R4 e R12, mas partindo da temperatura mais elevada. Os rendimentos a eteno e a propeno obtidos diferem consideravelmente dos obtidos nas condições originais, R4 e R12, com aumento da temperatura de reação. (Tabela 25). Nas quatro condições reacionais comparadas, R4 e R4' e R12 e R12', a conversão de etanol foi de 100%, enquanto que o rendimento de eteno foi menor e o rendimento a propeno maior nos testes com temperatura decrescentes, R4' e R12'. O rendimento a eteno foi de até 62% menor, como é o caso da reação com o catalisador A16 a 500°C, que no teste com a temperatura crescente, R12, foi de 97,4% e no teste com a temperatura decrescente, R12', foi de 36,4%. Com a redução da produção de eteno na reação, a produção de propeno foi maximizada, com rendimentos superiores a 20% nas reações a 450 e 500°C.

Tabela 25 - Rendimentos de eteno e propeno nos testes com temperatura crescente e decrescente com os catalisadores A13 e A16.

Catalisador	Temperatura (°C)	Rendimento Eteno (%)		Rendimento Propeno (%)	
		R4	R4'	R4	R4'
A13	350	75,5	73,4	8,7	8,2
	400	77,7	46,6	11,1	17,5
	450	86,6	36,6	8,0	20,5
	500	95,3	43,3	3,1	23,9
A16		R12	R12'	R12	R12'
	350	76,9	62,5	7,6	14,2
	400	90,4	49,2	4,8	23,5
	450	96,0	33,8	2,4	26,3
	500	97,4	36,4	1,7	27,0

Nas reações com o catalisador A13, R4 e R4', se observa que a 350°C os rendimentos são praticamente iguais nos dois testes, tanto para eteno como para propeno. Tal resultado evidencia que a formação de coque e a desativação dos sítios nos quais ocorre a formação do

propeno são maiores em condições de temperatura intermediária. Assim, quando as reações eram realizadas aumentando a temperatura de 200 até 500°C a produção de propeno reduzia nas temperaturas acima de 400°C em função da desativação do catalisador para a formação deste produto. Além disso, segundo Madeira (2012), a desativação por formação de coque ocorre primeiro nos sítios de Brønsted fortes, que são responsáveis pelas reações de oligomerização que formam as olefinas como o propeno, em detrimento aos sítios fracos, onde ocorre a desidratação do etanol.

4.5.1. Testes de Estabilidade

Foram realizados testes de longa duração para verificar a estabilidade dos catalisadores zeolíticos sintetizados. Em ambos a amostra A26 foi utilizada, reproduzindo a condição central do planejamento, considerada representativa das demais condições de reação, nas temperaturas de 350 e 500 °C. No teste a 350°C, a reação foi acompanhada durante mais de 40 horas, Figura 34. Ao longo deste teste, a conversão de etanol se manteve próxima a 100% nas primeiras 20 horas do ensaio, após este tempo a conversão apresentou redução com valores flutuando sempre acima de 85%. Quanto aos rendimentos, tem-se que a produção de eteno foi praticamente constante e em torno de 98%, indicando a boa estabilidade do catalisador para a conversão de etanol em eteno. Para propeno, entretanto, o rendimento foi consideravelmente reduzido ao longo da reação, em mais de 50% nas duas primeiras horas de reação, confirmando que nesta temperatura a estabilidade do catalisador para formação de propeno é significativamente afetada pela formação de coque. O envenenamento e a desativação por formação de coque que leva a redução da produção de propeno sem alterar a produção de eteno também foram verificados por Ramasamy e seus colaboradores (2014a). Segundo eles, isto ocorre em função da reação de desidratação e as reações secundárias, como a de formação de propeno, ocorrem em sítios ativos diferentes ou com diferentes forças ácidas.

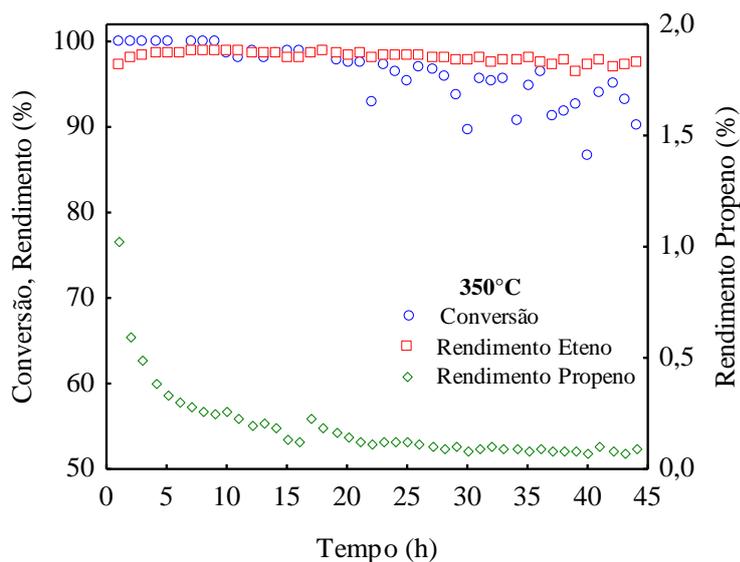


Figura 34 – Teste de longa duração a 350°C (Catalisador A26, massa = 0,15 g e vazão de etanol = 0,03 mL/min).

Outro teste de longa duração foi realizado a 500°C para avaliar o comportamento catalítico e a desativação da ZSM-5 na temperatura mais elevada. Nesta temperatura a reação foi acompanhada por 7 horas e durante todo este período a conversão de etanol foi de 100%, Figura 35. Porém o rendimento para eteno ficou próximo a 100% apenas quando se observou a redução do rendimento para propeno. Os rendimentos iniciais de propeno ficaram acima de 20% e a redução deste foi de 50% após 3 horas de reação, demonstrando uma estabilidade ligeiramente superior nesta temperatura que a 350°C. Porém a formação de propeno reduz-se para rendimentos inferiores a 1% em 6 horas de reação.

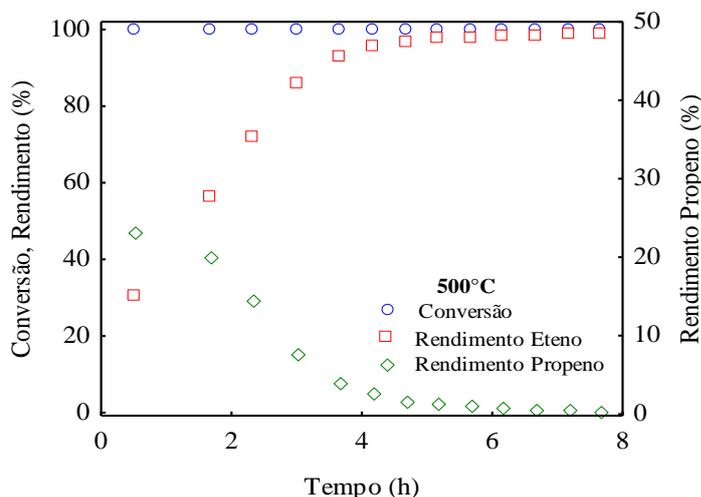


Figura 35 – Teste de longa duração a 500°C (Catalisador A26, massa = 0,15 g e vazão de etanol = 0,03 mL/min).

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram sintetizadas zeólitas do tipo ZSM-5 utilizando metodologia de síntese hidrotérmica com matérias-primas de fontes alternativas, sendo o caulim como fonte de alumínio e silício e a sílica extraída das cinzas da casca de arroz como fonte adicional de silício. Além da substituição das fontes de sílica e alumina, os direcionadores de estrutura orgânicos nitrogenados também foram substituídos por sementes e etanol. O emprego de diferentes quantidades de sementes e do codirecionador etanol foi avaliado juntamente com o tempo de cristalização e a razão sílica/alumina através de um planejamento experimental fatorial completo a dois níveis. As características dos materiais zeolíticos consideradas na avaliação foram a cristalinidade relativa, o diâmetro médio dos cristalitos, a composição química, a área específica e o volume de micro e mesoporos.

A ZSM-5 sintetizada pelo método hidrotérmico com caulim e sílica fumê e tendo como direcionador de estrutura a n-butilamina pode ser satisfatoriamente empregada como semente para a síntese das demais amostras. Entretanto, para a formação da estrutura com melhores cristalinidades em reduzidos tempos de cristalização, o uso do etanol como codirecionador foi necessário. Desta forma, todas as amostras sintetizadas apresentaram os picos de difração de Raios-X e as bandas de absorção na região do Infravermelho característicos da ZSM-5, sendo algumas com cristalinidade baixa, principalmente quando o tempo de cristalização era igual ou inferior a 24 horas, demonstrando que a estrutura ainda estava se formando. Além do tempo de cristalização, as demais variáveis estudadas também se mostraram significativas, com destaque para a quantidade de etanol, que está diretamente relacionada a obtenção de elevadas cristalinidades. A formação incompleta da estrutura cristalina impossibilitou a avaliação do diâmetro médio de cristalitos das amostras com tempos menores de cristalização, entretanto, pelas demais amostras conclui-se que a quantidade de sementes é a variável que mais influencia nesta característica da zeólita.

As composições químicas das amostras obtidas também evidenciaram a importância do tempo de cristalização na determinação da razão sílica/alumina real. Com tempos de cristalização menores as demais variáveis de síntese, como a quantidade de sementes e de etanol, influenciaram de forma significativa na composição da ZSM-5, enquanto que com tempos maiores apenas a SAR nominal foi determinante.

As amostras de ZSM-5 obtidas sem a presença de direcionadores nitrogenados apresentaram isotermas de adsorção características de material microporoso, com valores de área específica elevados, grande parte superiores a 300 m²/g, e de volume de microporos

consistentes com os relatados por outros autores para a ZSM-5. As análises feitas demonstraram claramente a influência de todas as variáveis de síntese estudadas nas características texturais das amostras. Além disso, quanto maior a cristalinidade da amostra maior é a área específica e o volume de microporos da mesma, pois estas propriedades estão relacionadas com a cristalização da zeólitas.

Todas as amostras de ZSM-5 testadas na reação de produção de olefinas leves a partir de etanol apresentaram elevada atividade catalítica, obtendo-se conversões de 100% na maioria das condições experimentais. O principal produto de reação foi o eteno, sendo formado inclusive em amostra com baixa cristalinidade e presença de material amorfo. Além do eteno, éter dietílico era produzido em grandes proporções a baixas temperaturas. Propeno era obtido em temperaturas superiores a 350°C, com rendimento máximo de 27% a 500 °C. Como a quantidade formada de eteno diminui quando a quantidade de propeno aumenta, pode-se concluir que a formação de propeno a partir de etanol é subsequente a formação de eteno.

Nos testes em a atividade era avaliada com o aumento da temperatura, a formação de propeno era máxima em 350 ou 400°C, sendo reduzida nas temperaturas superiores. Nos testes realizados com redução de temperatura, observou-se conversões de 100%, mas maiores rendimentos a propeno que nos testes realizados com aumento de temperatura. Logo, a formação de coque nas temperaturas intermediárias (350 e 400°C) desativa os sítios catalíticos em que ocorrem as reações de formação de propeno. Observou-se nos testes de longa duração a 350 e 500°C que o rendimento a propeno decresce ao longo do tempo de reação, atingindo valores praticamente zero em períodos de reação maiores que 20 horas devido à deposição de coque, enquanto que a conversão de etanol e a formação de eteno se mantêm praticamente constantes durante longos períodos de reação.

Portanto, a síntese da zeólita do tipo ZSM-5 na ausência de direcionador de estrutura nitrogenado foi possível com o emprego de sementes e etanol. Além disso, as condições de síntese demonstraram grande importância na obtenção deste material zeolítico, influenciando profundamente nas características finais, tais como cristalinidade e área específica. Observou-se ainda que o desempenho catalítico da ZSM-5 para a conversão de etanol em olefinas leves, principalmente eteno e propeno, pode ser otimizado com ajustes tanto das condições de síntese como das condições de reação.

REFERÊNCIAS

- ABRISHAMKAR, M.; IZADI, A. Nano-ZSM-5 zeolite: Synthesis and application to electrocatalytic oxidation of ethanol. **Microporous and Mesoporous Materials**, Irã, v. 180, p. 56–60, 2013.
- ACORSI, M. M. et al. Estudo da Síntese da Zeólita P empregando diferentes tipos de Caulins. 31^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, 2008.
- AK Röhr, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Freiburg, Alemanha. **Zeolithe**. Disponível em: <http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/silicate_8_9.html>. Acesso em 16 dez. 2014.
- ALTHOFF, R. et al. Controlling the spatial distribution of aluminum in ZSM-5 crystals. **Microporous Materials**, Alemanha, v. 1, p. 207-218, 1993.
- BAERLOCHER, C.; MCCUSKER, L. B.; OLSON, D. H. Atlas of Zeolite Framework Types. Elsevier, 6 ed., 2007.
- BASTOS, D. B.; COSTA, L. M. Déficit comercial, exportações e perspectivas da indústria química brasileira. **BNDES Setorial**, v. 33, p 163-206, 2011.
- BELLOLI, R. **Polietileno verde do Etanol da Cana-de-açúcar Brasileira**: Biopolímero de classe mundial. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
- BNDES; CGEE. Bioetanol de cana-de-açúcar Energia para o desenvolvimento sustentável. 1 ed. Rio de Janeiro: BNDES, 2008.
- BRASKEM. Relatório Anual e de Sustentabilidade 2010. Disponível em: <<http://www3.braskem.com.br/upload/rao/2010/pt/pdf/Braskem-RAS2010-Completo.pdf>>. Acesso em: 11 dez. 2014a.
- BRASKEM. O setor petroquímico. Disponível em: <<http://www.braskem-ri.com.br/show.aspx?idCanal=YlvXIS7BgoLxL7WvVwvP5A==>>. Acesso em 11 dez. 2014b.
- BRASKEM. Inovação: Polipropileno Verde. Disponível em: <www3.braskem.com.br_upload_rao_2010_pt_pdf_polipropileno-verde>. Acesso em 11 dez. 2014c.
- CALSAVARA, V. et al. Estudo da metodologia de síntese de zeólitas ZSM-5. **Acta Scientiarum**, Maringá, v. 22, p. 1179-1184, 2000.
- CHAUHAN, N. L. et al. Synthesis of small-sized ZSM-5 zeolites employing mixed structure directing agents. **Materials Letters**, Índia, v. 74, p. 115–117, 2012.
- CHENG, Y. et al. Synthesis research of nanosized ZSM-5 zeolites in the absence of organic template. **Journal of Materials Processing Technology**, China, v. 206, p. 445–452, 2008.

CHESTER, A. W.; DEROUANE, E. G. Zeolite Characterization and Catalysis. Springer, 2009.

COSTA, E. et al. Synthesis of ZSM-5 Zeolites in the $C_2H_5OH-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ System. *Journal of Catalysis*, Espanha, v. 107, p. 317-324, 1987.

COSTA, R. S.; SILVA, M. A. P. Síntese de propeno a partir do etanol utilizando HZSM-5 modificada com fósforo. **Anais do 17º Congresso Brasileiro de Catálise**, Gramado, 2013.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. C. Polietileno: principais Tipos, Propriedades e Aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Rio de Janeiro, v. 13, n. 1, p. 1-13, 2003.

DELLA, V. P.; KÜHN, I.; HOTZA, D. Reciclagem de Resíduos Agro-Industriais: Cinza de Casca de Arroz como Fonte Alternativa de Sílica. **Cerâmica Industrial**, Florianópolis, v. 10, p. 22-25, 2005.

DEY, K. P.; GHOSH, S.; NASKAR, M. K. Organic template-free synthesis of ZSM-5 zeolite particles using rice husk ash as silica source. **Ceramics International**, India, v. 39, p. 2153–2157, 2013.

DIETZ, W. A. Response Factors for Gas Chromatographic Analyses. **Journal of Gas Chromatography**, EUA, v. 5, n. 2, p. 68, 1967.

DINIZ, J. **Conversão térmica de casca de arroz à baixa temperatura**: produção de bioóleo e resíduo sílico-carbonoso adsorvente. 2005. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2005.

DUAN, C. et al. Comparative studies of ethanol to propylene over HZSM-5/SAPO-34 catalysts prepared by hydrothermal synthesis and physical mixture. **Fuel Processing Technology**, China, v. 108, p. 31–40, 2013.

EPELDE, E. et al. Differences among the deactivation pathway of HZSM-5 zeolite and SAPO-34 in the transformation of ethylene or 1-butene to propylene. **Microporous and Mesoporous Materials**, Espanha, v. 195, p. 284–293, 2014a.

EPELDE, E. et al. Modifications in the HZSM-5 zeolite for the selective transformation of ethylene into propylene. **Applied Catalysis A: General**, Espanha, v. 4795, p. 17–25, 2014b.

FENG, H.; LI, C.; SHAN, H. In-situ synthesis and catalytic activity of ZSM-5 zeolite. **Applied Clay Science**, China, v. 42, p. 439–445, 2009.

FOUAD, O. A. et al. A. Effect of template type and template/silica mole ratio on the crystallinity of synthesized nanosized ZSM-5. **Catalysis Today**, Egito, v. 116, p. 82–87, 2006.

FURUMOTO, Y. et al. Conversion of ethanol to propylene over HZSM-5(Ga) co-modified with lanthanum and phosphorous. **Applied Catalysis A: General**, Japão, v. 417–418, p. 137–144, 2012.

GAYUBO, A. G. et al. Deactivation Kinetics of a HZSM-5 Zeolite Catalyst Treated with Alkali for the Transformation of Bio-Ethanol into Hydrocarbons. **AIChE Journal**, Espanha, v. 58, n. 2, 2012.

GAYUBO, A. G. et al. Kinetic Model for the Transformation of Bioethanol into Olefins over a HZSM-5 Zeolite Treated with Alkali. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Espanha, v. 49, p. 10836–10844, 2010.

GÖHLICH, M.; RESCHETIŁOWSKI, W.; PAASCH, S. Spectroscopic study of phosphorus modified H-ZSM-5. **Microporous and Mesoporous Materials**, Alemanha, v. 142, p. 178–183, 2011.

GOTO, D. et al. Conversion of ethanol to propylene over HZSM-5 type zeolites containing alkaline earth metals. **Applied Catalysis A: General**, Japão, v. 383, p. 89–95, 2010.

GRANBIO. Bioflex I. Disponível em: <<http://www.granbio.com.br/conteudos/biocombustiveis/>>. Acesso em: 04 fev. 2015.

GUPTA, P; PAUL, S. Solid acids: Green alternatives for acid catalysis. **Catalysis Today**, India, v. 236, p. 153-170, 2014.

HILDEBRANDO, E. A. et al. R. Síntese de zeólita do tipo faujasita a partir de um rejeito de caulim. **Cerâmica**, São Paulo, n. 58, p. 453-458, 2012.

INOUE, K. et al. Synergistic Effects of Lanthanum and Magnesium Additive to H-ZSM-5 for Ethanol Conversion to Propylene. **Journal of the Japan Petroleum Institute**, Japão, v. 54, p. 390-394, 2011.

INOUE, K. et al. Metal modification effects on ethanol conversion to propylene by H-ZSM-5 with Si/Al₂ ratio of 150. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, Japão, v. 101, p. 477–489, 2010.

IWAMOTO, M. Selective catalytic conversion of bio-ethanol to propene: A review of catalysts and reaction pathways. **Catalysis Today**, Japão, ARTICLE IN PRESS, 2014.

IZA. Associação Internacional de Zeólitas: Comissão de Síntese. Disponível em: <<http://www.iza-online.org/synthesis/default.htm>>. Acesso em: 06 fev. 2015.

JIANG, J. et al. Synthesis and characterization of high siliceous ZSM-5 zeolite from acid-treated palygorskite. **Powder Technology**, China, v. 251, p. 9–14, 2014.

JUN, J. W. et al. Synthesis of ZSM-5 zeolites using hexamethylene imine as a template: Effect of microwave aging. **Catalysis Today**, v. 232, p. 108–113, 2014.

KALITA, B.; TALUKDAR, A. K. An efficient synthesis of nanocrystalline MFI zeolite using different silica sources: A green approach. **Materials Research Bulletin**, India, v. 44, p. 254–258, 2009.

KANG, N. Y. et al. The effect of Na₂SO₄ salt on the synthesis of ZSM-5 by template free crystallization method. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 118, p. 361–372, 2009.

KARIMI, R. et al. Studies of the effect of synthesis parameters on ZSM-5 nanocrystalline material during template-hydrothermal synthesis in the presence of chelating agent. **Powder Technology**, Irã, v. 229, p. 229–236, 2012.

KORDATOS, K. et al. Utilization of amorphous rice husk ash for the synthesis of ZSM-5 zeolite under low temperature. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, Japão, v. 15, p. 571–580, 2013.

KULKARNI, S. B. et al. Studies in the synthesis of ZSM-5 zeolites. *Zeolites*, India, v. 2, p. 312-317, 1982.

LIU, C. et al. The significant effects of the alkali-metal cations on ZSM-5 zeolite synthesis: From mechanism to morphology. **Microporous and Mesoporous Materials**, China, v. 183, p. 30–36, 2014.

LU, J.; LIU, Y. Effects of P content in a P/HZSM-5 catalyst on the conversion of ethanol to hydrocarbons. **Journal of Natural Gas Chemistry**, China, v. 20, p.162–166, 2011.

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

LUZ, A. B.; DAMASCENO, E. C. **Caulim: um mineral industrial importante**. Série Tecnologia Mineral, n. 65, Rio de Janeiro: CETEM/CNPQ, 1993.

MA, Y. et al. Synthesis, characterization and catalytic activity of a novel mesoporous ZSM-5 zeolite. **Materials Research Bulletin**, China, v. 48, p. 1881–1884, 2013.

MCCUSKER, L. B.; BAERLOCHER, C. *Zeolite Structures. Introduction to Zeolite Science and Practice*, Suíça. Chapter 2. Ed. 3, 2007.

MADEIRA, F. F. et al. Ethanol transformation into hydrocarbons on ZSM-5 zeolites: Influence of Si/Al ratio on catalytic performances and deactivation rate. Study of the radical species role. **Applied Catalysis A: General**, França, v. 443–444, p. 171–180, 2012.

MAJANO, G. et al. Seed-Induced Crystallization of Nanosized Na-ZSM-5 Crystals. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, p. 7084–7091, 2009.

MELO, C. R.; RIELLA, H. G. Síntese de zeólita tipo NaA a partir de caulim para obtenção de zeólita 5A através de troca iônica. **Cerâmica**, Florianópolis, n. 56, p. 340-346, 2010.

MENDONÇA, T. R. D. et al. Síntese e caracterização da zeólita ZSM-5 com adição de sementes, utilizando diferentes fontes de sílica. **Anais do 17º Congresso Brasileiro de Catálise**, Gramado, 2013.

MENG, T. et al. The effect of crystal sizes of HZSM-5 zeolites in ethanol conversion to propylene. **Catalysis Communications**, China, v. 21, p. 52–57, 2012.

MIGNONI, M. L.; DETONI, C.; PERGHER, S. B. C. Estudo da síntese da zeólita ZSM-5 a partir de argilas naturais. **Química Nova**, Erechim, v. 30, n. 1, p. 45-48, 2007.

- MILANEZ, A. Y. et al. O déficit de produção de etanol no Brasil entre 2012 e 2015: determinantes, consequências e sugestões de política. **BNDES Setorial**, v. 35, p. 277 – 302, 2012.
- MILANEZ, A. Y. et al. Logística para o etanol: situação atual e desafios futuros. **BNDES Setorial**, v. 31, p. 49-98, 2010.
- MINTOVA, S. et al. Crystallization kinetics of zeolite ZSM-5. **Zeolites**, v. 12, 1992.
- MOHAMED, M. M.; ZIDAN, F. I.; THABET, M. Synthesis of ZSM-5 zeolite from rice husk ash: Characterization and implications for photocatalytic degradation catalysts. **Microporous and Mesoporous Materials**, Egito, v. 108, p. 193–203, 2008.
- MOHAMED, R. M. et al. Effect of the silica sources on the crystallinity of nanosized ZSM-5 zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, Egito, v. 79, p. 7–12, 2005.
- MORAES, E. P.; MACHADO, N. R. C. F.; PERGHER, S. B. C. Síntese da zeólita a partir de um caulim brasileiro termicamente ativado. **Acta Scientiarum Technology**, Maringá, v. 25, n. 1, p. 63-69, 2003.
- MOREIRA, F. S. A Integração Refino Petroquímica Como Alternativa Para Atendimento do Crescente Mercado de Petroquímicos. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.
- MOREIRA, F. S.; SEIDL, P. R.; GUIMARÃES, M. J. O. C. O Papel da Inovação Tecnológica a Integração Refino Petroquímica no Brasil. 4º PDPETRO, Campinas, 2007.
- MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Química Nova**, Rio de Janeiro, v. 32, n. 2, p. 538-542, 2009.
- MOSTAFA, M. M. M. et al. Synthesis and characterization of partially crystalline nanosized ZSM-5 zeolites. **Ceramics International**, Arábia Saudita, v. 39, p. 683–689, 2013.
- NARAYANAN, S. et al. A comparative and multitechnical approach to the acid character of templated and non-templated ZSM-5 zeolites. **Applied Catalysis A: General**, India, v. 168, p. 373-384, 1998.
- NASKAR, M. K.; KUNDU, D.; CHATTERJEE, M. Synthesis of ZSM-5 Zeolite Particles Using Triethanol Amine as Structure-Directing Agent. **Journal of the American Ceramic Society**, India, v. 95, p. 449–452, 2012.
- NYKO, D. et al. A corrida tecnológica pelos biocombustíveis de segunda geração: uma perspectiva comparada. **BNDES Setorial**, v. 32, p. 5-48, 2010.
- OIKAWA, H. et al. Highly selective conversion of ethene to propene over SAPO-34 as a solid acid catalyst. **Applied Catalysis A: General**, Japão, v. 312, p. 181–185, 2006.
- PACHECO, P. M. et al. Synthesis and Structural Properties of Zeolytic Nanocrystals I. MFI Type Zeolites. **The Journal of Physical Chemistry C**, México, v. 111, n. 6, 2007.

PAN, F. et al. Organic template-free synthesis of ZSM-5 zeolite from coal-series kaolinite. **Materials Letters**, China, v. 115, p. 5–8, 2014.

PEREIRA, R. A. et al. Tendências Tecnológicas e Mercadológicas dos Principais Produtos Petroquímicos Básicos: Eteno e Propeno. 4^o PDPETRO, Campinas, 2007.

PETROBRAS. Petróleo Brasileiro SA. Lau Yiu Lam. Processo de Preparação de Zeólito tipo ZSM-5. BR n. PI 8506248A, 13 dez. 1985, 30 jun. 1987.

PETROBRAS. Petróleo Brasileiro SA. Lau Yiu Lam, Leonardos Nogueira e Sofia Fernandez. Processo de Preparação de Zeólito Sintético com Estrutura tipo ZSM-5. BR n. PI 8606367A, 22 dez. 1986, 12 jul. 1988.

RAÍZEN. Tecnologia em energia renovável: etanol de segunda geração. Disponível em: <<http://www.raizen.com.br/energia-do-futuro-tecnologia-em-energia-renovavel/etanol-de-segunda-geracao>>. Acesso em: 04 fev. 2015.

RAMASAMY, K. K. et al. Conversion of ethanol to hydrocarbons on hierarchical HZSM-5 zeolites. **Catalysis Today**, EUA, v. 238, p. 103–110, 2014a.

RAMASAMY, K. K.; WANG, Y. Ethanol conversion to hydrocarbons on HZSM-5: Effect of reaction conditions and Si/Al ratio on the product distributions. **Catalysis Today**, EUA, v. 237, p. 89–99, 2014b.

RAMESH, K. et al. Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity of Phosphorus Modified H-ZSM-5 Catalysts in Selective Ethanol Dehydration. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Singapura, v. 49, p. 4080–4090, 2010.

RAYALU, S. S. et al. Estimation of crystallinity in flyash-based zeolite-A using XRD and IR spectroscopy. **Current Science**, India, v. 89, n. 12, 2005.

REDDY, J. K. et al. Effect of morphology and particle size of ZSM-5 on catalytic performance for ethylene conversion and heptane cracking. **Journal of Catalysis**, Japão, v. 289, p. 53–61, 2012.

RHODES, C. J. Zeolites: physical aspects and environmental applications. **Annual Reports on the Progress of Chemistry**, Section C, v. 103, p. 287–325, 2007.

SAND, L. B. Zeolite Synthesis and Crystallization. **Pure and Applied Chemistry**, EUA, v. 52, p. 2105–2113, 1980.

SANG, S. et al. Difference of ZSM-5 zeolites synthesized with various templates. **Catalysis Today**, China, v. 93–95, p. 729–734, 2004.

SANTOS, P; COSTA, A. C. S. Difratometria de raios-X e análise térmica das frações granulométricas de caulins. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, v. 34, n. 1, p. 09–22, 2013.

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 54, n. 11, p. 2201 - 2218, 1982.

SLEMR, J. et al. Study of the relative response factors of various gas chromatograph–flame ionisation detector systems for measurement of C2–C9 hydrocarbons in air. **Journal of Chromatography A**, Alemanha, v. 1061, p. 75–84, 2004.

SOLTANALI, S. et al. Mixed templates application in ZSM-5 nanoparticles synthesis: Effect on the size, crystallinity, and surface area. **Advanced Powder Technology**, Irã, 2014.

SONG, Z. et al. Production of propylene from ethanol over ZSM-5 co-modified with zirconium and phosphorus. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 109, p. 221–231, 2013.

SONG, Z. et al. Phosphorus-modified ZSM-5 for conversion of ethanol to propylene. **Applied Catalysis A: General**, China, v. 384, p. 201–205, 2010.

SONG, Z. et al. Production of Propylene from Ethanol Over ZSM-5 Zeolites. **Catalysis Letters**, Japão, v. 131, p. 364–369, 2009.

SOUSA, Z. S. B. et al. Conversão de etanol sobre zeólitas HZSM-5 e HMCM-22: avaliação catalítica e estudos in situ por DRIFTS. Anais do 17º Congresso Brasileiro de Catálise, Gramado, 2013.

SCHWAAB, M.; PINTO, J. C. Análise de Dados Experimentais I – Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros. Rio de Janeiro: E-papers, 2007.

TAGO, T. et al. Selective synthesis for light olefins from acetone over ZSM-5 zeolites with nano- and macro-crystal sizes. **Applied Catalysis A: General**, Japão, v. 403, p. 183– 191, 2011.

TAKAHASHI, A. et al. Difference between the mechanisms of propylene production from methanol and ethanol over ZSM-5 catalysts. **Applied Catalysis A: General**, Japão, v. 467, p. 380–385, 2013.

TAKAHASHI, A. et al. Effects of added phosphorus on conversion of ethanol to propylene over ZSM-5 catalysts. **Applied Catalysis A: General**, Japão, v. 423– 424, p. 162– 167, 2012.

TAO, Y.; KANO, H.; KANEKO, K. Developments and structures of mesopores in alkaline-treated ZSM-5 zeolites. **Adsorption**, Japão, v. 12, p. 309-316, 2006.

VISWANADHAM, N. et al. Catalytic performance of nano crystalline H-ZSM-5 in ethanol to gasoline (ETG) reaction. **Fuel**, India, v. 95, p. 298–304, 2012.

WANG, Y. et al. In situ synthesis, characterization and catalytic activity of ZSM-5 zeolites on kaolin microspheres from amine-free system. **Journal of Porous Materials**, China, v. 20, p. 137–141, 2013.

WEI, R.; LI, C.; YANG, C.; SHAN, H. Effects of ammonium exchange and Si/Al ratio on the conversion of methanol to propylene over a novel and large partical size ZSM-5. **Journal of Natural Gas Chemistry**, China, v. 20, p. 261–265, 2011.

WU, G. et al. Nanosized ZSM-5 zeolites: Seed-induced synthesis and the relation between the physicochemical properties and the catalytic performance in the alkylation of naphthalene. **Microporous and Mesoporous Materials**, China, v. 180, p. 187–195, 2013.

XUE, T.; WANG, Y. M.; HE, M. Facile synthesis of nano-sized NH₄-ZSM-5 zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, China, v. 156, p. 29–35, 2012.

YU, Q. et al. A fast organic template-free, ZSM-11 seed-assisted synthesis of ZSM-5 with good performance in methanol-to-olefin. **Microporous and Mesoporous Materials**, China, v. 181, p. 192–200, 2013a.

YU, Q. et al. Inductive effect of various seeds on the organic template-free synthesis of zeolite ZSM-5. **CrystEngComm**, China, v. 15, p. 7680–7687, 2013b.

ZHANG, D.; WANG, R.; YANG, X. Application of fractional factorial design to ZSM-5 synthesis using ethanol as template. **Microporous and Mesoporous Materials**, China, v. 126, p. 8–13, 2009.

ZHANG, X. et al. Comparison of four catalysts in the catalytic dehydration of ethanol to ethylene. **Microporous and Mesoporous Materials**, China, v. 116, p. 210–215, 2008.

Apêndice A – Estabilização da alimentação de etanol.

O tempo necessário para que a vazão de alimentação de etanol da unidade reacional estabilizasse foi estabelecido através dos cromatogramas apresentados abaixo para a vazão de 0,05 mL/min, onde a cada 12 minutos uma amostra da alimentação era quantificada. Nos três primeiros cromatogramas (12, 24 e 36 min) a concentração de etanol, isto é, a sua área no cromatograma, aumentou gradualmente, tendo oscilação aleatória nos últimos, sendo assim considerado o tempo de 60 minutos suficiente para a estabilização da alimentação.

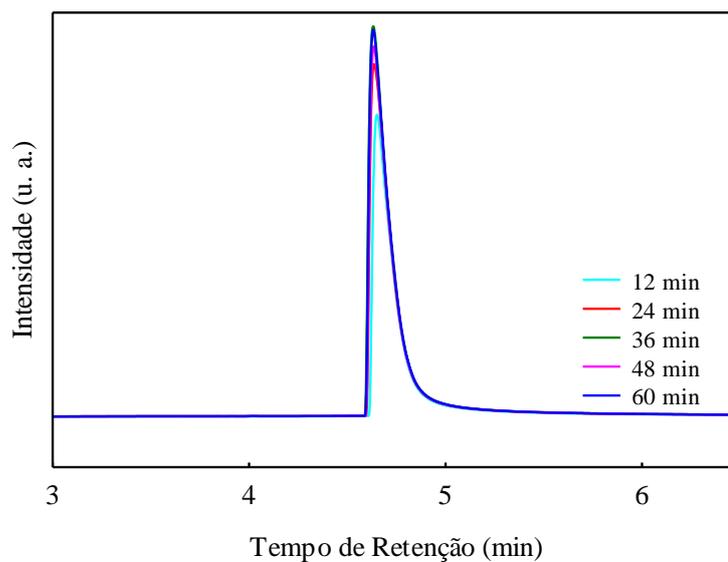


Figura A1 – Estabilização da alimentação de etanol na unidade de reação.

Apêndice B – Fatores de resposta.

Na tabela abaixo são apresentados os fatores de resposta dos principais compostos no detector de ionização por chama (SLEMR *et al.*, 2004; DIETZ, 1967).

Tabela B1 – Fatores de resposta dos compostos no FID.

Composto	Fatores de resposta
Eteno	1,02
Etano	0,97
Propeno	1
Propano	0,98
Etanol	0,46
Éter	1

Apêndice C – Compostos pesados identificados por CG/MS.

Os compostos pesados gerados na reação foram identificados em cromatógrafo a gás com detector de massas, modelo CGMS-QP2010 Ultra da marca Shimadzu. A metodologia cromatográfica utilizada tem a mesma programação de temperatura descrita na Seção 3.3, sendo Hélio o gás de arraste e a coluna do tipo HP-PLOT/Q, marca Agilent. A detecção foi feita no modo varredura das razões massa/carga acima de 30. A reação analisada foi a R37 do planejamento experimental na temperatura de 350°C e o cromatograma obtido consta na Figura D1. Foram identificados oito conjuntos de compostos (Grupos), dos quais o número de carbonos é a característica principal que os difere, sendo os principais compostos destacados abaixo.

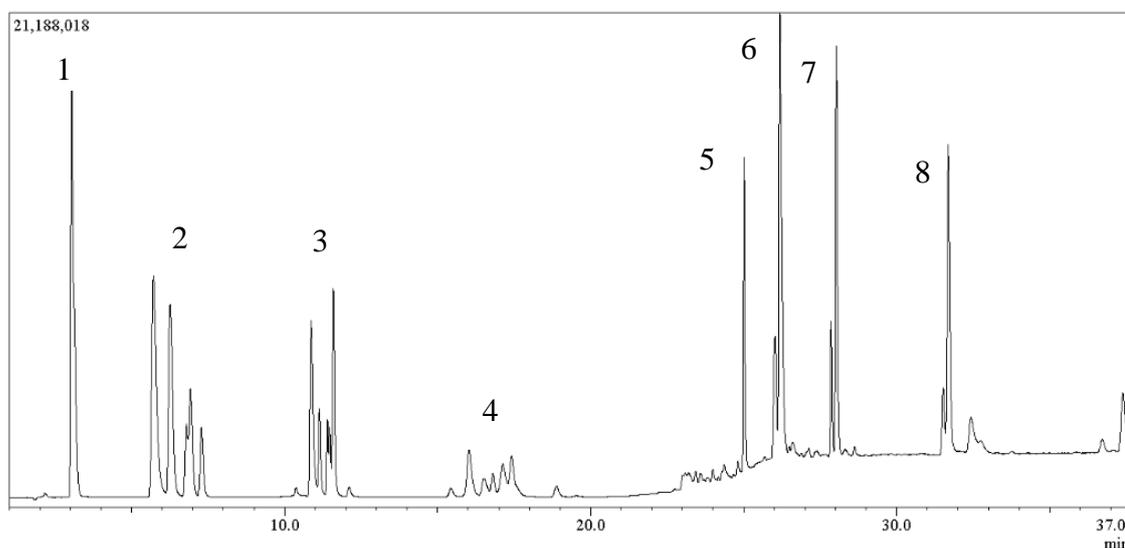


Figura C1 - Cromatograma do teste catalítico R37 a 350°C.

Grupo 1 – Compostos com três carbonos, como propeno.

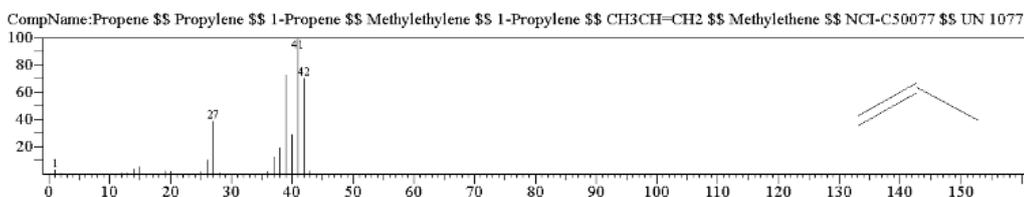


Figura C2 - Espectro de massas dos compostos do Grupo 1 de produtos da reação R37 a 350°C.

Grupo 2 – Compostos com quatro carbonos, como o isobutano e butenos.

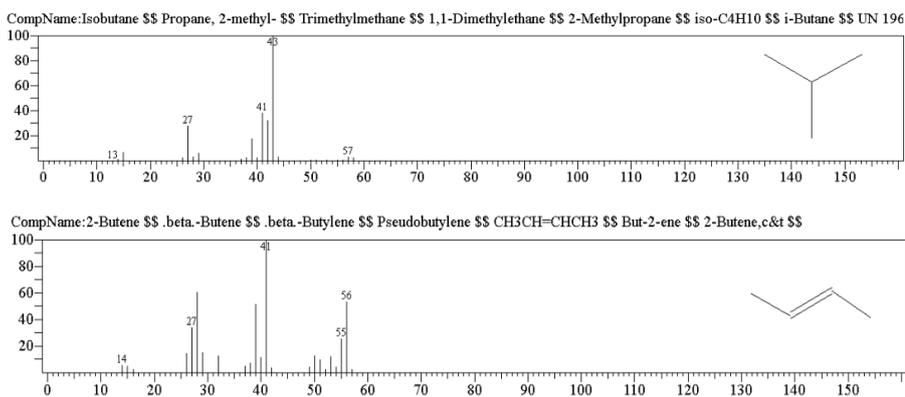


Figura C3 - Espectros de massas dos compostos do Grupo 2 de produtos da reação R37 a 350°C.

Grupo 3 – Compostos com cinco carbonos, como isopentano, penteno e dimetil-ciclopropano.

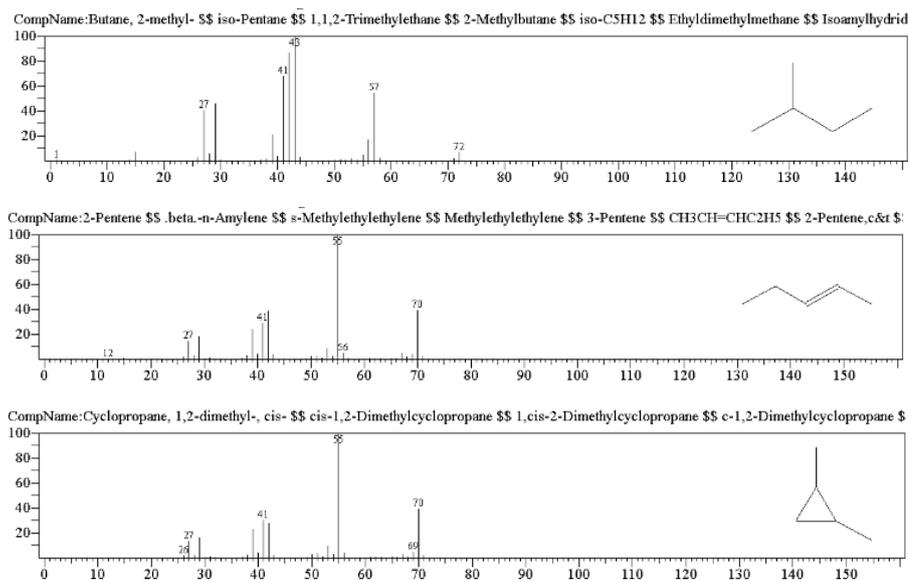


Figura C4 - Espectros de massas dos compostos do Grupo 3 de produtos da reação R37 a 350°C.

Grupo 4 – Compostos com seis carbonos, como metilpentano e pentenol.

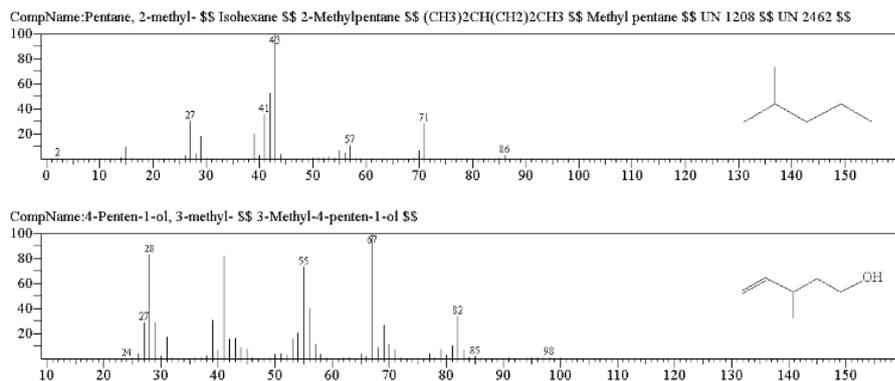


Figura C5 - Espectros de massas dos compostos do Grupo 4 de produtos da reação R37 a 350°C.

Grupo 5 – Compostos com dez carbonos e cadeias aromáticas, como o butilbenzeno.

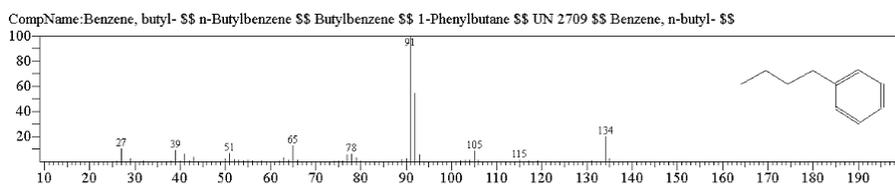


Figura C6 - Espectro de massas dos compostos do Grupo 5 de produtos da reação R37 a 350°C.

Grupo 6 – Compostos com nove carbonos e cadeias aromáticas, como trimetilbenzeno.

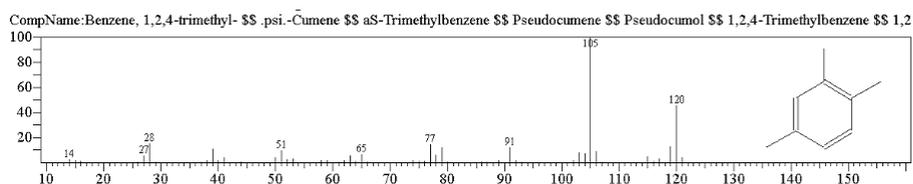


Figura C7 - Espectro de massas dos compostos do Grupo 6 de produtos da reação R37 a 350°C.

Grupo 7 – Compostos com oito carbonos e cadeiras aromáticas, como xileno.

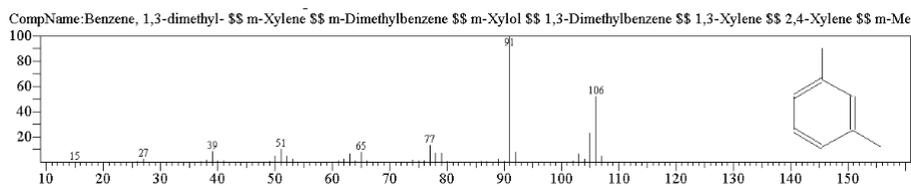


Figura C8 - Espectro de massas dos compostos do Grupo 7 de produtos da reação R37 a 350°C.

Grupo 8 – Compostos com nove carbonos e cadeia aromática, como o metiletilbenzeno.

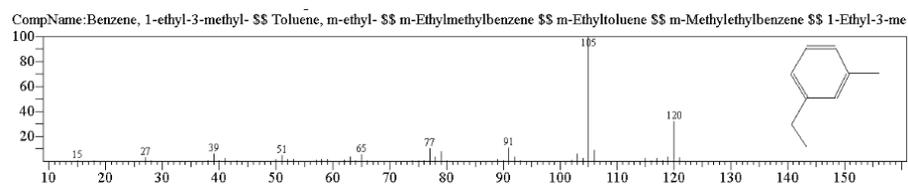


Figura C9 - Espectro de massas dos compostos do Grupo 8 de produtos da reação R37 a 350°C.

Apêndice D – Correlações das variáveis de síntese e de reação.

	Z ₁	Z ₂	Z ₃	Z ₄	Z ₅	Z ₆	Z ₁ ²	Z ₂ ²	Z ₃ ²	Z ₄ ²	Z ₅ ²	Z ₆ ²	Z ₁ Z ₂	Z ₁ Z ₃	Z ₁ Z ₄	Z ₁ Z ₅	Z ₁ Z ₆	Z ₂ Z ₃	Z ₂ Z ₄	Z ₂ Z ₅	Z ₂ Z ₆	Z ₃ Z ₄	Z ₃ Z ₅	Z ₃ Z ₆	Z ₄ Z ₅	Z ₄ Z ₆	Z ₅ Z ₆	
Z ₁	1,0	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Z ₂	0,0	1,0	0,0	-0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Z ₃	0,3	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Z ₄	0,0	-0,3	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Z ₅	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Z ₆	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Z ₁ ²	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	-0,1	-0,1	-0,1	-0,1	-0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Z ₂ ²	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,1	1,0	-0,1	-0,1	-0,1	-0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Z ₃ ²	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,1	-0,1	1,0	-0,1	-0,1	-0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Z ₄ ²	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,1	-0,1	-0,1	1,0	-0,1	-0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Z ₅ ²	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,1	-0,1	-0,1	-0,1	1,0	-0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Z ₆ ²	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,1	-0,1	-0,1	-0,1	-0,1	1,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Z ₁ Z ₂	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	0,0	-0,3	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3
Z ₁ Z ₃	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Z ₁ Z ₄	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,3	0,0	1,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	-1,0
Z ₁ Z ₅	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,3	0,0	0,0	-1,0	0,0
Z ₁ Z ₆	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	0,3	-1,0	0,0	0,0	
Z ₂ Z ₃	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,3	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	-0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,3
Z ₂ Z ₄	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,1	-0,1	-0,1	-0,1	-0,1	-0,1	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Z ₂ Z ₅	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0	-0,3	-0,3	0,0	0,0	
Z ₂ Z ₆	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	0,0	-0,3	0,0	0,0	-0,3	0,0	
Z ₃ Z ₄	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,3	0,0	0,0	-0,3	0,0	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,3	
Z ₃ Z ₅	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,3	0,0	1,0	0,0	0,0	-0,3	0,0
Z ₃ Z ₆	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,3	0,0	0,0	0,0	1,0	-0,3	0,0	0,0	
Z ₄ Z ₅	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-1,0	0,0	0,0	-0,3	0,0	0,0	0,0	-0,3	1,0	0,0	0,0
Z ₄ Z ₆	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,3	0,0	-0,3	0,0	1,0	0,0	
Z ₅ Z ₆	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	-1,0	0,0	0,0	-0,3	0,0	0,0	0,0	-0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	

Apêndice E – Conversões e Rendimentos dos testes catalíticos.

Tabela E1 – Conversão de etanol dos testes catalíticos.

Teste	Conversão (%)						
	200°C	250°C	300°C	350°C	400°C	450°C	500°C
R1	66	92	100	100	100	100	100
R2	63	95	100	100	100	100	100
R3	63	97	100	100	100	100	100
R4	70	99	100	100	100	100	100
R5	3	32	42	89	94	99	100
R6	54	69	98	94	100	100	100
R7	45	73	95	100	100	100	100
R8	67	74	93	98	100	100	100
R9	9	50	82	100	100	100	100
R10	71	93	100	100	100	100	100
R11	71	99	100	100	100	100	100
R12	71	100	100	100	100	100	100
R13	67	82	96	100	100	100	100
R14	63	88	100	100	100	100	100
R15	54	72	98	100	100	100	100
R16	63	82	100	100	100	100	100
R17	37	68	86	100	100	100	100
R18	65	91	97	100	100	100	100
R19	73	99	100	100	100	100	100
R20	8	55	93	99	100	100	100
R21	6	26	46	91	98	100	100
R22	65	78	94	97	100	100	100
R23	51	62	88	99	100	100	100
R24	58	83	99	100	100	100	100
R25	62	78	100	100	100	100	100
R26	64	89	98	100	100	100	100
R27	56	87	94	100	100	100	100
R28	51	78	98	100	100	100	100
R29	68	68	96	100	100	100	100
R30	60	89	98	100	100	100	100
R31	63	86	98	100	100	100	100
R32	14	54	94	100	100	100	100
R33	47	71	90	99	100	100	100
R34	32	55	94	100	100	100	100
R35	46	70	97	98	100	100	100
R36	64	89	100	100	100	100	100
R37	52	94	100	100	100	100	100
R38	27	60	92	100	100	100	100
R39	62	71	86	99	99	100	100
Erro Exp.	±7,4	±20,8	±2,12	-	-	-	-

Tabela E2 – Rendimento para eteno nos testes catalíticos.

Teste	Rendimento Eteno (%)						
	200°C	250°C	300°C	350°C	400°C	450°C	500°C
R1	7,1	91,2	97,9	94,9	96,8	98,0	98,9
R2	4,9	90,5	97,1	81,5	88,9	94,6	96,9
R3	8,1	89,2	97,0	88,3	88,0	92,9	97,1
R4	7,7	96,6	94,7	75,5	77,7	86,6	95,3
R5	0,6	4,6	42,7	96,0	98,9	99,3	99,4
R6	4,0	82,7	97,4	94,8	97,0	98,1	98,6
R7	3,8	42,3	97,7	97,6	98,1	99,0	99,3
R8	2,6	47,5	97,9	95,8	98,0	98,8	99,3
R9	0,8	6,4	63,4	98,7	99,5	99,5	99,3
R10	13,0	96,7	95,8	66,8	79,7	91,2	95,8
R11	16,0	96,6	96,2	82,9	86,2	93,4	97,5
R12	11,4	96,3	95,8	76,9	90,4	96,0	97,4
R13	7,5	75,6	98,6	96,8	97,0	98,0	99,0
R14	7,2	88,3	97,6	84,4	89,7	95,0	97,7
R15	2,4	39,5	98,4	96,2	93,5	95,1	98,3
R16	7,7	87,4	97,7	74,1	77,2	85,5	96,2
R17	1,9	32,5	97,7	97,7	97,9	98,7	99,4
R18	6,6	93,2	97,8	94,6	94,5	96,8	98,6
R19	19,4	97,7	94,1	76,0	77,3	86,5	94,4
R20	12,3	48,8	96,8	97,2	97,1	98,5	99,3
R21	2,2	19,2	63,8	97,3	99,1	99,3	99,1
R22	7,4	86,7	97,8	95,7	98,1	98,9	99,1
R23	5,8	58,6	96,0	97,3	98,0	98,8	99,2
R24	4,8	86,0	96,7	75,3	80,0	87,0	94,6
R25	12,2	81,7	99,8	96,0	95,2	97,5	98,9
R26	6,5	91,6	98,0	88,7	84,6	90,9	97,3
R27	7,6	89,5	97,9	96,2	96,2	97,9	98,8
R28	7,0	86,2	98,0	95,7	96,9	98,5	98,9
R29	6,7	85,8	97,8	93,9	94,6	96,4	98,5
R30	5,8	88,5	96,8	93,1	93,9	96,6	98,4
R31	6,2	90,7	97,9	94,3	95,1	97,3	98,7
R32	0,8	18,9	97,6	96,7	98,6	99,0	99,1
R33	7,4	92,7	97,7	93,2	97,9	98,6	99,0
R34	0,6	23,5	97,8	97,3	97,6	98,7	99,0
R35	4,0	44,2	97,9	96,1	96,5	97,7	98,4
R36	3,6	59,3	97,5	78,7	89,7	95,8	97,5
R37	11,4	96,3	96,8	70,1	73,8	75,7	91,5
R38	0,7	18,2	97,5	97,4	97,3	98,6	98,8
R39	4,0	75,6	97,3	96,5	98,3	98,9	99,1
Erro Exp.	±0,83	±4,51	±1,12	±1,12	±1,11	±0,87	±0,28

Tabela E3 – Rendimento para propeno nos testes catalíticos.

Teste	Rendimento Propeno					
	250°C	300°C	350°C	400°C	450°C	500°C
R1	0,17	0,35	2,04	1,79	1,18	0,63
R2	0,22	0,94	6,95	6,26	3,46	2,04
R3	0,19	0,75	5,22	6,35	4,31	1,79
R4	0,26	1,66	8,70	11,12	8,02	3,15
R5	0,00	0,01	0,27	0,26	0,30	0,24
R6	0,17	0,28	1,87	1,50	0,99	0,71
R7	0,02	0,16	0,42	0,54	0,42	0,26
R8	0,02	0,23	1,43	0,81	0,57	0,26
R9	0,00	0,01	0,41	0,27	0,34	0,39
R10	0,25	0,83	9,71	9,97	5,74	2,64
R11	0,22	0,68	6,48	6,78	3,96	1,56
R12	0,26	1,21	7,61	4,78	2,41	1,67
R13	0,11	0,20	0,78	1,29	1,08	0,56
R14	0,19	0,40	5,10	5,14	3,02	1,39
R15	0,01	0,17	0,82	3,03	2,74	0,98
R16	0,20	0,43	6,58	8,88	7,79	2,30
R17	0,00	0,11	0,51	1,10	0,72	0,29
R18	0,20	0,24	1,32	2,58	1,81	0,80
R19	0,26	1,28	7,64	11,04	8,27	3,61
R20	0,02	0,20	0,55	0,88	0,60	0,26
R21	0,00	0,01	0,56	0,28	0,22	0,33
R22	0,16	0,26	1,42	0,72	0,56	0,38
R23	0,05	0,12	0,48	0,59	0,49	0,31
R24	0,18	0,83	8,79	9,48	7,49	3,35
R25	0,13	0,03	1,01	1,93	1,46	0,56
R26	0,18	0,35	3,60	7,65	5,38	1,62
R27	0,17	0,26	1,04	1,98	1,14	0,54
R28	0,17	0,28	1,20	1,22	0,91	0,55
R29	0,16	0,21	2,37	2,72	1,79	0,66
R30	0,16	0,21	2,83	3,19	1,88	0,79
R31	0,16	0,24	1,83	2,50	1,44	0,63
R32	0,00	0,26	1,16	0,73	0,58	0,48
R33	0,22	0,44	2,82	1,12	0,79	0,54
R34	0,00	0,20	0,80	1,07	0,67	0,45
R35	0,02	0,28	1,04	1,50	1,09	0,66
R36	0,04	0,78	8,31	5,91	2,64	1,61
R37	0,29	0,70	7,69	11,57	12,47	5,48
R38	0,00	0,18	0,74	1,08	0,69	0,57
R39	0,14	0,22	1,04	0,73	0,55	0,43
Erro Exp.	0,00	±0,03	±0,92	±0,65	±0,43	±0,16

Tabela E4 – Rendimento para éter etílico nos testes catalíticos.

Teste	Rendimento Éter Etílico (%)						
	200°C	250°C	300°C	350°C	400°C	450°C	500°C
R1	92,92	7,00	0,32	0,03	0,00	0,00	0,00
R2	91,02	8,03	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
R3	91,71	9,51	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
R4	92,22	1,97	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
R5	99,14	95,39	57,05	2,51	0,00	0,00	0,00
R6	96,02	15,68	1,04	0,43	0,00	0,00	0,00
R7	96,20	57,33	1,03	0,39	0,00	0,00	0,00
R8	97,39	52,17	0,84	0,19	0,00	0,00	0,00
R9	99,16	93,53	36,30	0,00	0,00	0,00	0,00
R10	86,94	1,67	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00
R11	83,97	1,62	0,37	0,00	0,00	0,00	0,00
R12	88,52	1,95	0,15	0,00	0,00	0,00	0,00
R13	92,46	22,55	0,12	0,16	0,00	0,00	0,00
R14	92,81	9,91	0,35	0,00	0,00	0,00	0,00
R15	97,62	60,23	0,12	0,01	0,00	0,00	0,00
R16	92,23	10,98	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
R17	98,09	66,71	1,29	0,09	0,00	0,00	0,00
R18	93,36	4,46	0,30	0,13	0,00	0,00	0,00
R19	80,60	0,55	0,20	0,00	0,00	0,00	0,00
R20	87,11	50,69	1,52	0,00	0,00	0,00	0,00
R21	97,82	80,70	35,89	0,82	0,00	0,00	0,00
R22	92,55	11,34	0,63	0,30	0,00	0,00	0,00
R23	94,14	40,25	2,69	0,18	0,00	0,00	0,00
R24	95,20	12,53	0,45	0,00	0,00	0,00	0,00
R25	87,67	16,32	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
R26	93,52	6,65	0,30	0,00	0,00	0,00	0,00
R27	92,34	8,55	0,37	0,05	0,00	0,00	0,00
R28	92,97	11,84	0,26	0,06	0,00	0,00	0,00
R29	93,25	13,05	0,73	0,00	0,00	0,00	0,00
R30	94,15	9,63	1,85	0,00	0,00	0,00	0,00
R31	93,79	7,31	0,50	0,00	0,00	0,00	0,00
R32	99,17	81,01	1,12	0,00	0,00	0,00	0,00
R33	92,59	5,71	0,63	0,27	0,00	0,00	0,00
R34	99,42	76,40	0,98	0,00	0,00	0,00	0,00
R35	93,08	55,46	0,57	0,59	0,00	0,00	0,00
R36	96,36	40,14	0,20	0,00	0,00	0,00	0,00
R37	88,57	1,74	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00
R38	99,32	81,73	1,37	0,00	0,00	0,00	0,00
R39	95,98	22,34	1,02	0,06	0,00	0,00	0,00
Erro Exp.	±0,83	±5,30	±1,33	-	-	-	-

Apêndice F – Frações molares dos testes catalíticos.

As frações molares dos principais produtos obtidos nos testes catalíticos e dos demais compostos, identificados como Outros, constam nas tabelas que seguem.

R1						
	Eteno	Etano	Propeno	Propano	Etanol	Outros
200°C	0,036	0,000	0,000	0,000	0,496	0,468
250°C	0,838	0,003	0,002	0,000	0,081	0,076
300°C	0,979	0,001	0,004	0,005	0,000	0,012
350°C	0,949	0,002	0,020	0,005	0,000	0,024
400°C	0,968	0,002	0,018	0,002	0,000	0,011
450°C	0,980	0,001	0,012	0,001	0,000	0,006
500°C	0,989	0,001	0,006	0,000	0,000	0,003

R2						
	Eteno	Etano	Propeno	Propano	Etanol	Outros
200°C	0,023	0,000	0,000	0,000	0,525	0,015
250°C	0,859	0,001	0,002	0,000	0,052	0,099
300°C	0,971	0,001	0,009	0,004	0,000	0,041
350°C	0,815	0,003	0,070	0,013	0,000	0,015
400°C	0,889	0,003	0,063	0,004	0,000	0,007
450°C	0,946	0,002	0,035	0,002	0,000	0,000
500°C	0,969	0,003	0,020	0,001	0,000	0,000

R3						
	Eteno	Etano	Propeno	Propano	Etanol	Outros
200°C	0,038	0,000	0,00000	0,00	0,532	0,430
250°C	0,858	0,001	0,002	0,001	0,037	0,101
300°C	0,970	0,002	0,008	0,006	0,000	0,014
350°C	0,883	0,003	0,052	0,007	0,000	0,054
400°C	0,880	0,003	0,064	0,005	0,000	0,049
450°C	0,929	0,003	0,043	0,003	0,000	0,022
500°C	0,971	0,002	0,018	0,001	0,000	0,008

R4						
	Eteno	Etano	Propeno	Propano	Etanol	Outros
200°C	0,042	0,000	0,00000	0,00	0,456	0,502
250°C	0,953	0,001	0,003	0,001	0,014	0,029
300°C	0,947	0,002	0,017	0,006	0,000	0,028
350°C	0,755	0,004	0,087	0,016	0,000	0,138
400°C	0,777	0,004	0,111	0,013	0,000	0,095
450°C	0,866	0,004	0,080	0,006	0,000	0,043
500°C	0,953	0,004	0,031	0,002	0,000	0,010

R5						
	Eteno	Etano	Propeno	Propano	Etanol	Outros
200°C	0,000	0,000	0,00000	0,00	0,985	0,015
250°C	0,009	0,000	0,000	0,000	0,804	0,187
300°C	0,136	0,000	0,000	0,000	0,681	0,183
350°C	0,853	0,001	0,002	0,000	0,112	0,032
400°C	0,933	0,000	0,002	0,000	0,056	0,008
450°C	0,986	0,000	0,003	0,000	0,006	0,004
500°C	0,994	0,000	0,002	0,001	0,000	0,002

R6						
	Eteno	Etano	Propeno	Propano	Etanol	Outros
200°C	0,015	0,000	0,00000	0,00	0,625	0,360
250°C	0,547	0,001	0,001	0,000	0,338	0,112
300°C	0,956	0,001	0,003	0,002	0,019	0,020
350°C	0,888	0,002	0,018	0,002	0,063	0,028
400°C	0,970	0,002	0,015	0,000	0,000	0,013
450°C	0,981	0,001	0,010	0,000	0,000	0,008
500°C	0,986	0,001	0,007	0,000	0,000	0,006

R7						
	Eteno	Etano	Propeno	Propano	Etanol	Outros
200°C	0,011	0,000	0,000	0,000	0,706	0,283
250°C	0,266	0,001	0,000	0,000	0,371	0,362
300°C	0,926	0,001	0,002	0,001	0,052	0,018
350°C	0,972	0,001	0,004	0,002	0,004	0,017
400°C	0,981	0,001	0,005	0,000	0,000	0,012
450°C	0,990	0,001	0,004	0,000	0,000	0,005
500°C	0,993	0,001	0,003	0,000	0,000	0,003

R8						
	Eteno	Etano	Propeno	Propano	Etanol	Outros
200°C	0,013	0,000	0,000	0,000	0,492	0,495
250°C	0,307	0,001	0,000	0,000	0,354	0,339
300°C	0,908	0,001	0,002	0,001	0,073	0,015
350°C	0,944	0,002	0,014	0,002	0,015	0,023
400°C	0,980	0,001	0,008	0,000	0,000	0,010
450°C	0,988	0,001	0,006	0,000	0,000	0,005
500°C	0,993	0,001	0,003	0,000	0,000	0,003

R9						
	Eteno	Etano	Propeno	Propano	Etanol	Outros
200°C	0,000	0,000	0,000	0,000	0,954	0,045
250°C	0,022	0,000	0,000	0,000	0,659	0,319
300°C	0,485	0,001	0,000	0,000	0,236	0,279
350°C	0,987	0,000	0,004	0,000	0,000	0,008
400°C	0,995	0,000	0,003	0,000	0,000	0,002
450°C	0,995	0,000	0,003	0,000	0,000	0,002
500°C	0,993	0,001	0,004	0,000	0,000	0,002

R10						
	Eteno	Etano	Propeno	Propano	Etanol	Outros
200°C	0,074	0,000	0,000	0,000	0,432	0,494
250°C	0,895	0,001	0,002	0,001	0,074	0,026
300°C	0,954	0,002	0,008	0,012	0,004	0,020
350°C	0,668	0,006	0,097	0,040	0,000	0,189
400°C	0,797	0,005	0,100	0,012	0,000	0,086
450°C	0,912	0,004	0,057	0,004	0,000	0,022
500°C	0,958	0,004	0,026	0,002	0,000	0,009

R11						
	Eteno	Etano	Propeno	Propano	Etanol	Outros
200°C	0,091	0,000	0,000	0,000	0,432	0,477
250°C	0,954	0,002	0,002	0,001	0,013	0,028
300°C	0,961	0,002	0,007	0,010	0,001	0,020
350°C	0,829	0,005	0,065	0,017	0,000	0,085
400°C	0,862	0,004	0,068	0,007	0,000	0,060
450°C	0,934	0,003	0,040	0,003	0,000	0,021
500°C	0,975	0,002	0,016	0,001	0,000	0,006

R12						
	Eteno	Etano	Propeno	Propano	Etanol	Outros
200°C	0,064	0,000	0,000	0,000	0,437	0,499
250°C	0,960	0,002	0,003	0,001	0,003	0,032
300°C	0,958	0,002	0,012	0,008	0,000	0,020
350°C	0,769	0,005	0,076	0,021	0,000	0,129
400°C	0,904	0,003	0,048	0,004	0,000	0,041
450°C	0,960	0,003	0,024	0,001	0,000	0,011
500°C	0,974	0,003	0,017	0,001	0,000	0,006

R13						
	Eteno	Etano	Propeno	Propano	Etanol	Outros
200°C	0,039	0,000	0,000	0,000	0,484	0,477
250°C	0,598	0,004	0,001	0,000	0,209	0,188
300°C	0,943	0,001	0,002	0,003	0,043	0,007
350°C	0,968	0,002	0,008	0,005	0,000	0,018
400°C	0,970	0,002	0,013	0,002	0,000	0,014
450°C	0,980	0,001	0,011	0,001	0,000	0,007
500°C	0,990	0,001	0,006	0,000	0,000	0,003

R14						
	Eteno	Etano	Propeno	Propano	Etanol	Outros
200°C	0,034	0,000	0,000	0,000	0,526	0,440
250°C	0,771	0,002	0,002	0,000	0,126	0,099
300°C	0,976	0,001	0,004	0,003	0,000	0,016
350°C	0,844	0,003	0,051	0,011	0,000	0,090
400°C	0,897	0,002	0,051	0,003	0,000	0,045
450°C	0,950	0,002	0,030	0,001	0,000	0,016
500°C	0,977	0,002	0,014	0,000	0,000	0,006

R15						
	Eteno	Etano	Propeno	Propano	Etanol	Outros
200°C	0,009	0,000	0,000	0,000	0,626	0,365
250°C	0,243	0,001	0,000	0,000	0,384	0,372
300°C	0,967	0,001	0,002	0,002	0,018	0,011
350°C	0,962	0,002	0,008	0,007	0,000	0,021
400°C	0,935	0,002	0,030	0,002	0,000	0,030
450°C	0,951	0,002	0,027	0,001	0,000	0,018
500°C	0,983	0,001	0,010	0,000	0,000	0,006

R16						
	Eteno	Etano	Propeno	Propano	Etanol	Outros
200°C	0,036	0,000	0,000	0,000	0,535	0,429
250°C	0,703	0,001	0,002	0,000	0,196	0,098
300°C	0,974	0,001	0,004	0,003	0,003	0,014
350°C	0,741	0,005	0,066	0,023	0,000	0,166
400°C	0,772	0,004	0,089	0,012	0,000	0,124
450°C	0,855	0,004	0,078	0,005	0,000	0,058
500°C	0,962	0,003	0,023	0,001	0,000	0,011

R17						
	Eteno	Etano	Propeno	Propano	Etanol	Outros
200°C	0,004	0,000	0,000	0,000	0,773	0,222
250°C	0,181	0,004	0,000	0,000	0,443	0,372
300°C	0,839	0,001	0,001	0,001	0,141	0,017
350°C	0,977	0,001	0,005	0,001	0,000	0,015
400°C	0,979	0,001	0,011	0,000	0,000	0,008
450°C	0,987	0,001	0,007	0,000	0,000	0,005
500°C	0,994	0,001	0,003	0,000	0,000	0,002

R18						
	Eteno	Etano	Propeno	Propano	Etanol	Outros
200°C	0,032	0,000	0,000	0,000	0,510	0,458
250°C	0,844	0,002	0,002	0,001	0,095	0,056
300°C	0,952	0,001	0,002	0,004	0,027	0,014
350°C	0,944	0,002	0,013	0,006	0,003	0,032
400°C	0,945	0,002	0,026	0,002	0,000	0,025
450°C	0,968	0,001	0,018	0,001	0,000	0,011
500°C	0,986	0,001	0,008	0,001	0,000	0,004

R19						
	Eteno	Etano	Propeno	Propano	Etanol	Outros
200°C	0,116	0,000	0,000	0,000	0,399	0,485
250°C	0,967	0,001	0,003	0,002	0,010	0,017
300°C	0,941	0,002	0,013	0,016	0,000	0,029
350°C	0,760	0,005	0,076	0,027	0,000	0,131
400°C	0,773	0,005	0,110	0,019	0,000	0,093
450°C	0,865	0,005	0,083	0,010	0,000	0,037
500°C	0,944	0,006	0,036	0,004	0,000	0,010

R20						
	Eteno	Etano	Propeno	Propano	Etanol	Outros
200°C	0,005	0,000	0,000	0,000	0,957	0,037
250°C	0,221	0,001	0,000	0,000	0,547	0,230
300°C	0,897	0,001	0,002	0,002	0,074	0,024
350°C	0,966	0,001	0,005	0,002	0,007	0,019
400°C	0,971	0,001	0,009	0,001	0,000	0,018
450°C	0,985	0,001	0,006	0,000	0,000	0,008
500°C	0,993	0,001	0,003	0,000	0,000	0,004

R21						
	Eteno	Etano	Propeno	Propano	Etanol	Outros
200°C	0,001	0,000	0,000	0,000	0,970	0,030
250°C	0,032	0,000	0,000	0,000	0,834	0,134
300°C	0,245	0,000	0,000	0,000	0,616	0,139
350°C	0,888	0,001	0,005	0,000	0,088	0,018
400°C	0,973	0,000	0,003	0,000	0,018	0,005
450°C	0,992	0,000	0,002	0,000	0,001	0,004
500°C	0,991	0,001	0,003	0,000	0,000	0,005

R22						
	Eteno	Etano	Propeno	Propano	Etanol	Outros
200°C	0,037	0,000	0,000	0,000	0,505	0,459
250°C	0,663	0,003	0,001	0,000	0,236	0,097
300°C	0,922	0,001	0,002	0,002	0,057	0,015
350°C	0,932	0,002	0,014	0,003	0,025	0,024
400°C	0,981	0,001	0,007	0,001	0,000	0,010
450°C	0,989	0,001	0,006	0,000	0,000	0,004
500°C	0,991	0,001	0,004	0,000	0,000	0,003

R23						
	Eteno	Etano	Propeno	Propano	Etanol	Outros
200°C	0,020	0,000	0,000	0,000	0,651	0,328
250°C	0,313	0,002	0,000	0,000	0,465	0,219
300°C	0,840	0,001	0,001	0,002	0,125	0,030
350°C	0,967	0,001	0,005	0,004	0,005	0,017
400°C	0,980	0,001	0,006	0,002	0,000	0,011
450°C	0,988	0,001	0,005	0,001	0,000	0,005
500°C	0,992	0,001	0,003	0,000	0,000	0,003

R24						
	Eteno	Etano	Propeno	Propano	Etanol	Outros
200°C	0,020	0,000	0,000	0,000	0,586	0,395
250°C	0,696	0,001	0,001	0,000	0,191	0,110
300°C	0,958	0,001	0,008	0,003	0,009	0,020
350°C	0,753	0,004	0,088	0,016	0,000	0,140
400°C	0,800	0,004	0,095	0,009	0,000	0,093
450°C	0,870	0,004	0,075	0,005	0,000	0,047
500°C	0,946	0,004	0,033	0,001	0,000	0,015

R25						
	Eteno	Etano	Propeno	Propano	Etanol	Outros
200°C	0,056	0,000	0,000	0,000	0,539	0,404
250°C	0,618	0,003	0,001	0,000	0,244	0,134
300°C	0,997	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001
350°C	0,960	0,002	0,010	0,004	0,000	0,025
400°C	0,952	0,002	0,019	0,002	0,000	0,025
450°C	0,975	0,001	0,015	0,001	0,000	0,008
500°C	0,989	0,001	0,006	0,000	0,000	0,004

R26						
	Eteno	Etano	Propeno	Propano	Etanol	Outros
200°C	0,031	0,000	0,000	0,000	0,525	0,445
250°C	0,812	0,002	0,002	0,000	0,114	0,071
300°C	0,964	0,001	0,003	0,002	0,016	0,013
350°C	0,887	0,003	0,036	0,007	0,000	0,068
400°C	0,846	0,003	0,076	0,006	0,000	0,069
450°C	0,909	0,003	0,054	0,003	0,000	0,032
500°C	0,973	0,002	0,016	0,001	0,000	0,008

R27						
	Eteno	Etano	Propeno	Propano	Etanol	Outros
200°C	0,030	0,000	0,000	0,000	0,602	0,367
250°C	0,771	0,003	0,001	0,000	0,139	0,086
300°C	0,925	0,001	0,002	0,003	0,055	0,014
350°C	0,958	0,002	0,010	0,004	0,004	0,022
400°C	0,962	0,002	0,020	0,001	0,000	0,015
450°C	0,979	0,001	0,011	0,001	0,000	0,008
500°C	0,988	0,001	0,005	0,000	0,000	0,005

R28						
	Eteno	Etano	Propeno	Propano	Etanol	Outros
200°C	0,025	0,000	0,000	0,000	0,649	0,327
250°C	0,661	0,002	0,001	0,000	0,233	0,102
300°C	0,965	0,001	0,003	0,002	0,016	0,013
350°C	0,953	0,002	0,012	0,004	0,003	0,026
400°C	0,969	0,001	0,012	0,001	0,000	0,016
450°C	0,985	0,001	0,009	0,001	0,000	0,004
500°C	0,989	0,001	0,005	0,000	0,000	0,004

R29						
	Eteno	Etano	Propeno	Propano	Etanol	Outros
200°C	0,035	0,000	0,000	0,000	0,479	0,486
250°C	0,558	0,002	0,001	0,000	0,350	0,089
300°C	0,942	0,001	0,002	0,003	0,037	0,016
350°C	0,939	0,003	0,024	0,003	0,000	0,031
400°C	0,946	0,002	0,027	0,001	0,000	0,023
450°C	0,964	0,002	0,018	0,001	0,000	0,015
500°C	0,985	0,001	0,007	0,000	0,000	0,007

R30						
	Eteno	Etano	Propeno	Propano	Etanol	Outros
200°C	0,025	0,000	0,000	0,000	0,563	0,411
250°C	0,783	0,002	0,001	0,000	0,115	0,097
300°C	0,951	0,001	0,002	0,002	0,018	0,026
350°C	0,931	0,003	0,028	0,004	0,000	0,034
400°C	0,939	0,003	0,032	0,002	0,000	0,025
450°C	0,966	0,002	0,019	0,001	0,000	0,013
500°C	0,984	0,001	0,008	0,000	0,000	0,006

R31						
	Eteno	Etano	Propeno	Propano	Etanol	Outros
200°C	0,029	0,000	0,000	0,000	0,533	0,438
250°C	0,774	0,002	0,001	0,000	0,147	0,075
300°C	0,959	0,001	0,002	0,002	0,020	0,015
350°C	0,943	0,002	0,018	0,003	0,000	0,033
400°C	0,951	0,002	0,025	0,001	0,000	0,021
450°C	0,973	0,002	0,014	0,001	0,000	0,010
500°C	0,987	0,001	0,006	0,000	0,000	0,005

R32						
	Eteno	Etano	Propeno	Propano	Etanol	Outros
200°C	0,001	0,000	0,000	0,000	0,924	0,076
250°C	0,075	0,000	0,000	0,000	0,605	0,320
300°C	0,921	0,001	0,002	0,000	0,057	0,018
350°C	0,967	0,001	0,012	0,001	0,000	0,018
400°C	0,986	0,001	0,007	0,000	0,000	0,006
450°C	0,990	0,001	0,006	0,000	0,000	0,003
500°C	0,991	0,001	0,005	0,000	0,000	0,003

R33						
	Eteno	Etano	Propeno	Propano	Etanol	Outros
200°C	0,023	0,000	0,000	0,000	0,688	0,289
250°C	0,652	0,002	0,002	0,000	0,296	0,048
300°C	0,875	0,001	0,004	0,003	0,105	0,013
350°C	0,920	0,002	0,028	0,005	0,013	0,032
400°C	0,979	0,001	0,011	0,001	0,000	0,008
450°C	0,986	0,001	0,008	0,000	0,000	0,004
500°C	0,990	0,001	0,005	0,000	0,000	0,003

R34						
	Eteno	Etano	Propeno	Propano	Etanol	Outros
200°C	0,001	0,000	0,000	0,000	0,808	0,191
250°C	0,097	0,000	0,000	0,000	0,589	0,314
300°C	0,919	0,001	0,002	0,000	0,061	0,017
350°C	0,973	0,001	0,008	0,001	0,000	0,017
400°C	0,976	0,001	0,011	0,001	0,000	0,012
450°C	0,987	0,001	0,007	0,000	0,000	0,005
500°C	0,990	0,001	0,005	0,000	0,000	0,004

R35						
	Eteno	Etano	Propeno	Propano	Etanol	Outros
200°C	0,013	0,000	0,000	0,000	0,688	0,299
250°C	0,265	0,001	0,000	0,000	0,401	0,333
300°C	0,954	0,001	0,003	0,002	0,026	0,015
350°C	0,944	0,001	0,010	0,002	0,018	0,024
400°C	0,965	0,002	0,015	0,001	0,000	0,017
450°C	0,977	0,002	0,011	0,000	0,000	0,010
500°C	0,984	0,001	0,007	0,000	0,000	0,008

R36						
	Eteno	Etano	Propeno	Propano	Etanol	Outros
200°C	0,017	0,000	0,000	0,000	0,529	0,454
250°C	0,507	0,001	0,000	0,000	0,145	0,347
300°C	0,975	0,001	0,008	0,003	0,000	0,013
350°C	0,787	0,004	0,083	0,013	0,000	0,113
400°C	0,897	0,003	0,059	0,003	0,000	0,037
450°C	0,958	0,003	0,026	0,001	0,000	0,011
500°C	0,975	0,003	0,016	0,001	0,000	0,006

R37						
	Eteno	Etano	Propeno	Propano	Etanol	Outros
200°C	0,041	0,000	0,000	0,000	0,638	0,321
250°C	0,902	0,002	0,003	0,001	0,063	0,030
300°C	0,965	0,001	0,007	0,007	0,002	0,017
350°C	0,701	0,006	0,077	0,034	0,000	0,183
400°C	0,738	0,005	0,116	0,020	0,000	0,121
450°C	0,757	0,006	0,125	0,017	0,000	0,095
500°C	0,915	0,006	0,055	0,004	0,000	0,020

R38						
	Eteno	Etano	Propeno	Propano	Etanol	Outros
200°C	0,001	0,000	0,000	0,000	0,843	0,156
250°C	0,082	0,000	0,000	0,000	0,547	0,371
300°C	0,896	0,001	0,002	0,000	0,080	0,020
350°C	0,974	0,001	0,007	0,001	0,000	0,016
400°C	0,973	0,001	0,011	0,001	0,000	0,015
450°C	0,986	0,001	0,007	0,000	0,000	0,005
500°C	0,988	0,002	0,006	0,000	0,000	0,004

R39						
	Eteno	Etano	Propeno	Propano	Etanol	Outros
200°C	0,018	0,000	0,000	0,000	0,541	0,440
250°C	0,502	0,003	0,001	0,000	0,336	0,158
300°C	0,837	0,001	0,002	0,003	0,140	0,017
350°C	0,956	0,002	0,010	0,004	0,009	0,019
400°C	0,976	0,001	0,007	0,001	0,007	0,008
450°C	0,989	0,001	0,005	0,000	0,000	0,004
500°C	0,991	0,001	0,004	0,000	0,000	0,004

Apêndice G – Trabalho completo do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química.

A seguir é apresentado o trabalho completo apresentado na forma de pôster e publicado nos Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química em 2014 na cidade de Florianópolis.

EMPREGO DE ETANOL COMO ALTERNATIVA PARA A SÍNTESE DE ZSM-5

J. K. ALBIERO¹, M. SCHWAAB¹, E. BARBOSA-COUTINHO² e F. de CASTILHOS¹

¹ Universidade Federal de Santa Maria, Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia

² Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Físico-Química, Instituto de Química

E-mail para contato: jalusaalbiero@gmail.com

RESUMO – Zeólitas do tipo ZSM-5 são aluminossilicatos de ampla aplicação industrial por sua atividade catalítica, devido à sua elevada acidez associada à excelente estabilidade térmica. Neste trabalho, propõem-se a síntese deste material utilizando cristais de ZSM-5 como sementes e etanol, em substituição aos usuais direcionadores de estrutura, como bases orgânicas nitrogenadas. A síntese foi realizada pelo método hidrotérmico, tendo como fonte de sílica, cinza de casca de arroz, e como fonte de alumínio, caulim. As sementes foram sintetizadas pelo método convencional e utilizadas de forma combinada com etanol durante a síntese das zeólitas. Esta combinação em diferentes proporções resultou na formação de ZSM-5 de alta cristalinidade, caracterizada por DRX, BET e FT-IR. O emprego de sementes ou etanol individualmente não foi suficiente para a formação desta zeólita. Este resultado evidencia que direcionadores de estrutura nitrogenados podem ser satisfatoriamente substituídos.

1. INTRODUÇÃO

A ZSM-5 é uma zeólita do tipo pentasil, cuja estrutura porosa formada por canais se baseia em redes rígidas tridimensionais de SiO_4 e AlO_4 (Fouad *et al.*, 2006). Estes aluminossilicatos são muito importantes comercialmente, principalmente pela ampla aplicação na indústria petroquímica, com a conversão de hidrocarbonetos (Chauhan *et al.*, 2012). Atualmente, por suas propriedades ácidas e estrutura cataliticamente favoráveis vem sendo foco nos estudos da conversão de álcoois em olefinas leves, como eteno e propeno (Song *et al.*, 2013; Furumoto *et al.*, 2011).

Para sintetizar a ZSM-5 são necessárias fontes de silício e alumínio na presença de um metal alcalino, sendo este último necessário para o balanceamento eletrônico pela presença de alumínio na rede. Além destes, utiliza-se um direcionador de estrutura que são compostos orgânicos em torno dos quais se organizam os tetraedros de silício-oxigênio-alumínio para a

formação da estrutura específica, além de serem decisivos na qualidade e propriedades físico-químicas da zeólita. Para esta função, geralmente são utilizados compostos orgânicos nitrogenados como n-butilamina, etilamina e tetrapropilamônio (Sang *et al.*, 2004). Com vistas a se substituir estes compostos orgânicos nitrogenados de elevado custo e toxicidade, estudos que empregam codirecionadores e sementes têm sido desenvolvidos (Calsavara *et al.*, 2000; Lam *et al.*, 1986).

Os codirecionadores de estrutura são geralmente álcoois de baixo peso molecular, como o álcool etílico, utilizados juntamente com um direcionador a fim de reduzir a quantidade necessária deste, que normalmente é um composto de maior complexidade e custo, e melhorar a qualidade da zeólita (Lam, 1985). Enquanto o emprego de sementes consiste em adicionar à mistura reacional cristais de ZSM-5 previamente sintetizados, de forma isolada ou juntamente com codirecionadores, dispensando o uso dos direcionadores orgânicos (Mendonça *et al.*, 2013).

No presente trabalho propõe-se a síntese da zeólita tipo ZSM-5 na ausência de direcionadores orgânicos nitrogenados, empregando-se sementes e etanol de forma isolada e combinada. Os efeitos do uso de etanol e semente, e da combinação destes com diferentes quantidades de sementes foram avaliados no âmbito das propriedades físico-químicas da estrutura formada, como cristalinidade, área específica e volume de poros.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A síntese da ZSM-5 foi realizada através do método hidrotérmico, tendo caulim como fonte de silício e alumínio, hidróxido de sódio como fonte de sódio e cinza da casca de arroz (CCA) como fonte adicional de silício, além de sementes e etanol. A ZSM-5 empregada como semente, amostra B01, foi previamente sintetizada pelo mesmo método, porém utilizando-se n-butilamina como agente direcionador de estrutura e sílica comercial do tipo fumê (Aldrich) como fonte adicional de silício. As condições de síntese estão sumarizadas na Tabela 1.

Na mistura reacional as razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, NaOH/SiO_2 , $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ e $\text{etanol}/\text{SiO}_2$, foram mantidas constantes e iguais a 40; 0,18; 40 e 0,36. A quantidade de sementes adicionada foi variada de 0,1 a 1% em relação à massa de sílica.

Tabela 1 – Condições empregadas nas sínteses das ZSM-5.

Amostra	Fonte de Sílica	Agente direcionador / codirecionador	% semente (em massa de sílica)
B01	Comercial tipo Fumê	n-butilamina	-
B02	CCA	n-butilamina	-
S01	CCA	sementes	1,0
E01	CCA	etanol	-
ES01	CCA	etanol + sementes	1,0
ES02	CCA	etanol + sementes	0,1

O procedimento de síntese consistiu em primeiramente dissolver a fonte de alumínio, juntamente com o agente direcionador ou com o agente codirecionador, em uma solução aquosa de hidróxido de sódio, por 30 minutos sob agitação. Em seguida, a fonte de silício já

dissolvida na quantidade restante de água era adicionada a mistura anterior, mantendo-a sob agitação por mais 30 minutos. Finalmente, a mistura era transferida para a autoclave de aço Inox com copo de Teflon de 170 mL, para posterior cristalização a 175°C por 24 horas. Decorrido o tempo, a amostra era filtrada, seca e calcinada em mufla a 550°C por 6 horas.

A cristalinidade relativa das amostras foi obtida fazendo-se a razão das áreas sob os picos de difração selecionados, entre 7,5 e 9,5° e entre 22,5 e 24,5°, sendo tomada como referência a amostra com a maior área. O tamanho médio dos cristalitos foi calculado pela Equação de Scherrer.

As amostras foram caracterizadas por difração de Raio-X, Rigaku modelo Miniflex, com fonte de 30 kV e 10 mA, entre 5,0° e 50,0° com passo de 0,02° por 0,3 s. As propriedades texturais foram determinadas pela técnica de adsorção e dessorção estática de N₂ a 77 K, ASAP 2020 (Micromeritics). Espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos na região entre 400 e 4000 cm⁻¹ em espectrômetro FTIR Shimadzu UVPC 2401.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A amostra B01, empregada como semente nas sínteses das amostras S01, ES01 e ES02, foi sintetizada com n-butilamina como direcionador de estrutura, seu difratograma é apresentado na Figura 1. Observa-se que os planos de difração característicos da estrutura da ZSM-5 estão presentes (valores de 2θ em torno de 7,85°, 8,75°, 22,9° e 23,5°), confirmando a formação da estrutura zeolítica da amostra B01, empregada como semente para as demais sínteses. Somado a isso, vê-se que esta amostra apresenta maior cristalinidade relativa, Tabela 2, que a amostra B02 sintetizada com sílica obtida da cinza de casca de arroz. Estes resultados justificam a escolha da amostra sintetizada com sílica fumê como semente para as sínteses posteriores.

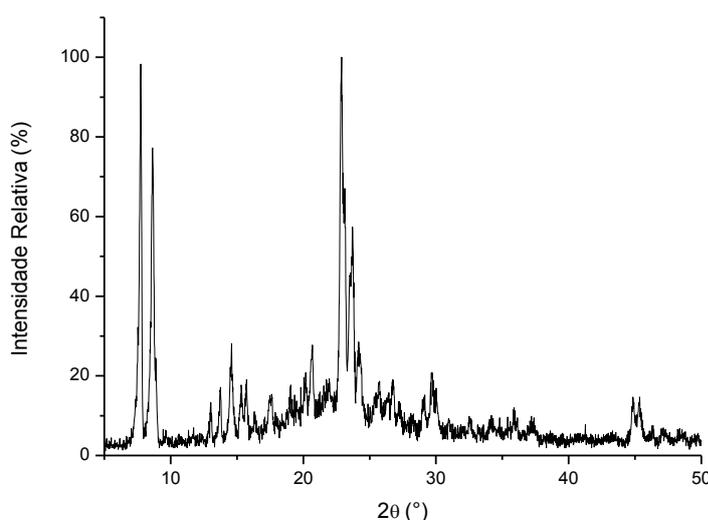


Figura 1 – Difratograma de raios-X da amostra B01.

A partir das análises de difração de raios-X, Figura 2, foi possível calcular a cristalinidade relativa entre as amostras e o tamanho médio de cristalito, Tabela 2. Observa-se a partir dos dados de cristalinidade das amostras que o emprego de etanol de forma combinada com sementes resultou em estruturas de alta cristalinidade, inclusive superiores às obtidas com o uso de n-butilamina, sendo a amostra ES01 a mais cristalina. Em contrapartida,

as sementes, amostra S01, quando utilizadas de forma isolada geraram uma estrutura de baixa cristalinidade, assim como o uso de etanol sozinho, amostra E01, não foi suficiente para a formação da zeólita, como pode ser visualizado nos difratogramas de raios-X apresentados na Figura 2.

Tabela 2 – Propriedades físico-químicas das amostras de zeólita ZSM-5.

Amostra	Cristalinidade Relativa (%)	Tamanho médio cristalitos (Å)	Área BET (m ² /g)	Volume microporos (cm ³ /g)	Volume mesoporos (cm ³ /g)
B01	78,85	184,1	198,9	0,044	0,073
B02	68,63	208,8	226,0	0,050	0,083
S01	55,46	208,8	77,2	0,025	0,033
ES01	100,00	208,9	271,0	0,084	0,057
ES02	66,73	208,8	131,5	0,042	0,027

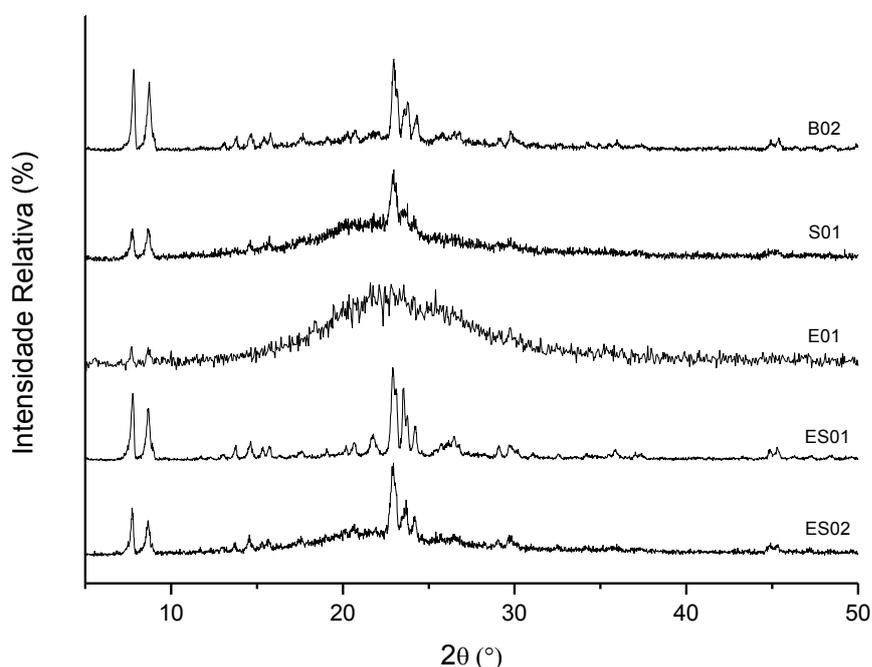


Figura 2 – Difratogramas de raios-X.

As isotermas de adsorção de N₂ a 77K das amostras ES01 e B02 são apresentadas na Figura 3. Segundo classificação IUPAC, a amostra B02 apresenta a isoterma de adsorção que pode ser identificada como do tipo IV, característico de sólidos contendo microporos associados à macroporos. Já a amostra ES01, apresenta isoterma de adsorção com o início, referente a baixos valores de pressões relativas, como sendo do tipo IV, porém na sua parte final, referente a pressões relativas mais altas, apresenta semelhança com as isotermas do tipo III, característica de sólidos não porosos associados à mesoporos. É possível notar ainda a histerese do tipo II, para ambas as amostras, atribuída ao fenômeno de condensação capilar que ocorre em estruturas mesoporosas (Sing, 1982). As isotermas de adsorção das demais amostras apresentaram as mesmas características da amostra ES01.

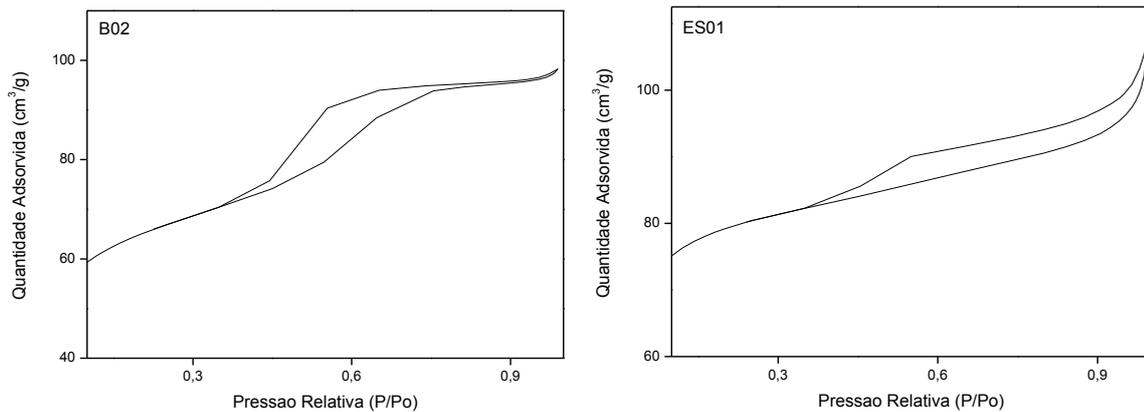


Figura 3 – Isotermas de adsorção de N_2 das amostras B02 e ES01.

As análises texturais, Tabela 2, confirmam a eficiência conjunta de etanol e sementes na obtenção de estruturas cristalinas de elevada superfície específica. A área específica da amostra sintetizada com 1% de sementes foi a maior obtida, estando de acordo com os valores encontrados na literatura (Foud *et al.*, 2006; Sang *et al.*, 2004; Calsavara *et al.*, 2000). Nota-se que esta amostra é também a amostra de maior cristalinidade relativa, o que indica que a superfície específica tanto é maior quanto mais cristalina é a estrutura. As demais amostras apresentaram área específica inferior devido a menor cristalinidade, principalmente a amostra S01, sintetizada com sementes na ausência de etanol, devido à presença de material amorfo. Pode-se verificar ainda, que o emprego de sementes na quantidade de 1% leva a um aumento no volume de microporos na estrutura e a redução do volume de mesoporos, quando comparado com a amostra B01, sintetizada com direcionador de estrutura.

Os espectros de infravermelho das amostras de ZSM-5 são mostrados na Figura 4. Todas as amostras apresentaram espectros característicos da ZSM-5, com bandas em torno de 450 cm^{-1} , devido aos estiramentos Si-O e Al-O, em 550 cm^{-1} , característico do anel duplo de cinco membros, próximo de 795 cm^{-1} , atribuído ao estiramento simétrico externo, e em torno de 1100 cm^{-1} , banda característica das vibrações assimétricas internas aos tetraedros Si-O-Al (Colpo, 2013; Mohamed *et al.*, 2005; 2008; Kulkarni *et al.*, 1982). As bandas reduzidas em torno de 550 cm^{-1} se devem a presença de impurezas nas amostras (Calsavara *et al.*, 2000).

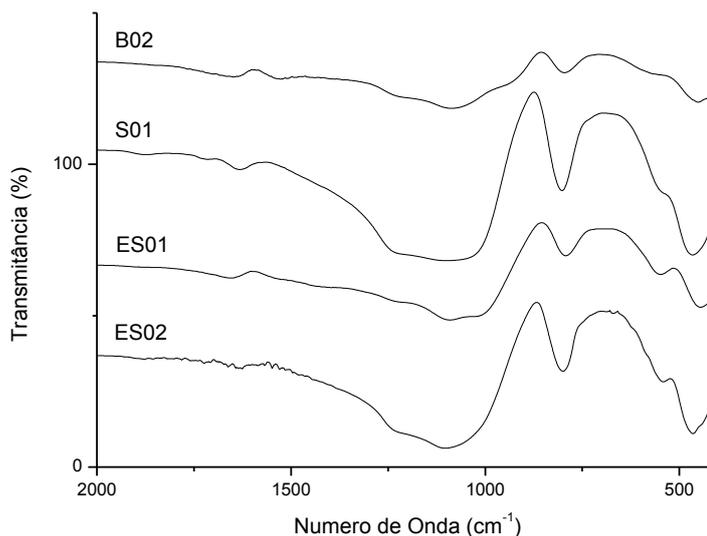


Figura 4 – Espectros de infravermelho das amostras de zeólita ZSM-5.

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho, estudaram-se diferentes metodologias de síntese para a zeólita do tipo ZSM-5, buscando a substituição dos usuais direcionadores de estrutura por etanol e sementes. O emprego de sementes combinadamente com etanol foi excelente para a formação da estrutura zeolítica com alta cristalinidade e área específica condizente com as encontradas na literatura. Enquanto que com o emprego de etanol sozinho a estrutura cristalina não foi obtida e com o emprego das sementes isoladamente se obteve estrutura de baixa cristalinidade e reduzida área específica, pela formação de material amorfo. Portanto, etanol e sementes combinadamente podem substituir de forma satisfatória os direcionadores orgânicos nitrogenados na síntese de ZSM-5.

5. REFERÊNCIAS

- CALSAVARA, V.; YOSHIDA, C. K. C.; CARDOSO, H. D. P.; MACHADO, N. R. C. F. Estudo da metodologia de síntese de zeólitas ZSM-5. *Acta Scientiarum*, v. 22, p. 1179-1184, 2000.
- CHAUHAN, N. L.; DAS, J.; JASRA, R. V.; PARIKH, P. A.; MURTHY, Z.V.P. Synthesis of small-sized ZSM-5 zeolites employing mixed structure directing agents. *Mater. Lett.*, v. 74, p. 115-117, 2012.
- COLPO, D. P. Síntese e caracterização de catalisadores de SM-5 e SAPO-34 para conversão de etanol em olefinas leves. *Dissertação de Mestrado*, UFSM, 2013.
- FOUAD, O. A.; MOHAMED, R. M.; HASSAN, M. S.; IBRAHIM, I. A. Effect of template type and template/silica mole ratio on the crystallinity of synthesized nanosized ZSM-5. *Catal. Today*, v. 116, p. 82-87, 2006.
- FURUMOTO, Y.; HARADA, Y.; TSUNOJI, N.; TAKAHASHI, A.; FUJITANI, T.; IDE, Y.; SADAKANE, M.; SANO, T. Effect of acidity of ZSM-5 zeolite on conversion of ethanol to propylene. *Appl. Catal. A: General*, v. 399, p. 262-267, 2011.

KULKARNI, S. B.; SHIRALKAR, V. P.; KOTASTHANE, A. N.; BORADE, R. B.; RATNASAMY, P. Studies in the synthesis of ZSM-5 zeolites. *Zeolites*, v. 2, p. 313-318, 1982.

LAM, Y. L. Processo de preparação de zeólito tipo ZSM-5. *Patente Brasileira* PI8506248, 1985.

LAM, Y. L.; NOGUEIRA, L.; FERNANDEZ, S. C. Processo de preparação de zeólito sintético com estrutura tipo ZSM-5. *Patente Brasileira* PI8606367, 1986.

MENDONÇA, T. R. D.; SILVA, A. O. S.; NETO, P. P. M.; OLIVEIRA, L. M. R.; SILVA, D. C. M.; URBINA, M. M. Síntese e caracterização da zeólita ZSM-5 com adição de sementes, utilizando diferentes fontes de sílica. *Anais do 17º CBCat*, 2013.

MOHAMED, R. M.; ALY, H. M.; EL-SHAHAT, M. F.; IBRAHIM, I. A. Effect of the silica sources on the crystallinity of nanosized ZSM-5 zeolite. *Micropor. Mesopor. Mat.*, v. 79, p. 7-12, 2005.

MOHAMED, M. M.; ZIDAN, F. I.; THABET, M. Synthesis of ZSM-5 zeolite from rice husk ash: Characterization and implications for photocatalytic degradation catalysts. *Micropor. Mesopor. Mat.*, v. 108, p. 193-203, 2008.

SANG, S.; CHANG, F.; LIU, Z.; HE, C.; HE, Y.; XU, L. Difference of ZSM-5 zeolites synthesized with various templates. *Catal. Today*, v. 93-95, p. 729-734, 2009.

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.*, v. 54, n. 11, p. 2201 - 2218, 1982.

SONG, Z.; LIU, W.; CHEN, C.; TAKAHASHI, A.; FUJITANI, T. Production of propylene from ethanol over ZSM-5 co-modified with zirconium and phosphorus. *Reac. Kinet. Mech. Cat.*, v. 109, p. 221-231, 2013.