

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA ORGÂNICA

ALQUILAÇÃO DO TOLUENO COM METANOL SOBRE  
ZEÓLITAS MODIFICADAS COM CÁTIOS ALCALINOS  
E AIPONs.

HÉLIO FERNANDES MACHADO JÚNIOR

Rio de Janeiro  
Dezembro de 1997

HÉLIO FERNANDES MACHADO JÚNIOR

ALQUILAÇÃO DO TOLUENO COM METANOL SOBRE ZEÓLITAS  
MODIFICADAS COM CÁTIOS ALCALINOS E AIPONS.

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química Orgânica da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Química Orgânica.

Orientadores:

Prof. Dr. José Carlos Netto Ferreira (DQ-ICE-UFRRJ)

Profa. Dra. Stella Regina Reis da Costa (DTQ-IT-UFRRJ)

Rio de Janeiro, dezembro de 1997

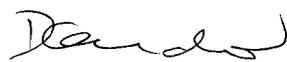
MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE DOUTORADO DE HÉLIO FERNANDES MACHADO JÚNIOR APRESENTADA AO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA ORGÂNICA, DA UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO, EM DEZEMBRO DE 1997.

BANCA EXAMINADORA:



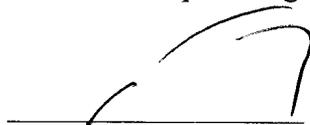
Prof. Dr. José Carlos Netto Ferreira

(Presidente)



Prof. Dr. Dilson Cardoso

Depto. Engenharia Química – UFSCar



Prof. Dr. Roger Frety

IRC, CNRS - França



Profa.. Dra. Maria Isabel Pais da Silva

Instituto de Química - PUC-RJ



Prof. Dr. Silas Varella Fraiz Júnior

Depto. de Química - ICE-UFRRJ

A meus pais Josina e Hélio

A minha esposa Zuleide

Aos meus filhos Ana Beatriz e Lucas

“Caiu a chuva, vieram as enchentes,  
sopraram os ventos e investiram contra  
aquela casa: ela, porém, não caiu,  
porque estava edificada sobre a rocha.”

(Mateus 7: 25)

## AGRADECIMENTOS

A Deus por todos os dias.

À Profa. Stella Regina Reis da Costa pela orientação, amizade e total confiança em todos os momentos.

Ao Prof. José Carlos Netto Ferreira, pela firme orientação e incentivo.

Ao Prof. Dilson Cardoso, pela valiosa colaboração na síntese do AIPONs e sugestões para estes trabalho.

À técnica e amiga Frances Regiane dos Santos pela discussões do dia a dia e valioso apoio para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos alunos de iniciação científica do DTQ-IT pelo apoio e contribuição no desenvolvimento deste trabalho, entre eles Rogério, Marcelo, Alan, Júlio, Flávia, Marcelo Batista, João Miguel, Luís e Niomédes.

Ao técnico Antônio Carlos Menezes pela amizade e contribuição na realização deste trabalho.

Aos analistas do Selab da FCC SA pela realização de várias análises.

Aos profissionais do CENPES/PETROBRÁS, pelas outras tantas análises realizadas neste trabalho.

Ao DEQ-UFSCar pelas amostras e pelo uso de seus laboratórios.

À FCC SA pelas amostras da zeólita Y e pelo inteiro dispor de seus equipamentos.

Aos Professores do curso de Pós-Graduação em Química Orgânica pelo apoio e incentivo.

Ao Prof. Pedro Paulo de Oliveira Silva pela amizade e valorização profissional.

À Profa. Ana Lúcia dos Santos Barbosa pela grande amizade.

Ao Prof. Leonardo de Gil Torres pela contribuição neste trabalho.

A todos os meus outros amigos meu grande respeito e consideração.

Aos meus filhos pelas alegrias de todos os dias.

À Zuleide, minha esposa e fiel amiga, pelo amor, dedicação e incentivo, tornando completa esta minha jornada.

## ÍNDICE DO TEXTO

1.	INTRODUÇÃO .....	01
2.	OBJETIVOS .....	03
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	05
3.1.	Aspectos Gerais .....	05
3.1.1.	Zeólitas .....	05
3.1.1.1.	Estruturas Zeolíticas .....	11
3.1.1.2.	Efeitos do cátion na estrutura .....	18
3.1.1.3.	Tipos de Zeólitas e Características principais .....	19
3.1.1.3.1.	Zeólita Y .....	19
3.1.1.3.2.	Zeólita ZSM-5 .....	21
3.1.2.	AIPONs .....	23
3.2.	Efeito da Modificação do catalisador na alquilação do tolueno com metanol .....	25
3.2.1.	Considerações Gerais .....	25
3.2.2.	Caminhos da Reação .....	27
3.2.3.	Atividade dos sítios ácidos e básicos das zeólitas na alquilação .....	31
3.2.4.	Tipos de zeólitas modificadas com cátions alcalinos .....	34
3.3.	Aluminafosfatos oxinitretos (AIPONs) como catalisadores básicos ....	38
4.	MATERIAIS E MÉTODOS .....	42
4.1.	Catalisadores .....	42
4.2.	Troca Iônica .....	43
4.2.1.	Procedimento de troca iônica - 1 .....	43
4.2.2.	Procedimento de troca iônica - 2 .....	44
4.3.	Calcinação .....	44

4.4.	Síntese dos $\text{AlPO}_4$ amorfos .....	45
4.5.	Síntese dos AIPONs .....	45
4.6.	Caracterização .....	46
4.6.1.	Análise Química .....	46
4.6.1.1.	Fluorescência de Raios X (FRX) .....	46
4.6.1.2.	Espectrofotometria de Absorção Atômica (AA) .....	47
4.6.1.3.	Conteúdo de Nitrogênio nos AIPONs .....	47
4.6.2.	Determinação da cristalinidade .....	48
4.6.2.1.	Difração de Raios X .....	48
4.6.2.2.	Espectroscopia no Infravermelho com reflectância difusa .....	48
4.6.3.	Análise Textural .....	49
4.6.4.	Espectroscopia no Infravermelho .....	50
4.6.5.	Ressonância Magnética Nuclear de $^{29}\text{Si}$ e $^{27}\text{Al}$ no estado sólido (RMN de $^{29}\text{Si}$ e $^{27}\text{Al}$ ) .....	51
4.6.6.	Ressonância Magnética Nuclear de $^{27}\text{Al}$ e $^{31}\text{P}$ no estado sólido (RMN de $^{27}\text{Al}$ e $^{31}\text{P}$ ) dos $\text{AlPO}_4$ e AIPON amorfos .....	52
4.7.	Teste Catalítico .....	53
4.7.1.	Unidade .....	53
4.7.2.	Ativação do catalisador .....	56
4.7.3.	Alquilação do tolueno pelo metanol .....	56
4.7.3.1.	Parâmetros utilizados nos testes catalíticos .....	57
4.7.3.2.	Análise dos produtos .....	57
4.7.4.	Condensação de Knoevenagel .....	58
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	60
5.1.	Caracterização dos catalisadores .....	60

5.1.1.	Composição química .....	60
5.1.2.	Cristalinidade .....	64
5.1.2.1.	Influência dos Cátions .....	64
5.1.2.2.	Influência dos Ânions .....	73
5.1.2.3.	DRX dos Aluminofosfatos .....	76
5.1.3.	Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido de $^{29}\text{Si}$ e $^{27}\text{Al}$ .....	79
5.1.4.	Absorção no Infravermelho .....	87
5.1.5.	Ressonância Magnética Nuclear de $^{27}\text{Al}$ e $^{31}\text{P}$ no estado sólido dos $\text{AlPO}_4$ e AIPON amorfos .....	90
5.1.6.	Análise Textural .....	93
5.2.	Resultados dos Testes Catalíticos .....	97
5.2.1.	Condensação de Knoevenagel .....	97
5.2.2.	Alquilação do tolueno com metanol .....	101
5.3.	Reação: catalisador e reagentes .....	109
5.4.	Uma nova proposição .....	110
6.	CONCLUSÕES .....	114
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	118
8.	REFERÊNCIAS .....	119
	TRABALHOS PUBLICADOS E APRESENTADOS .....	125

## ÍNDICE DAS TABELAS

1. Características das estruturas porosas de algumas zeólitas .....	14
2. Diâmetro cinético de algumas moléculas orgânicas .....	15
3. Rendimento de Estireno e Etilbenzeno na alquilação da cadeia lateral do tolueno com metanol pela técnica de fluxo .....	28
4. Atividade de zeólitas trocadas com cátions alcalinos na alquilação com metanol .....	35
5. Resultados de FRX para as amostras da zeólita Y .....	61
6. Análise Elementar das zeólitas Y e ZSM-5 modificadas com cátions alcalinos .....	62
7. Resultados de FRX para as amostras da zeólita ZSM-5 .....	63
8. Conteúdo de nitrogênio nas amostras nitretadas .....	64
9. Cristalinidades obtidas pelas técnicas de DRX e IV (DRIFT) .....	68
10. Resultados das trocas com as amostras NaY e KY .....	70
11. NaY trocada com diferentes ânions e calcinadas diretamente a 300 °C .....	74
12. NaY trocada com diferentes ânions e calcinadas gradativamente até 600 °C .....	74
13. Teor de cloreto e carbono .....	75
14. Valores de Relação Sílica-Alumina (SAR) por RMN e FRX .....	82
15. Distribuição dos Al por RMN de $^{27}\text{Al}$ .....	86
16. Relação entre as intensidades das bandas de Brönsted e Lewis $I_{\text{B}}/I_{\text{L}}$ .....	89
17. Deslocamentos químicos de RMN MAS para $^{27}\text{Al}$ e $^{31}\text{P}$ .....	93
18. Resultados da análise textural para as zeólitas Y e ZSM-5 .....	95
19. Análise textural para os óxidos e oxinitretos .....	96

20. Resultados de seletividade, após 1,5 horas de reação a 425°C para as zeólitas Y e ZSM-5 modificadas .....	103
21. Resultados dos testes catalíticos da alquilação do tolueno com metanol sobre os sólidos nitretados a 425°C, em 20 min de reação .....	107
22. Alquilação do tolueno pelo metanol sobre CsY - conversões e rendimentos .....	109
23. Valores de pKa .....	110

## ÍNDICE DAS FIGURAS

1. Arranjo estrutural das zeólitas .....	06
2. Tetraedros de silício e alumínio .....	07
3. Unidades secundárias de construção .....	12
4. Alguns poliedros presentes em estruturas zeolíticas .....	13
5. Representação esquemática da formação de estruturas zeolíticas .....	13
6. Seletividade aos reagentes .....	16
7. Seletividade aos produtos .....	17
8. Seletividade ao estado de transição .....	17
9. Estrutura da zeólita Y .....	19
10. Estrutura da ZSM-5 .....	21
11. Correlação entre os teores de N introduzidos e o tempo de nitretação com NH <sub>3</sub> para AlPO <sub>4</sub> amorfos a 800°C .....	24
12. Efeito dos intervalos dos pulsos nos rendimentos .....	28
13. Exemplos de DRX da zeólita Y trocada com cátions alcalinos .....	36
14. Gráficos de conversão contra tempo para a reação de benzaldeído com: (a) cianoacetato de etila, (b) malononitrila .....	39
15. Unidade de teste catalítico .....	54
16. Reator utilizado no teste .....	55
17. Difratoograma para a zeólita HZSM-5 utilizada nas trocas iônicas .....	65
18. Difratoogramas para a zeólita ZSM-5 modificadas com cátions alcalinos..	66
19. Difratoograma para a zeólita NaY original .....	68
20. Difratoogramas para a zeólita Y modificadas com cátions alcalinos .....	69
21. IV da Zeólita Y .....	71
22. IV da Zeólita ZSM-5 .....	72

23. DRX das $\text{AlPO}_4$ amorfos antes e depois do tratamento com $\text{NH}_3$ .....	77
24. DRX das $\text{AlPO}_4$ cristalinas antes e depois do tratamento com $\text{NH}_3$ .....	78
25. RMN de $^{29}\text{Si}$ MAS característico das amostras da zeólita Y .....	81
26. RMN de $^{29}\text{Si}$ MAS característico das amostras da zeólita ZSM-5 .....	81
27. RMN $^{27}\text{Al}$ das amostras provenientes da zeólita Y .....	84
28. RMN $^{27}\text{Al}$ das amostras provenientes da zeólita ZSM-5 .....	85
29. Espectros no infravermelho para as amostras da zeólita Y .....	88
30. Espectros no infravermelho para as amostras da zeólita ZSM-5 .....	88
31. RMN de $^{27}\text{Al}$ para as amostras dos aluminofosfatos .....	90
32. RMN de $^{31}\text{P}$ para as amostras dos aluminofosfatos .....	91
33. Possíveis reações da amônia com $\text{AlPO}_4$ amorfo a 800 °C .....	92
34. Condensação de benzaldeído com malononitrila .....	98
35. Cromatograma característico dos produtos da reação de condensação de benzaldeído com malononitrila após 30 min de reação sobre o AIPON 12h (11,3%N) .....	99
36. Cromatograma característico dos produtos da reação de condensação de benzaldeído com malononitrila após 150 min. de reação sobre o AIPON 12h (11,3% N) + 30 min. com adição de KOH .....	100
37. Cromatograma característico dos produtos da reação de alquilação do tolueno pelo metanol .....	102
38. Dados de Atividade da reação de alquilação do tolueno com metanol em relação ao raio atômico dos elementos trocados nas zeólitas Y e ZSM-5 .....	105
39. Dados de Seletividade da reação de alquilação do tolueno com metanol em relação ao raio atômico dos elementos trocados nas zeólitas Y e ZSM-5 .....	106

## Esquemas:

1. Esquema 1 .....	29
2. Estados durante o curso da reação do tolueno e formaldeído .....	33
3. Diagrama do teste catalítico .....	54
4. Reação de Knoevenagel entre benzaldeído e malononitrila .....	99
5. Reação proposta neste trabalho para a formação de etilbenzeno na alquilação do tolueno pelo metanol .....	112
6. Esquema 6 .....	113

## ÍNDICE DAS EQUAÇÕES

### Equações:

1. Formação de sítios ácidos de Brønsted por decomposição térmica da forma amoniacal .....	09
2. Formação de Sítios de Lewis por desidratação térmica de zeólitas decationizadas .....	09
3. Reação entre cloreto de alumínio di-hidratado com $H_3PO_4$ (85%) para síntese do $AlPO_4$ de elevada área específica .....	23
4. Espécies intermediárias derivadas do tolueno adsorvido .....	30
5. Condensação de benzaldeído com malononitrila a $50^\circ C$ , sob pressão atmosférica .....	39
6. Equação Kubelka Munk .....	49
7. Equação segundo B.E.T .....	50
8. Equação para cálculo da relação Si/Al (RMN) .....	79
9. Equação de Harkins & Jura .....	94
10. Reação do produto de Knoevenagel com malononitrila (adição de Michael) .....	100

## LISTA DE ABREVIATURAS

ACAC - Acetilacetona

ATD - Análise Térmica Diferencial

B.E.T. - (equação e método) Brunauer, Emmet e Teller

CP/MAS - Cross Polarization/Magic Angle Spinning

DEQ/UFSCar - Departamento de Engenharia Química da Universidade  
Federal de São Carlos

DRIFT - Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform

DRX - Difração de Raios X

FeCo - Ferro-Constantan

FRX - Fluorescência de Raios X

MAS - Magic Angle Spinning

NFA - Non-Framework Aluminum

PD - Proporcional Derivativo

PBU - Primary Building Unit

RE - Rare Earth

RMN - Ressonância Magnética Nuclear

SAR - Silica-Alumina Ratio

SBU - Second Building Units

TCD - Thermal Conductivity Detector

TMS - Tetrametilsilano

TPD - Temperatura Programada de Dessorção

WHSV - Weight Hour Spatial Velocity (vazão massica de reagente/massa de  
catalisador)

XPS - X-rays Photoelectrons Spectroscopy

## RESUMO

O estireno não é só um dos mais importantes monômeros para a produção de borracha, como também é usado na produção de plásticos de poliestireno, que é uma das resinas sintéticas mais antigas e a terceira em volume de produção, sendo usada amplamente em espuma de embalagem e na fabricação de folhas plásticas.

O processo predominante e tradicional na produção de estireno passa pelo etilbenzeno, que é proveniente da alquilação do benzeno pelo eteno com um catalisador de cloreto de alumínio, ácido fosfórico ou catalisadores de sílica-alumina (alquilação de Friedel-Crafts); seguindo-se a desidrogenação deste último a estireno. Considerando o elevado custo material bruto envolvido neste processo, estudos utilizando a alquilação da cadeia lateral do tolueno pelo metanol sobre catalisadores de caráter básico, como as zeólitas modificadas com cátions alcalinos, estão sendo desenvolvidos, uma vez que o tolueno é produto resultante do processo de reforma catalítica do petróleo, com a sua produção sendo superior em quantidade a xilenos e benzeno, assim como o seu custo é mais baixo devido à sua menor utilização industrial.

Neste sentido, no presente trabalho, estudou-se os efeitos de sítios básicos incorporados às zeólitas Y e ZSM-5, através de trocas iônicas com cátions alcalinos, e aluminofosfatos amorfos modificados pelo tratamento com amônia em temperaturas elevadas, sobre a atividade catalítica para a produção seletiva de estireno e/ou etilbenzeno na alquilação da cadeia lateral do tolueno com metanol.

A zeólita Y trocada com Cs foi constatada como a mais seletiva para as reações de catálise básica, na alquilação do tolueno pelo metanol, produzindo maiores quantidades de etilbenzeno e estireno.

Para as zeólitas ZSM-5 as trocas não foram efetivas para viabilizar as reações de caráter básico, proporcionando conversões relativamente altas, com produção preferencial de xilenos e polialquilados, semelhantes à zeólita HZSM-5.

Os Aluminofosfatos com grande conteúdo de nitrogênio, isto é, elevado número de sítios básicos, não favoreceram a produção de etilbenzeno e/ou estireno, como poderia ser esperado, uma vez que o metanol sofreu preferencialmente reação de decomposição.

Pelo conjunto dos resultados obtidos na reação de alquilação para os diferentes catalisadores, concluímos que seja necessário que o catalisador possua uma força básica intermediária aliada a uma acidez moderada e uma estrutura cristalina regular para a promover a reação de alquilação do tolueno pelo metanol na cadeia lateral.

## ABSTRACT

Styrene is not only one of the most important monomers for rubber production but it is also used in the production of polystyrene plastics. Polystyrene is one of the oldest synthetic resins and the third in volumetric production. It is largely used as packaging foam and in the production of plastic sheets.

In the traditional process ethylbenzene is dehydrogenated to produce styrene. This ethylbenzene is produced through the alkylation of benzene with ethene over an  $\text{AlCl}_3$  catalyst,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  or silica-alumina catalysts (Friedel-Crafts alkylation). Due to the high cost of this process some studies on the alkylation of toluene with methanol over basic catalysts have been made, in particular with zeolites through ionic exchange with alkaline cations.

In this work the effects of the basic sites incorporated to zeolites Y and ZSM-5 over the catalytic activity were studied for the selective production of styrene and/or ethylbenzene through the alkylation of toluene with methanol. The same study was conducted with amorphous aluminophosphates treated with ammonia at high temperatures.

The zeolite Y exchanged with Cs presented the highest selectivity for the production of ethylbenzene and styrene in the reactions of basic catalysis.

The exchanges made in the zeolites ZSM-5 were not effective for the particular reaction of basic catalysis as they produced preferentially xylenes and polialkylates, a typical result of an acid catalysis reaction.

The aluminophosphates with a great nitrogen content, *i.e.*, with a great number of basic sites, did not favored the production of ethylbenzene nor styrene. In this case methanol was preferentially decomposed.

The analysis of the whole set of results allow us to conclude that the ideal catalyst for the alkylation of the toluene's side chain with methanol should have an intermediate basic strength together with a mild acidity in a regular crystalline structure.

## 1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de processos com tecnologias limpas e mais competitivas, até produtos adaptados às necessidades da indústria, tem contribuído para o aparecimento de alternativas novas e econômicas, utilizáveis pelo mercado consumidor. As indústrias de transformação, operando com mudanças no calor, na pressão e com o uso de catalisadores, principalmente com substâncias petroquímicas, fabricam uma quantidade enorme de produtos como plásticos, fibras e borrachas cada vez a custo mais baixo. Em paralelo a isto, há hoje uma preocupação muito grande com as questões ambientais, o que tem levado a uma substituição nos processos tradicionais, como os da catálise homogênea.

Como produto resultante destas indústrias de transformação encontra-se o estireno, que é muito reativo e, quando polimerizado, pode dar produtos com excelente transparência e boas propriedades elétricas. Uma das utilizações mais importantes do estireno é na copolimerização com butadieno para a preparação da borracha sintética. O estireno é não só um monômero para a fabricação da borracha, como também é usado na produção de plásticos de poliestireno, que é uma das resinas sintéticas mais antigas, e a terceira em volume de produção, sendo usada amplamente em espuma de embalagem e na fabricação de folhas plásticas.

O processo predominante e tradicional na produção de estireno passa pelo etilbenzeno, que é proveniente da alquilação do benzeno pelo eteno pela utilização de cloreto de alumínio, ácido fosfórico ou sílica-alumina como catalisadores; seguindo-se a desidrogenação deste último a estireno. Estudos de processos que tragam mais vantagens em termos de custo material bruto comparado com a tradicional alquilação de Friedel-Crafts do benzeno pelo eteno, vêm sendo realizados experimentalmente frente a reação de alquilação do tolueno com metanol. Considerando que o tolueno é produto resultante do processo de reforma catalítica do petróleo, com a sua produção sendo superior em quantidade a xilenos e benzeno, o seu custo é mais baixo devido à sua menor utilização industrial.

Atualmente a tendência em síntese orgânica é usar catalisadores insolúveis de fácil manuseio, permitindo separar os produtos do catalisador por filtração, tornando as reações mais eficientes e minimizando os efeitos corrosivos.

## 2. OBJETIVOS

A utilização da zeólitas X e Y como catalisadores, para a reação de alquilação do tolueno com metanol vem sendo registrada pela literatura. O Rio de Janeiro abriga a única fábrica de catalisadores a base de zeólitas Y da América Latina (FCC S.A.) e, por isso, é conveniente procurar-se estudar, cada vez mais, a utilização alternativa deste catalisador em outras reações de interesse industrial, a fim de maximizar seu potencial como catalisador, resultando em ciência e tecnologia que possam ser desenvolvidas e aplicadas em nosso País.

Neste sentido, o presente trabalho tem o objetivo de estudar os efeitos de sítios básicos incorporados às zeólitas Y e ZSM-5 e a aluminofosfatos amorfos modificados, na seletividade de formação de estireno e/ou etilbenzeno para a alquilação da cadeia lateral do tolueno com metanol.

Particularmente, serão estudados os efeitos da modificação nas zeólitas por troca iônica e dos aluminofosfatos por substituição dos átomos de oxigênio por nitrogênio, sobre sua atividade catalítica e características físico-químicas. Esses efeitos serão identificados através de posterior caracterização das zeólitas, tanto modificadas quanto originais, bem como por meio de testes catalíticos. Os resultados obtidos poderão ser empregados para a determinação de

um caminho de reação a partir do qual poderão ser planejadas as condições operacionais adequadas à otimização da reação.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Aspectos Gerais

##### 3.1.1. Zeólitas

O termo "zeólita" foi utilizado inicialmente para designar uma família de minerais naturais que apresentam como propriedades particulares a troca de íons e a dessorção reversível de água. Hoje em dia, o termo engloba um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características estruturais comuns <sup>(1)</sup>.

As zeólitas foram reconhecidas como um novo grupo de minerais há mais de 200 anos atrás. Estes minerais despertaram pouco interesse até que, por volta de 1932, McBain<sup>(2)</sup> adsorveu moléculas seletivamente em zeólitas. Receberam, por isso, o nome de "peneiras moleculares".

As zeólitas englobam um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam como característica estrutural em comum um esqueleto cristalino formado pela combinação tridimensional de tetraedros  $TO_4$  (T = Si, Al, B, Ga, Ge, Fe, P, Co, ...) unidos entre si através de átomos de oxigênio comuns (fig. 1). A estrutura apresenta canais e cavidades de dimensões moleculares nos

quais se encontram os eventuais cátions de compensação, moléculas de água, outros adsorbatos e sais.

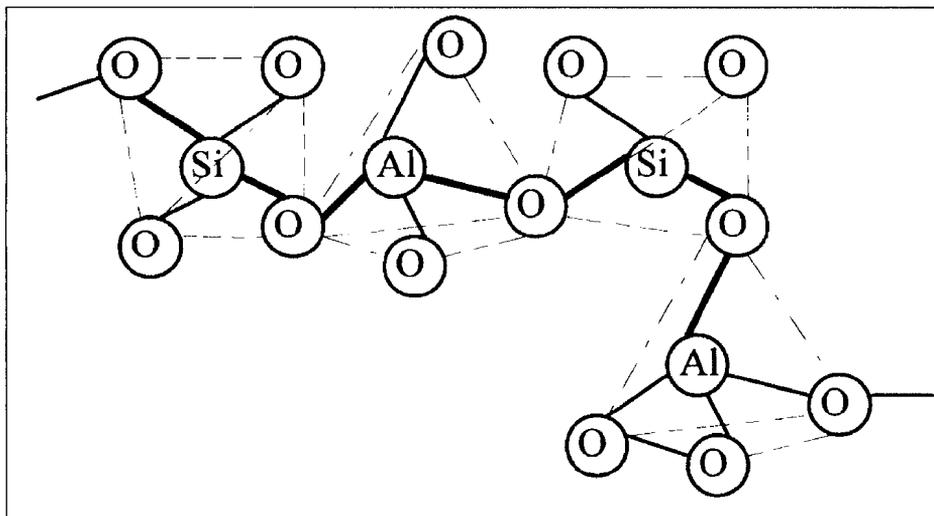


Figura 1 -Arranjo estrutural das zeólitas<sup>(2)</sup>.

As peneiras moleculares zeolíticas exibem uma carga eletrônica líquida negativa em sua rede como consequência das quatro ligações do alumínio trivalente com o oxigênio. As cargas negativas então induzidas são neutralizadas pelos chamados cátions compensadores<sup>(1)</sup>. Os tetraedros de  $\text{Si}^{+4}$  têm rede neutra e exibem alto grau de hidrofobicidade, sem capacidade para troca iônica (fig. 2).

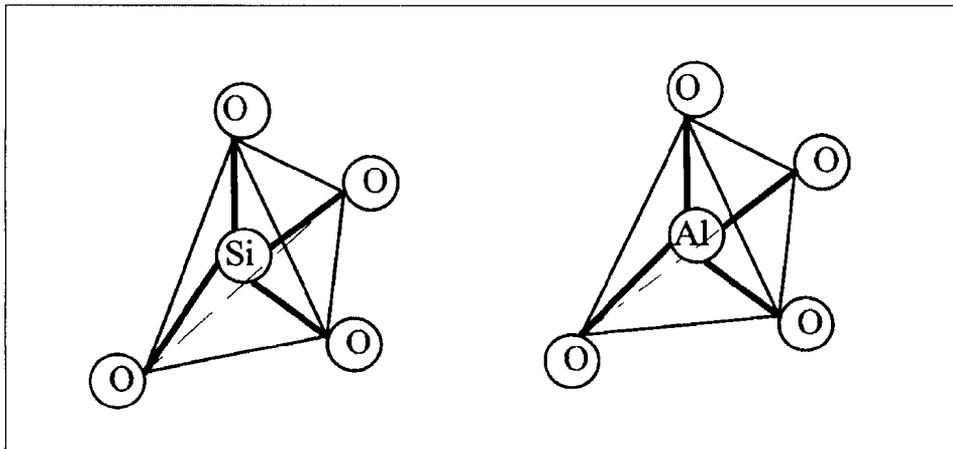
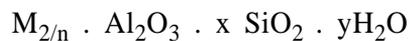


Figura 2 - Tetraedros de silício e alumínio, onde os de Si são eletricamente neutros e os de Al eletricamente ativos<sup>(2)</sup>.

As zeólitas são aluminossilicatos microporosos cristalinos que podem ser representados, empiricamente, sob a forma<sup>(2,3)</sup>.



onde M representa os cátions passíveis de troca, geralmente metais alcalinos e alcalino-terrosos, embora outro metal, não metal ou cátions orgânicos também possam ser usados para equilibrar a carga da estrutura;  $n$  representa a valência do cátion. Estes cátions estão presentes durante a síntese ou são introduzidos através de troca iônica pós-síntese<sup>(3)</sup>. O valor de  $x$  é maior ou igual a dois, porque  $Al^{3+}$  não deve ocupar sítios tetraédricos adjacentes, já que de acordo com a regra de Loewenstein<sup>(4)</sup>, a distribuição de tetraedros não é inteiramente aleatória em aluminossilicatos amorfos e cristalinos<sup>(3)</sup> e a força dos sítios ácidos estaria comprometida com a proximidade desses alumínio.

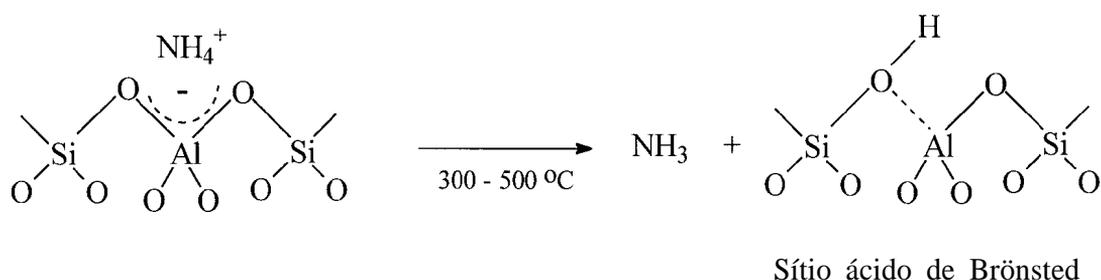
Embora não se tenha ainda uma classificação completa nem uniforme, todas as classificações encontradas na literatura são baseadas em propriedades e características morfológicas e estruturais.

As principais propriedades das zeólitas relacionadas com seu uso em catálise, segundo Jacobs<sup>(5)</sup>, são:

(A) Capacidade de troca iônica - Representada pela presença de cátions compensadores que podem ser trocados permitindo a introdução de um cátion desejado, que leva ao surgimento de importantes características do ponto de vista catalítico.

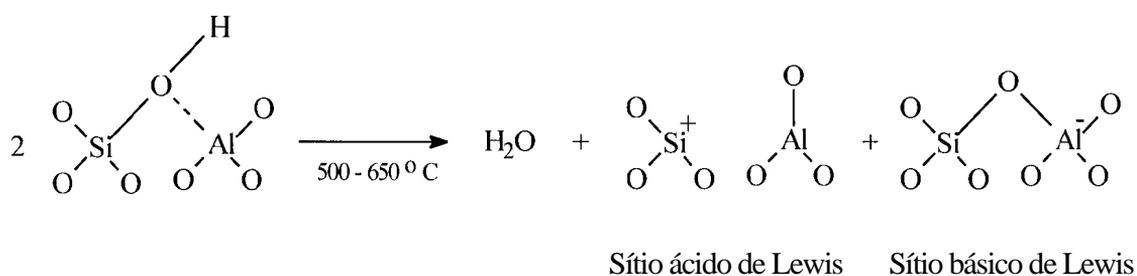
(B) Estabilidade térmica e hidrotérmica - Quando as zeólitas são aquecidas lentamente sob pressão reduzida ou numa atmosfera dinâmica inerte, as moléculas de água são gradualmente dessorvidas resultando em uma perda de massa. Esta perda de massa é detectada por análise térmica diferencial (ATD), onde se observa o aparecimento de um pico endotérmico entre 102 e 250 °C, dependendo da natureza dos cátions compensadores. Após a desidratação, os cátions polivalentes geralmente mostram uma tendência a migrarem dentro das cavidades, ou a se ligarem a um grande número de átomos de oxigênio. Por sua vez, o colapso da estrutura pode ser observado, a altas temperaturas, pelo aparecimento de um pico exotérmico no espectro de ATD. A estabilidade estrutural de uma zeólita menos estável é aumentada após troca com íons polivalentes (Ca, Mg, La, etc...). É possível também aumentar a estabilidade através de uma retirada gradual de átomos de alumínio da estrutura.

(C) Acidez - esta é uma propriedade importante das zeólitas. Sítios ácidos de Brönsted e Lewis são encontrados na forma de prótons ligados a átomos de oxigênio da estrutura zeolítica no primeiro caso, enquanto que os últimos podem ser cátions compensadores de cargas, por exemplo. Os prótons podem ser introduzidos na estrutura por troca iônica e decomposição térmica da forma amoniacal ( equação 1).



Equação 1 - Formação de sítios ácidos de Brönsted por decomposição térmica da forma amoniacal<sup>(1)</sup>.

Posterior desidratação resulta na desidroxilação e na formação de sítios ácidos e básicos de Lewis (equação 2).



Equação 2 - Formação de Sítios de Lewis por desidratação térmica de zeólitas decationizadas<sup>(1)</sup>.

(D) Efeito de peneira molecular - A retenção de um tipo de molécula a partir de uma mistura contendo moléculas de diferentes formas e tamanhos é possível graças às dimensões moleculares intracristalinas das cavidades e canais das zeólitas. Do ponto de vista catalítico, o sistema em questão constitui um catalisador seletivo caso os sítios responsáveis pelo efeito catalítico se encontrem no interior das cavidades. Esta propriedade muito importante é conhecida como seletividade de forma<sup>(6)</sup>.

Como todos os sólidos catalíticos, as zeólitas oferecem numerosas vantagens sobre a catálise homogênea: pouca ou nenhuma corrosão, nenhuma perda, alta termoestabilidade, processo contínuo de fácil montagem, etc... As aplicações industriais podem ser resumidas da seguinte forma<sup>(7)</sup>:

- Como adsorventes: a capacidade de adsorção das zeólitas depende do volume poroso e do diâmetro dos poros. Estas características permitem que elas sejam utilizadas como adsorventes tanto em processos de purificação como de separação.

- Como trocadores iônicos: aluminossilicatos muito ricos em alumínio são usados como trocadores iônicos para diminuir a dureza de águas domésticas e industriais e para a purificação de águas. Esta capacidade, recentemente, tem sido aproveitada para utilizar certas zeólitas como suporte para fertilizantes e drogas medicinais.

- Como catalisadores ou suporte de catalisadores: numerosos processos industriais de refino, petroquímica e química fina utilizam catalisadores a base de zeólitas. A sua utilização é devida, principalmente, ao incremento nos resultados de atividade e seletividade na conversão a produtos

desejados em determinadas reações, que estão relacionadas certamente às suas características ácidas.

#### 3.1.1.1. Estruturas Zeolíticas

A estrutura porosa de uma peneira molecular zeolítica é baseada numa extensa rede tridimensional de íons oxigênio, contendo geralmente estruturas tetraédricas. Além do  $\text{Si}^{4+}$  e do  $\text{Al}^{3+}$ , que definem a composição das peneiras moleculares zeolíticas, outros cátions também podem ocupar posições estruturais tetraédricas<sup>(2,3,8)</sup>.

Para a formação das redes tridimensionais específicas das estruturas cristalinas zeolíticas, existem as unidades de construção.

A unidade primária de construção (Primary Building Unit - PBU) destas estruturas é um tetraedro, contendo um átomo de oxigênio em cada vértice e, situado no interior do sítio tetraédrico, geralmente um íon  $\text{Si}^{4+}$  ou  $\text{Al}^{3+}$ <sup>(3, 8)</sup>.

Os tetraedros são conectados pelo compartilhamento de átomos de oxigênio, formando uma grande variedade de pequenos polígonos e poliedros, as unidades secundárias de construção (Second Building Units - SBU ) (fig. 3).

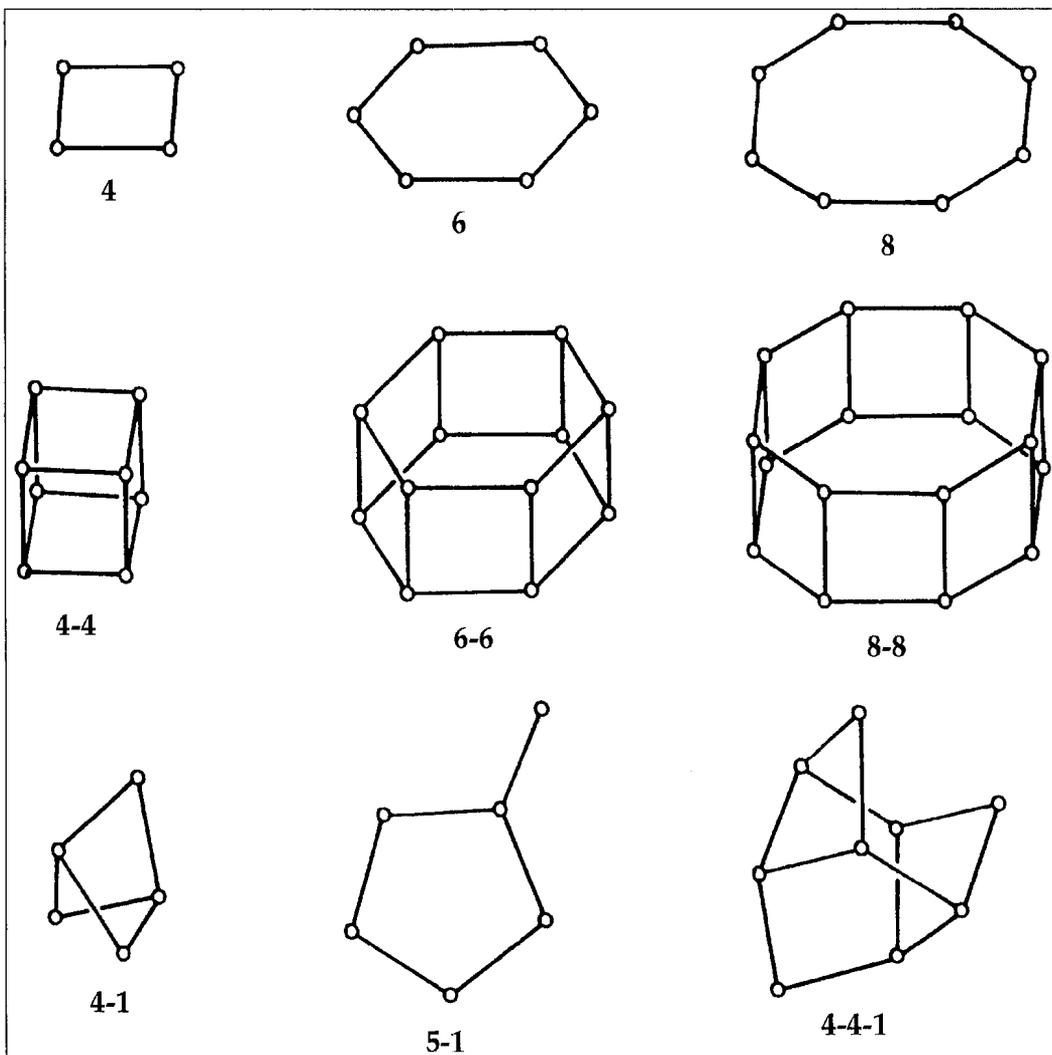


Figura 3 - Unidades secundárias de construção (SBU)<sup>(1)</sup>.

As unidades secundárias de construção (SBU) se interligam para formar vários poliedros (fig. 4), que são unidades terciárias, que por sua vez interligam-se infinitamente formando as redes tridimensionais específicas das várias estruturas zeolíticas<sup>(3, 8)</sup>. A forma mais simples de se entender a formação dessas estruturas é apresentada na figura 5.

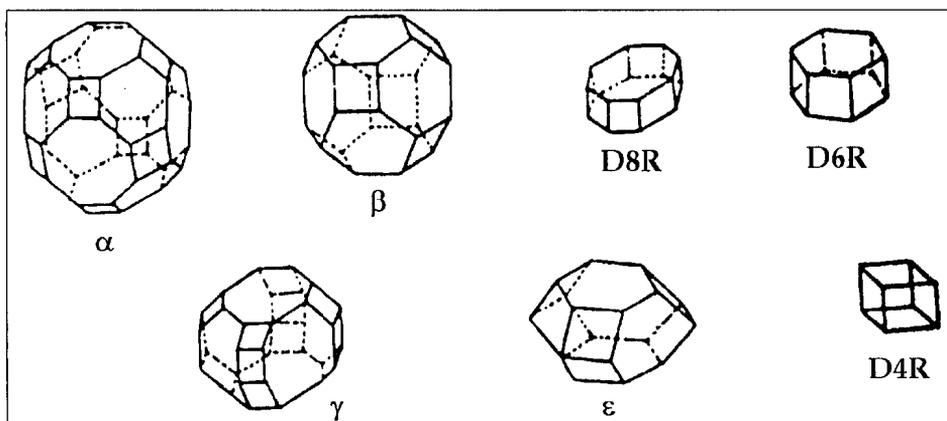


Figura 4 - Alguns poliedros presentes nas estruturas zeolíticas(1):  $\alpha$  ou cubo octaedro truncado;  $\beta$  ou octaedro truncado; D8R ou anel duplo de 8 membros; D6R ou anel duplo de 6 membros (prisma hexagonal);  $\gamma$  (18-edro);  $\epsilon$  (11-edro); D4R ou anel duplo de 4 membros.

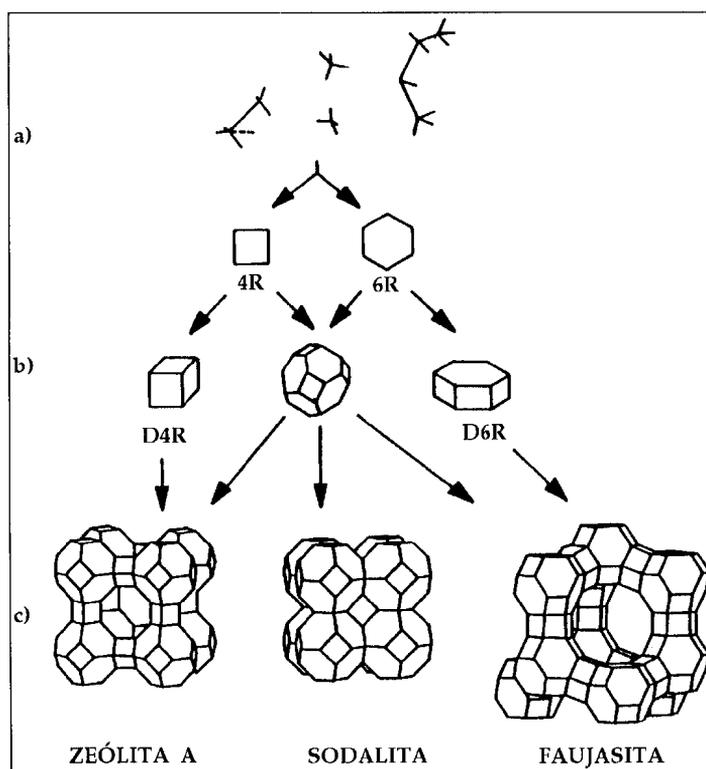


Figura 5 - Representação esquemática da formação de estruturas zeolíticas(2). a) Unidades primárias de construção (PBU), b) Unidades secundárias de construção (SBU), c) Organização terciária dos poliedros.

De acordo com as estruturas, pode-se notar que as zeólitas apresentam uma superfície interna extremamente grande em relação à superfície externa. A microporosidade e a estrutura desses sólidos permitem a transferência de matéria entre o espaço intracristalino e o meio que o rodeia. Essa transferência é, porém, limitada pelo diâmetro dos poros externos da zeólita, só podendo entrar ou sair do espaço intracristalino aquelas moléculas cujas dimensões, ou seja, o seu diâmetro cinético, sejam inferiores a um certo valor crítico, que varia de uma zeólita para outra<sup>(9-16)</sup>. Desta maneira, as zeólitas podem ser classificadas, conforme o tamanho de seus poros, como poro extragrande ( $d > 9\text{Å}$ ), poro grande ( $6\text{Å} < d < 9\text{Å}$ ), poro médio ( $5\text{Å} < d < 6\text{Å}$ ) e poro pequeno ( $3\text{Å} < d < 5\text{Å}$ ) (tabela 1)<sup>(1)</sup>.

Tabela 1. Características das estruturas porosas de algumas zeólitas<sup>(1)</sup>.

Zeólita	Átomos de O na abertura	Tipo de Poro	<sup>a</sup> Dimensões dos Poros (Å)
Y	12	poro grande	7,4
Mordenita	12 e 8	poro grande poro pequeno	6,7 x 7,0 2,9 x 5,7
Ofretita	12 e 8	poro grande poro pequeno	6,4 3,6 x 5,2
ZSM-5	10	poro médio	5,4 x 5,6 e 5,1 x 5,5
Erionita	8	poro pequeno	3,6 x 5,2
A	8	poro pequeno	4,0

<sup>a</sup>para zeólitas sódicas

A estrutura microporosa das zeólitas confere a este tipo de sólido uma seletividade muito particular tanto para adsorção como para catálise: a

seletividade de forma. Dependendo do diâmetro dos poros, esta seletividade determina que apenas algumas moléculas poderão interpenetrar nos espaços, ou seja, a molécula é capaz de se difundir mais em competição com outras por poder penetrar com mais facilidade, de acordo com o seu diâmetro cinético (tabela 2), dando seletivamente produtos com diferentes graus de conversão, mesmo que o produto em maior quantidade não seja o termodinamicamente mais estável.

Tabela 2. Diâmetro cinético de algumas moléculas orgânicas<sup>(1)</sup>.

Compostos	Diâmetro Cinético (Å)
<b>metano</b>	3,8
<b><i>n</i>-alcanos</b>	4,3
<b><i>iso</i>-butano</b>	5,0
<b>outros <i>iso</i>-alcanos</b>	5,3
<b>ciclo-hexano</b>	6,0
<b>benzeno</b>	5,7
<b><i>p</i>-xileno</b>	5,7
<b><i>o</i>-xileno</b>	6,3
<b><i>m</i>-xileno</b>	6,3

O controle desta seletividade advém de alguns fatores. O tamanho natural do poro da zeólita depende do número de átomos de oxigênio que o forma, porém esse tamanho pode alterar-se através de troca catiônica ou por deposição de espécies inorgânicas (alumínio, boro, fósforo, silício, etc.), na entrada ou no interior dos poros. Por exemplo, uma zeólita com diâmetro de poros de 4 Å permite a adsorção de *n*-parafinas. Se, porém, cátions Na<sup>+</sup>

ocuparem posições que bloqueiem parte dos poros, reduzindo assim o seu tamanho efetivo a valores ligeiramente inferiores a 4 Å, quantidades significativas de alguns compostos orgânicos de cadeia linear não serão adsorvidos. Esta limitação pode ser sanada trocando-se Na<sup>+</sup> (40% dos mesmos) por íons Ca<sup>2+</sup> ou Mg<sup>2+</sup>, que ocupam posições intercaladas por serem bivalentes, aumentando o espaço necessário para a difusão de *n*-parafinas (4,6 Å)<sup>(17)</sup>.

Três tipos de seletividade de forma podem ser distinguidos:

a) seletividade aos reagentes - está ligada à dificuldade ou impossibilidade de alguns reagentes alcançarem os sítios ativos da zeólita, por possuírem diâmetro cinético maior do que o diâmetro do poro<sup>(18)</sup> (fig. 6).

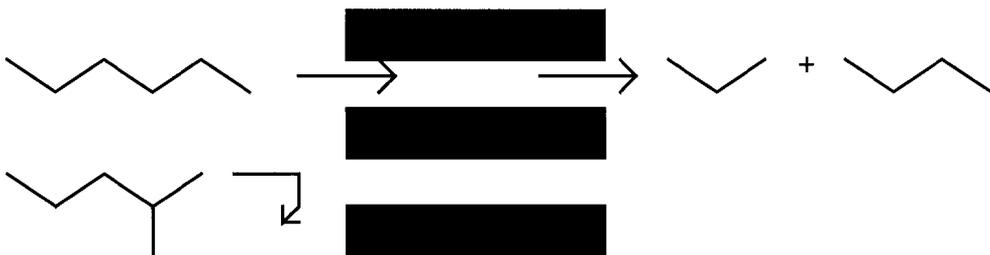


Figura 6 - Seletividade aos reagentes<sup>(1)</sup>.

b) seletividade aos produtos - os reagentes poderão perfeitamente interpenetrar, mas só sairão do poro da zeólita produtos com facilidade de difusão. Isso leva a determinados produtos preferenciais<sup>(13, 19)</sup> (fig. 7).

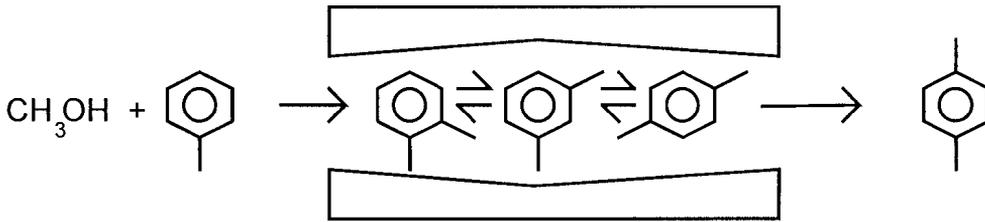


Figura 7 - Seletividade aos produtos<sup>(1)</sup>.

c) seletividade ao estado de transição - está ligada à dificuldade ou impossibilidade de formação de certos estados de transição volumosos devido a impedimentos estéricos ocasionados pelos espaços limitados existentes no interior dos poros (fig. 8).

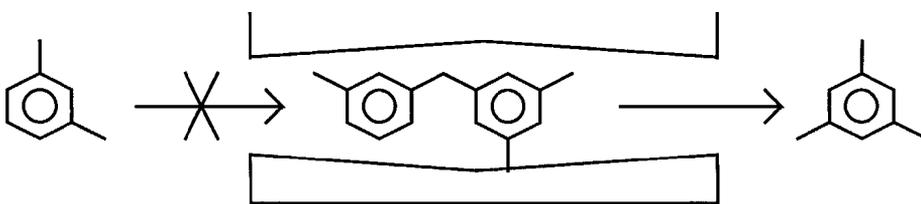


Figura 8. Seletividade ao estado de transição<sup>(1)</sup>.

Porém não é somente a estrutura geométrica dos poros que tem importância. A maior ou menor conversão, ou a obtenção de determinado

produto de forma seletiva, depende também da distribuição dos sítios ácidos, da natureza do cátion compensador, etc...<sup>(1)</sup>.

### 3.1.1.2. Efeitos do cátion na estrutura

Os cátions de compensação estão presentes nas estruturas zeolíticas para compensar a carga líquida negativa da rede.

Cátions típicos incluem os alcalinos ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  e  $\text{Cs}^+$ ), alcalino-terrosos ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ),  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  ( $\text{H}^+$ ), tetra-alkil amônios e terras raras<sup>(2, 3)</sup>. Moléculas de água também estão presentes nesses canais e cavidades das zeólitas, e assim como os cátions, neutralizam as cargas negativas, quando na forma protonada ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ).

Quanto maior o poder de ionizar a água possuírem esses cátions, mais ácidos eles serão, deixando, com isso, sítios livres extremamente ácidos que são os  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

A formação de sítios ácidos em zeólitas trocadas com cátions alcalino-terrosos e terras raras (RE) ocorre por reações de hidrólise dos cátions hidratados. Hidrólises sucessivas dos cátions RE permitem explicar a maior concentração de sítios ácidos de Brønsted em zeólitas REX e REY em comparação com zeólitas trocadas com cátions alcalino-terrosos. Estes últimos sofrem uma só reação de hidrólise<sup>(1)</sup>. Portanto, um cátion que tem alto poder ionizante torna a zeólita mais ácida. Como esses cátions ocupam posições não estruturais, são relativamente móveis, podendo ser trocados por outros cátions<sup>(8)</sup>. Entretanto, devem ser levados em consideração alguns fatores que influenciam em um processo de troca iônica<sup>(2)</sup>, tais como: natureza, tamanho e carga do

cátion, temperatura, concentração do cátion em solução, ânion associado ao cátion em solução, solvente e estrutura da zeólita a ser trocada.

### 3.1.1.3. Tipos de Zeólitas e Características principais.

Serão abordadas, neste tópico, apenas as zeólitas que deverão ser empregadas nesta tese.

#### 3.1.1.3.1. Zeólita Y

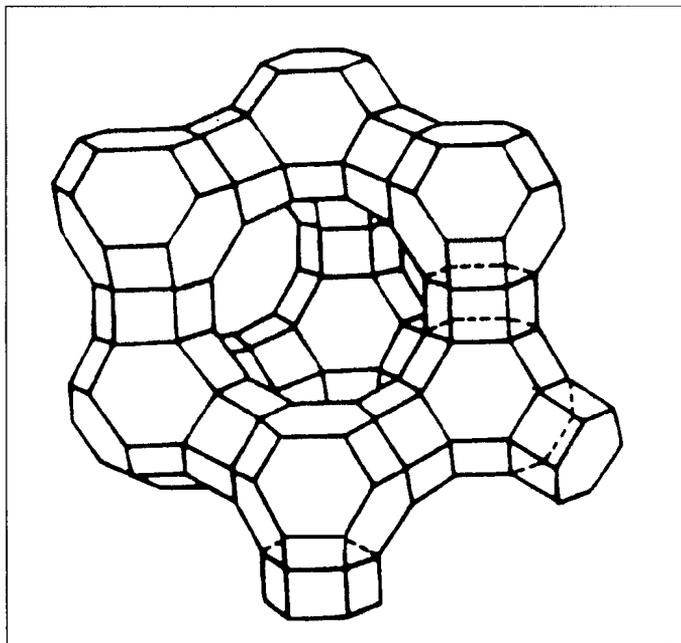


Figura 9 - Estrutura da zeólita Y<sup>(2)</sup>.

- Nome genérico: faujasitas.
- Estrutura: é caracterizada pela união entre octaedros truncados, também denominados cavidades sodalíticas ou cavidades beta, as quais unidas pelas faces

hexagonais, formam um poliedro que se encerra em uma grande cavidade, a super cavidade alfa, com um diâmetro interno de aproximadamente 13,7 Å<sup>(2, 18)</sup> (figura 9).

- *Estrutura porosa*: tridimensional.
- *Estrutura cristalina*: cúbica.
- *Parâmetro de cela unitária*:  $a = 24,7 \text{ \AA}$
- *Fórmula representativa*:  $\text{Na}_p \text{ Al}_p \text{ Si}_{192-p} \text{ O}_{384} \cdot g\text{H}_2\text{O}$ , onde  $74 > p > 48$  e  $270 > g > 250$  (dependendo do teor de alumínio)<sup>(20)</sup>.
- *Relação Si/Al*: 1,5 - 3,0.
- *Diâmetro de poro*: 12 átomos de oxigênio ( $d = 7,5 \text{ \AA}$ ), 6 átomos de oxigênio ( $d = 2,2 \text{ \AA}$ ) e 4 átomos de oxigênio ( $d = 1,6 \text{ \AA}$ ).
- *Características*: o sistema de canais formado pela conexão alternada de cavidades sodalitas e super cavidades alfa (aberturas formadas por 6 átomos de oxigênio) é inacessível à maioria das moléculas orgânicas e inorgânicas devido ao seu pequeno tamanho de poro. O sistema formado pela união de super cavidades alfa (aberturas formadas por 12 átomos de oxigênio) é suficientemente grande para permitir o acesso da maioria das moléculas orgânicas comumente utilizadas como reagentes<sup>(1)</sup>.

A zeólita Y é geralmente sintetizada na forma sódica e não apresenta atividade catalítica. A forma protônica da zeólita Y (HY) é freqüentemente obtida por troca iônica com cátions  $\text{NH}_4^+$  e sua posterior decomposição térmica entre 300 e 400 °C<sup>(21)</sup>. A troca iônica completa da zeólita Y com cátion amônio não é atingida, alcançando um máximo de 90%, devido a limitações causadas por efeito estérico<sup>(2)</sup>.

A estabilidade térmica está relacionada com a resistência ao colapso da rede cristalina sob altas temperaturas<sup>(21)</sup>. A presença de cátions

metálicos, particularmente o sódio, influencia a estabilidade térmica da zeólita Y, diminuindo a temperatura de colapso da estrutura.

As zeólitas com alto teor de alumínio possuem baixa resistência à degradação em meio ácido. Esta limitação se deve à hidrólise das ligações Al-O em pH menor do que 4<sup>(21)</sup>.

- *Aplicações principais:* Processos de refino e petroquímica, especialmente quando trocados por outros cátions multivalentes<sup>(1, 2)</sup>.

#### 3.1.1.3.2. ZSM-5

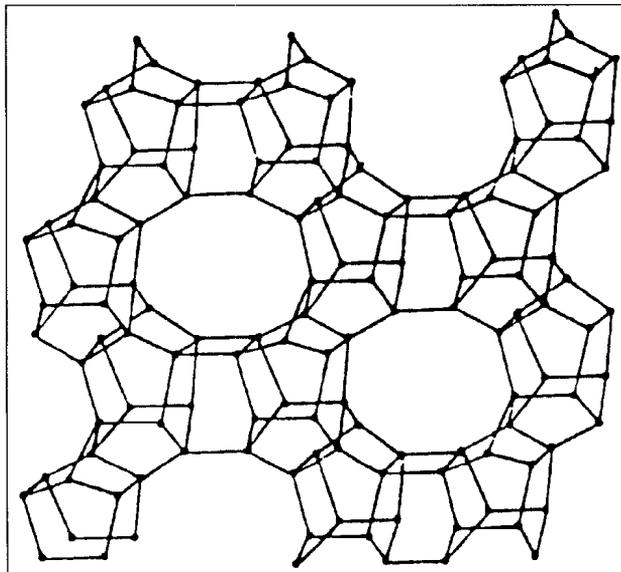
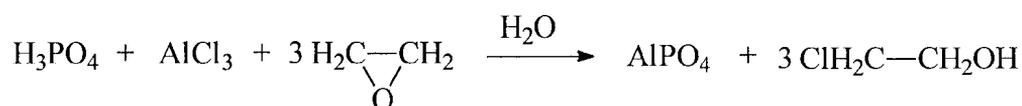


Figura 10 - Estrutura da ZSM-5<sup>(1)</sup>.

- *Nome genérico:* Pentasil
- *Estrutura:* sistema de canais elípticos que se entrecruzam, com aberturas formadas por anéis de 10 átomos de oxigênio, sendo possível a difusão em várias direções, uma vez que estes canais são interconectados<sup>(1)</sup>. A estrutura da zeólita ZSM-5 é mais adequadamente compreendida baseando-se numa SBU de 12 tetraedros, união de duas SBU 5-1 (fig. 10).
- *Parâmetros de cela unitária:* a = 20,10 - 20,07 Å, b = 19,90 - 19,86 Å, c=13,40 - 13,86 Å.
- *Fórmula representativa:*  $\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{96n}\text{O}_{192}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$
- *Relação Si/Al:* De 15 a infinito<sup>(1)</sup> (com Al ≠ 0).
- *Diâmetro de poro:* canais de dimensões similares ao diâmetro cinético do benzeno (5,8 Å) com 10 átomos de oxigênio<sup>(22)</sup>.
- *Características:* seus canais e dimensões intermediárias conferem a esta estrutura difusão e adsorção intrínsecas, dando seletividade de produtos e/ou taxa de desativação diferentes das obtidas com zeólitas de poros maiores. Os efeitos estéricos da estrutura da ZSM-5 provavelmente limitam a formação de produtos mais volumosos, e a baixa difusividade desses produtos também influencia na seletividade da reação<sup>(23)</sup>.
- *Aplicações:* a série das zeólitas ZSM a ZSM-5 situa-se entre as de maior importância nessa classe de catalisadores, e tem sido estudada devido à sua estrutura peculiar, com microporos da ordem de tamanho do anel benzênico e alta acidez. Isto lhe confere características para-seletivas<sup>(24)</sup> (alta formação de compostos *p*-substituídos), tornando-a peça indispensável na linha de produção de aromáticos alquilados, catalisando reações e simplificando processos. Seu tamanho de poro, sua alta resistência térmica, hidrotérmica e sua força ácida dão a ela grandes possibilidades de aplicação nas indústrias petroquímica e de química fina<sup>(1)</sup>.

### 3.1.2. AIPONs

Os aluminofosfatos amorfos ( $\text{AlPO}_4$ ) de área específica e estabilidade térmica, hidrotérmica e mecânica elevadas, foram sintetizados por Kearby<sup>(25)</sup> para serem utilizados no craqueamento catalítico de gasóleo. A síntese do aluminofosfato é completada pela neutralização do HCl formado na reação, pelo óxido de etileno (formação da etileno cloridrina), levando à formação de um gel transparente (equação 3).



Equação 3 - Reação entre cloreto de alumínio di-hidratado com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%) para síntese do  $\text{AlPO}_4$  de elevada área específica<sup>(25)</sup>.

Para o craqueamento do gasóleo estes  $\text{AlPO}_4$  demonstraram uma acidez total tão elevada quanto a da sílica-alumina amorfa, maior estabilidade, atividade semelhante (percentagem de craqueamento), mas produzindo, ao contrário desta, uma gasolina com baixo número de octanas. Devido às suas excelentes propriedades físicas,  $\text{AlPO}_4$  foram sugeridos para utilização como um promissor suporte catalítico e adsorvente<sup>(25)</sup>.

Partindo do estudo de desenvolvimento de novos materiais cerâmicos<sup>(26)</sup>, recentemente Grange *et al.*<sup>(27,28)</sup> sintetizaram aluminofosfatos oxinitretos (AIPONs) de alta área específica. Assim, a substituição do oxigênio pelo nitrogênio em  $\text{AlPO}_4$  amorfos ( $\text{Al/P} = 1$ ) de alta área específica, sob

temperaturas elevadas (nitretação), resultou na formação de ALPONs, os quais apresentaram características básicas fortes quando comparados ao óxido de magnésio (MgO)<sup>(27)</sup>.

O controle da temperatura e do tempo de nitretação do aluminofosfato precursor permite obter sólidos com razão O/N diferentes, variando assim as propriedades ácido-base dos aluminofosfatos oxinitretos (ALPONs). Pelos resultados obtidos da substituição do oxigênio pelo nitrogênio, observou-se que a concentração percentual de nitrogênio segue uma linearidade, para as mesmas condições de nitretação ao longo do tempo, tornando-se constante a partir de 36 horas<sup>(28)</sup> (figura 11).

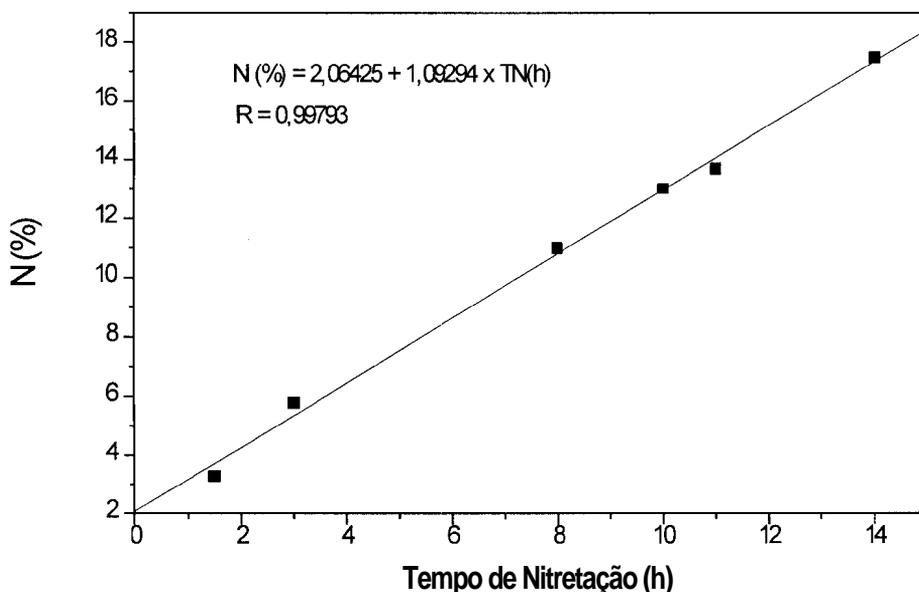


Figura 11 - Correlação entre os teores de N introduzidos e o tempo de nitretação com NH<sub>3</sub> para AlPO<sub>4</sub> a 800 °C<sup>(28)</sup>. TN = Tempo de nitretação.

## 3.2. Efeito da Modificação do catalisador na alquilação do tolueno com metanol

### 3.2.1. Considerações gerais

A alquilação do tolueno pelo metanol, na qual o tolueno é seletivamente convertido a xilenos ou a uma mistura de estireno e etilbenzeno, foi investigada<sup>(30)</sup> intensivamente. A alquilação na cadeia lateral do tolueno com metanol, resultando em estireno e/ou etilbenzeno como produtos principais, foi estudada experimentalmente por vários autores<sup>(29-31)</sup>. Em termos de produção de estireno, este processo oferece vantagens pelo baixo custo de material bruto comparado com a tradicional alquilação de Friedel-Crafts de benzeno pelo eteno<sup>(30)</sup>.

É conhecido que alquilação no anel aromático do tolueno com metanol para produzir xilenos é catalisada por sólidos ácidos, tal como sílica-alumina<sup>(32)</sup> e zeólitas trocadas com cátions multivalentes<sup>(33)</sup>. Entretanto, a alquilação na cadeia lateral para formar uma mistura de estireno e etilbenzeno ocorre sobre catalisadores com propriedades básicas como, por exemplo, zeólitas X e Y trocadas com cátions alcalinos<sup>(34,35)</sup>, MgO-TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub><sup>(36)</sup>. É interessante, portanto, a constatação de que a seletividade da alquilação do tolueno com metanol depende de vários fatores, tais como a composição química da zeólita (conteúdo de alumínio, tipo de cátion), ou seja, suas propriedades ácidas e básicas, tempo de contato com o catalisador, conversão, temperatura, etc.<sup>(37)</sup>.

A seletividade para a alquilação na cadeia lateral do tolueno sobre zeólitas trocadas com cátions alcalinos, em oposição à alquilação no anel

benzênico, cresce com a seqüência de tamanho do cátion alcalino ( $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$ )<sup>(30)</sup>.

As zeólitas mais encontradas na literatura modificadas com cátions alcalinos são a X e Y, sendo que a zeólita X foi considerada mais efetiva do que a zeólita Y para a produção de estireno e etilbenzeno na alquilação da cadeia lateral do tolueno com metanol<sup>(38)</sup>. Porém, foi verificado que zeólita X trocada com  $\text{Cs}^+$  teve baixa atividade para esta reação, que foi relacionada com uma perda parcial da cristalinidade ocorrida durante o processo de troca iônica<sup>(39)</sup>.

Os espectros de infravermelho de piridina adsorvida sobre zeólitas (X e Y) não revelaram a presença de sítios ácidos em zeólitas Na, K, Rb,  $\text{Cs}$ <sup>(39)</sup> e trocadas com cátions alcalinos em geral<sup>(40)</sup>. Estes resultados fortalecem a idéia de que a formação de estireno e etilbenzeno pela alquilação na cadeia lateral do tolueno é devida ao caráter básico do catalisador.

Giordano *et al.*<sup>(41)</sup> relataram também que alquilação do tolueno com metanol sobre zeólitas se processa por dois caminhos diferentes, dependendo da natureza da zeólita, produzindo etilbenzeno estireno e/ou xilenos. Seus resultados indicaram que a atividade e a seletividade são ditadas pela acidez das zeólitas, com as menos ácidas (NaY, NaX, NaM, etc...) produzindo somente etilbenzeno e estireno e as mais ácidas (HZSM-5) Catalisando a formação de xilenos.

### 3.2.2. Caminhos da Reação

A alquilação da cadeia lateral do tolueno com metanol, leva à conversão de tolueno tanto em estireno quanto em etilbenzeno. O processo de formação desses produtos, porém, não está esclarecido de forma satisfatória. Por esta razão, Itoh *et al.*<sup>(29)</sup> examinaram, pela utilização da técnica de reação em pulso, se esta reação ocorre consecutivamente ou concorrentemente, e se consecutiva, qual o primeiro produto formado.

A técnica de reação em pulso utilizada, consistiu em injetar os reagentes (tolueno e metanol), separadamente, em intervalos de tempos diferentes sobre o catalisador suportado em leito fixo, utilizando-se microdosadores, procurando avaliar o efeito dos intervalos dos pulsos nos rendimentos de estireno e etilbenzeno<sup>(29)</sup> (figura 12).

Uma das vantagens desta técnica, quando comparada à técnica de reação em fluxo, é que, desde que os componentes dos reagentes e dos produtos sejam facilmente separados ou tendam a se separar um do outro dentro do reator de pulso, um produto primário é mais facilmente confirmado<sup>(42)</sup>. Como mostrado na figura 12, o rendimento de estireno obtido pelo uso da técnica em pulso foi muito maior que o de etilbenzeno, enquanto que o rendimento de estireno e etilbenzeno obtido pela técnica de fluxo foi aproximadamente o mesmo, como pode ser observado na tabela 3.

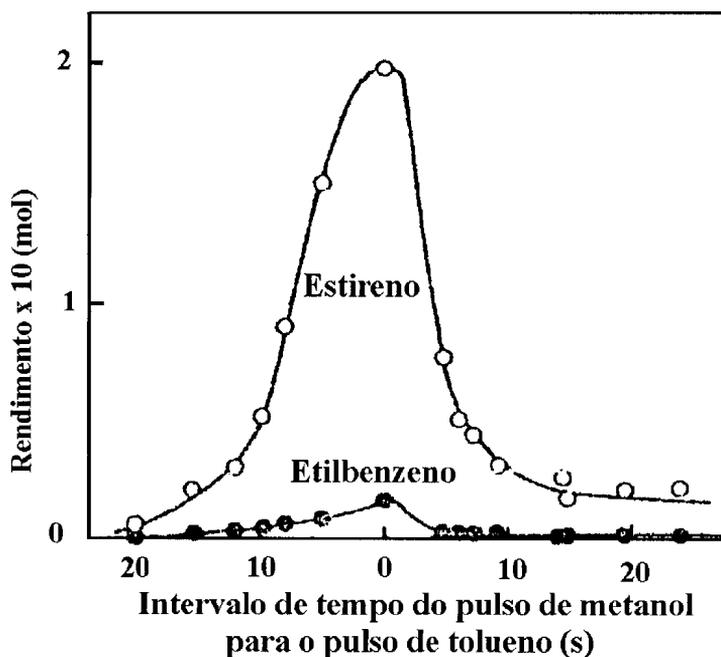


Figura 12 - Efeito dos intervalos dos pulsos nos rendimentos da formação de estireno e etilbenzeno na alquilação da cadeia lateral do tolueno com metanol. Condições da reação: catalisador KX; massa: 251 mg; temperatura de reação: 425 °C; pulso de metanol: 0,2 µl; pulso de tolueno: 1,0 µl<sup>(29)</sup>.

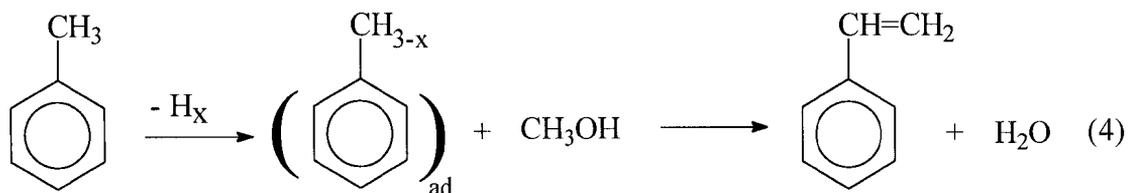
Tabela 3. Rendimento de Estireno e Etilbenzeno na alquilação da cadeia lateral do tolueno com metanol pela técnica de fluxo<sup>(29)</sup>.

	KX	KY	KA	KM	Si/Al-K-Cu
Etilbenzeno (%)	7,1	0,6	0,3	0,3	0,0
Estireno (%)	7,4	0,7	0,0	0,0	0,0
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,5	5,0	2,0	9-10	5,1
Diâmetro da Cavidade (Å)	7,4	7,4	4,2	6,7	---

Condições da reação: 425 °C; massa de catalisador/razão de alimentação dos reagentes (tolueno+metanol): 40 g.h/mol; N<sub>2</sub>/razão de alimentação dos reagentes (tolueno+metanol): 5,0; tolueno/metanol: 6,0.



cadeia lateral do tolueno: a dissociação das ligações C-H do grupo metila do tolueno é seguida pela reação do metanol com espécies intermediárias derivadas do tolueno adsorvido (equação 4).



Desta forma, alguns experimentos foram realizados para estabelecer um mecanismo para alquilação na cadeia lateral do tolueno com metanol<sup>(29)</sup>; onde  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_{3-x})_{\text{ad}}$  representam espécies adsorvidas de tolueno. Nestas espécies, o átomo (ou átomos) de hidrogênio do grupo metila do tolueno é (ou são) abstraído(s). Se a alquilação com tolueno ocorre de acordo com a equação 4, é esperado que a abstração de hidrogênio do grupo metila do tolueno deva aumentar o rendimento desta reação<sup>(29)</sup>. Porém, a adição de metais com atividade desidrogenante sobre o catalisador KX não promoveu nenhuma alteração nos rendimentos da reação de alquilação do tolueno. Isto sugere que a alquilação na cadeia lateral do tolueno não ocorra segundo a equação 4, mas segundo as reações expressas nas equações de 1 a 3 (esquema 1). A proposição deste esquema foi sustentada pelos resultados de cálculos teóricos<sup>(29)</sup> em um estudo mais detalhado do mecanismo de alquilação da cadeia lateral do tolueno com formaldeído ou metanol sobre zeólitas modificadas com potássio.

Embora ambos, metanol e formaldeído, possam reagir com tolueno para formar estireno e etilbenzeno, tem-se observado uma maior reatividade do formaldeído com maior rendimento de estireno a etilbenzeno<sup>(39)</sup>. Pelo uso da espectroscopia no infravermelho, têm-se também evidências de que a formação

de formaldeído ocorre durante a decomposição do metanol sobre zeólitas do tipo X trocadas com cátions alcalinos<sup>(43)</sup>. Estes resultados sugerem que o formaldeído é o verdadeiro agente alquilante do tolueno para formar estireno, produto primário, e quando metanol é usado como reagente, formaldeído é produzido pela desidrogenação do metanol, agindo como agente alquilante desta reação, uma vez que o formaldeído é mais reativo do que o metanol, face à maior eletrofilicidade do carbono do formaldeído comparado com o do metanol<sup>(29)</sup>.

### 3.2.3. Atividade dos sítios ácidos e básicos das zeólitas na alquilação

Evidências consideráveis têm sugerido que "sítios básicos" são essenciais para a alquilação na cadeia lateral do tolueno com metanol, conforme demonstrado por Itoh *et al.*<sup>(29)</sup> por cálculos teóricos de química quântica. Entretanto, é improvável que a alquilação na cadeia lateral do tolueno seja catalisada apenas por sítios básicos. É conhecido que a alquilação no anel benzênico é catalisada apenas por sítios ácidos, enquanto que a alquilação na cadeia lateral não é apenas favorecida por sítios básicos, mas a presença deles é indispensável a este tipo de reação<sup>(29)</sup>. Sítios básicos parecem promover (i) a desidrogenação do metanol a formaldeído<sup>(39)</sup> e (ii) a abstração do próton do grupo metila do tolueno para formar um carbânion intermediário reativo<sup>(34)</sup>.

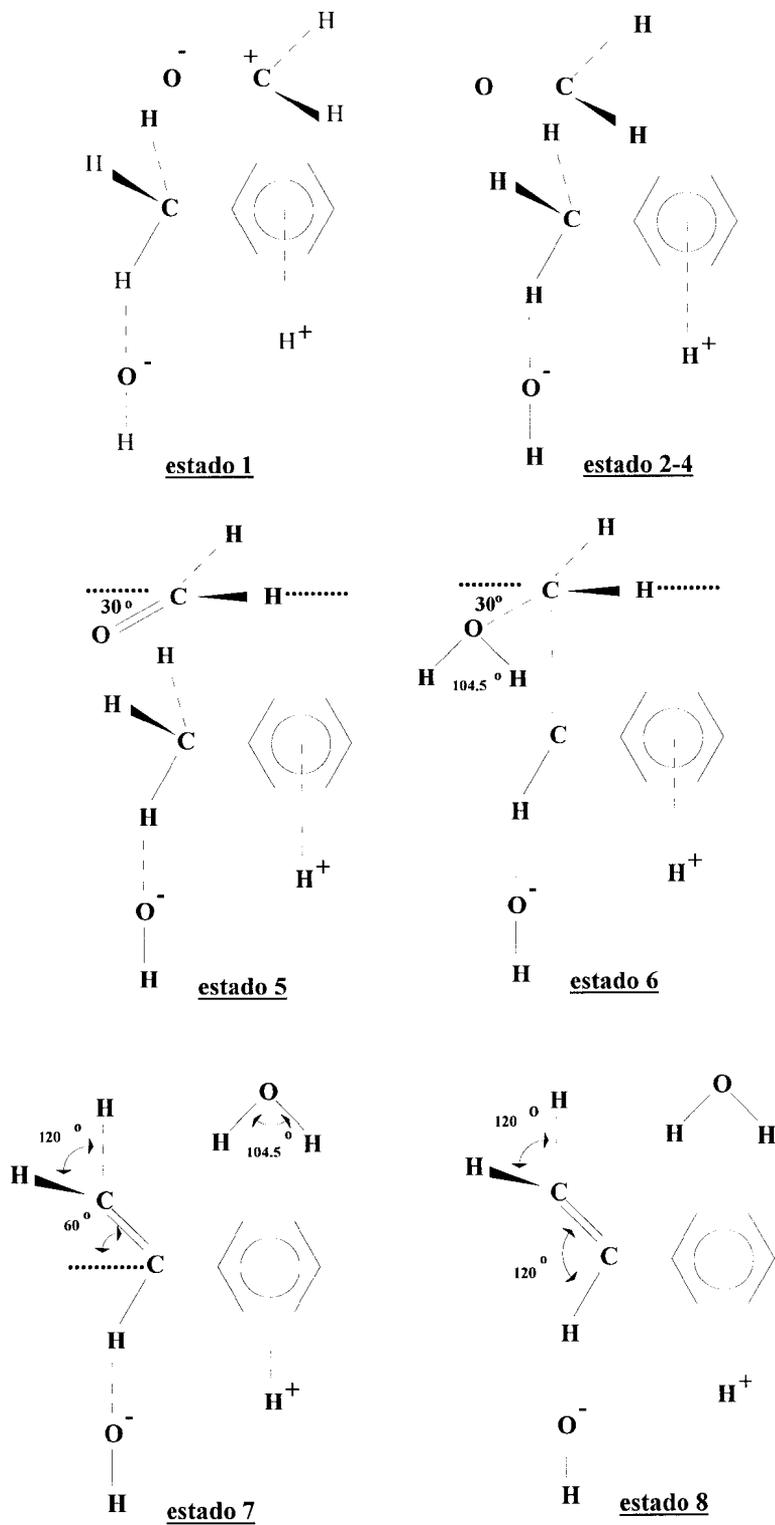
Alguns autores sugeriram que sítios ácidos (Lewis e/ou Brønsted) podem interagir com os elétrons  $\pi$  do anel do tolueno para influenciar a adsorção do tolueno e, assim, aumentar a acidez dos prótons metílicos<sup>(44, 29)</sup>. Foi sugerido também que sítios ácidos podem auxiliar na diminuição da reatividade do formaldeído suprimindo a sua decomposição a CO e H<sub>2</sub>. Unlander e Barker<sup>(44)</sup> demonstraram por espectroscopia no infravermelho que a oclusão de boro (provavelmente na forma B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nos poros da zeólita aparentemente não

influencia a adsorção do tolueno, mas influencia significativamente a adsorção do formaldeído. Neste caso, o boro pode reduzir a decomposição do formaldeído em qualquer dos casos (i) provendo acidez na área em torno dos sítios básicos ativos ou (ii) neutralizando sítios básicos fortes, os quais podem promover a decomposição do formaldeído a CO e H<sub>2</sub>. Esses resultados foram sustentados por Itoh *et al.*<sup>(29)</sup> que, por cálculos teóricos, mostraram que o formaldeído é muito mais estável quando interage com um sítio ácido (H<sup>+</sup>) do que com um sítio básico (OH<sup>-</sup>), o que pode sugerir que a reação de decomposição do formaldeído é mais fortemente influenciada pela presença de sítios básicos fortes do que pela presença de sítios ácidos fortes<sup>(45,46)</sup>.

Conseqüentemente, a função dos sítios ácidos e básicos na alquilação na cadeia lateral do tolueno com metanol (formaldeído) pode ser resumida no seguinte: os sítios básicos determinam a seletividade da alquilação na cadeia lateral do tolueno, através da interação com o grupo metila do tolueno, enquanto que os sítios ácidos influenciam na adsorção do tolueno pela zeólita, tornando o anel benzênico menos reativo, bem como tornam o metanol (formaldeído) mais estável à decomposição a CO e H<sub>2</sub>.

A fim de investigar os detalhes da reação tolueno adsorvido e formaldeído, foram feitos cálculos<sup>(29)</sup> para oito estados desta reação, como mostra o esquema 2, a partir dos quais pode-se verificar como a reação ocorre em cada um de seus estados com a cooperação dos dois tipos de sítio. O estado 1 é composto de formaldeído livre e tolueno interagindo com ambos, H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup>. Nos estados 2 a 4 o formaldeído se aproxima do grupo metila do tolueno, num plano paralelo à superfície do catalisador. No estado 5, há uma rotação de 30° no formaldeído. No estado 6, dois átomos de H são transferidos e H-O-H é formada. O estado 7 é composto de água livre e estireno interagindo com ambos os sítios

$H^+$  e  $OH^-$ . O estado 8 é composto de água livre e estireno desorvido da superfície do catalisador.



Esquema 2 - Estados durante o curso da reação do tolueno e formaldeído<sup>(29)</sup>.

### 3.2.4 - Tipos de zeólitas modificadas com cátions alcalinos

As zeólitas mais citadas na literatura para a reação de alquilação do tolueno com metanol são as do tipo X e Y, sendo em alguns casos incluídas mordenita e ZSM-5. As zeólitas X e Y apresentaram maior atividade catalítica do que a ZSM-5 e a mordenita para a reação em questão<sup>(47)</sup>.

Yashima *et al.*<sup>(39)</sup> obtiveram uma mistura de estireno e etilbenzeno de forma seletiva na alquilação do tolueno com metanol sobre as zeólitas trocadas com Na, K, Rb e Cs. As zeólitas testadas foram as do tipo X e Y onde observou-se que a atividade catalítica foi maior nas do tipo X do que nas correspondentes do tipo Y, com a atividade dependendo também da basicidade do metal alcalino trocado.

Bezoukhanova *et al.*<sup>(48)</sup> e Su *et al.*<sup>(37)</sup> consideraram a relação entre a basicidade e a carga do oxigênio ligado para zeólitas X e Y modificadas com cátions alcalinos. Com o aumento do raio dos cátions alcalinos de compensação (Li<Na<K<Rb<Cs), a carga do átomo de oxigênio aumenta, aumentando a força dos sítios básicos. Porém, a zeólita X trocada com cério tem menor atividade para esse tipo de alquilação. Este comportamento foi associado a uma possível perda da cristalinidade<sup>(39)</sup> ou pela obstrução dos poros. Porém, a cristalinidade medida por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier pela técnica da reflectância difusa (DRIFT) para zeólitas Y modificada com cátions alcalinos<sup>(49)</sup>, mostrou que a cristalinidade não foi afetada pelo processo de troca indicando que a obstrução dos poros possa ser o fator determinante do desempenho catalítico. Mas, foi para a zeólita do tipo Y trocada com o cátion Cs que foram obtidos os melhores rendimentos, como pode ser observado na tabela 4<sup>(39)</sup>.

Tabela 4. Atividade de zeólitas trocadas com cátions alcalinos na alquilação do tolueno com metanol<sup>(39)</sup>.

Rendimentos (moles%)							
Catalisador	% de troca	etilbenzeno	estireno	<i>o</i> -xileno	<i>m</i> -xileno	<i>p</i> -xileno	benzeno
LiY	81	0	0	3,1	1,0	1,1	traços
NaY	--	traços	traços	0	0	0	0
KY	90	1,4	0,6	0	0	0	0
RbY	65	1,4	1,6	0	0	0	0
CsY	70	2,0	1,7	0	0	0	0
LiX	75	0	0	1,1	0,4	1,2	traços
NaX	--	0,8	3,3	0	0	0	0
KX	90	5,1	1,9	0	0	0	0
RbX	70	6,8	4,2	0	0	0	0
CsX	77	traços	1,2	0	0	0	0

Com aumento do tamanho do cátion alcalino trocado, isto é, de Li para Cs, é esperado um aumento da carga dos átomos de oxigênio associados aos átomos de alumínio na estrutura da zeólita<sup>(37)</sup>, aumentando assim a sua basicidade.

Vasanthi *et al.*<sup>(50)</sup> utilizando estudo da adsorção de CO<sub>2</sub> para zeólitas Y modificadas com cátions alcalinos, esperavam comprovar que com o aumento do tamanho do cátion trocado ocorreria um aumento da adsorção de CO<sub>2</sub>, aumentando assim a basicidade do oxigênio associado a estrutura. Entretanto, ao invés de um aumento na adsorção, foi observada uma diminuição. Esta diminuição da adsorção de CO<sub>2</sub> de NaY para CsY, segundo os autores<sup>(50)</sup>, poderia estar associada a uma possível perda parcial da cristalinidade do

catalisador ocorrida durante o processo de troca iônica, como pode ser observada nos difratogramas para as amostras zeólita Y na figura 13.

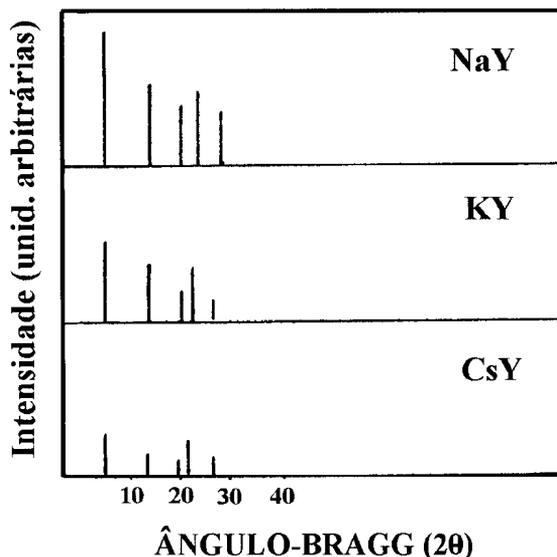


Figura 13 - Exemplos de DRX da zeólita Y trocada com cátions alcalinos<sup>(50)</sup>.

Utilizando como teste catalítico a alquilação do tolueno com isopropanol, foi observado<sup>(50)</sup> para a zeólita Y trocada com potássio um aumento na formação de *iso*-butilbenzeno de 26 para 30,8% (NaY para KY). Todavia, para a zeólita trocada com Cs houve uma diminuição de 26 para 17,1% (NaY para CsY). Esta diminuição na conversão foi associada como consequência de uma perda parcial da cristalinidade do catalisador<sup>(50)</sup>.

Itoh *et al.*<sup>(29)</sup> testaram as atividades e cristalinidades de vários catalisadores trocados com potássio, relatando que os catalisadores do tipo X são os mais adequados para alquilação na cadeia lateral do tolueno com metanol. A ordem de atividade das várias zeólitas testadas foi  $KX > KY > KA > KM$ , como pode ser observada na tabela 3.

Estes autores<sup>(29)</sup> concluíram que uma estrutura cristalina regular com uma cavidade tal como a do catalisador KX torna-se muito importante para a alquilação na cadeia lateral do tolueno com metanol.

Uma grande seletividade para a formação de etilbenzeno foi encontrada por Engelhardt *et al.*<sup>(30)</sup>, que trabalharam com zeólitas tipo X na forma sódica, trocadas com K e Cs e contendo excesso de hidróxidos alcalinos. Na troca iônica, ao invés do sal alcalino, usaram solução de hidróxido alcalino, aumentando com esse procedimento a seletividade de maneira considerável na alquilação da cadeia lateral do tolueno.

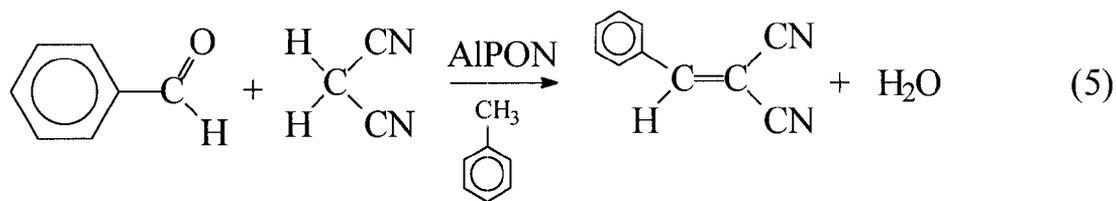
Os efeitos das modificações nas zeólitas têm sido explorados também através de conversões do 2-propanol a propeno e acetona, quando adsorvido sobre as zeólitas X e Y trocadas com cátions alcalinos<sup>(48)</sup>. Neste caso, o catalisador pode acarretar tanto desidratação quanto desidrogenação do álcool a propeno e acetona, respectivamente. A atividade das diferentes zeólitas trocadas depende da natureza do íon metálico com a qual elas foram trocadas. De acordo com Yashima *et al.*<sup>(51)</sup>, a atividade das zeólitas no sentido da desidrogenação (catálise básica) diminui na seqüência CsY para LiY, enquanto no caso da desidratação (catálise ácida) a atividade aumenta na mesma seqüência.

A adição de piridina à reação de conversão do 2-propanol envenena os sítios ativos para a desidratação, mas não para a desidrogenação. Por outro lado, a adição de fenol reduz significativamente a atividade desidrogenante e aumenta a atividade no sentido da desidratação. Estes resultados revelam a presença de sítios ácidos e básicos nestas zeólitas.

Barthomeuf<sup>(52)</sup> usando medidas experimentais da intensidade do estiramento da vibração NH no infravermelho para o pirrol adsorvido sobre zeólitas Y trocadas com cátions alcalinos e outros materiais, observou o aumento da basicidade do oxigênio associado à estrutura na ordem LiY para CsY. Esta ordem também foi confirmada usando espectroscopia no infravermelho para adsorção de benzeno<sup>(51, 53)</sup> e espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) para adsorção de pirrol<sup>(54)</sup>.

### 3.3. Aluminofosfatos oxinitretos (AIPONs) como catalisadores básicos

Foi mostrado experimentalmente que é possível trocar átomos de oxigênio por átomos de nitrogênio em sílica amorfa<sup>(55)</sup> e aluminofosfatos microporosos (AlPO-5)<sup>(56)</sup> pelo tratamento desses materiais em temperaturas elevadas na presença de NH<sub>3</sub>. Mais recentemente Grange *et al.*<sup>(27)</sup> demonstraram que esta substituição pode ocorrer também, em larga escala, em aluminofosfatos amorfos de alta área específica, resultando em oxinitretos (AIPONs). Estes sólidos exibem características básicas, controladas pelo conteúdo de nitrogênio introduzido durante o tratamento com NH<sub>3</sub>, isto é, pelo tempo de nitretação, controlando, assim, a reatividade destes sólidos para as reações onde estes sítios básicos estarão envolvidos. AIPONs foram utilizados como catalisadores na condensação de benzaldeído com a malononitrila<sup>(27)</sup>, proporcionando conversões elevadas diretamente proporcionais ao conteúdo de nitrogênio substituído. Nas condições experimentais testadas (50°C, a pressão atmosférica)<sup>(27)</sup>, somente o produto da condensação de Knoevenagel foi observado para esta reação (equação 5).



Esta reação tem sido extremamente utilizada em síntese orgânica para produzir ligações dupla carbono-carbono (alquenos) com bons rendimentos a partir de moléculas contendo grupo carbonila, e não possuindo hidrogênio em posição  $\alpha$ , impossibilitando, assim, reações de auto-condensação. A condensação de Knoevenagel é catalisada por bases em condições brandas de reação<sup>(57)</sup>.

Recentemente, Massinon *et al.*<sup>(58)</sup>, utilizando AIPONs com diferentes conteúdos de nitrogênio como catalisadores e cianoacetato de etila ou malononitrila e benzaldeído como reagentes, observaram que estes oxinitretos são capazes de catalisar a condensação de Knoevenagel entre estes reagentes (figura 14).

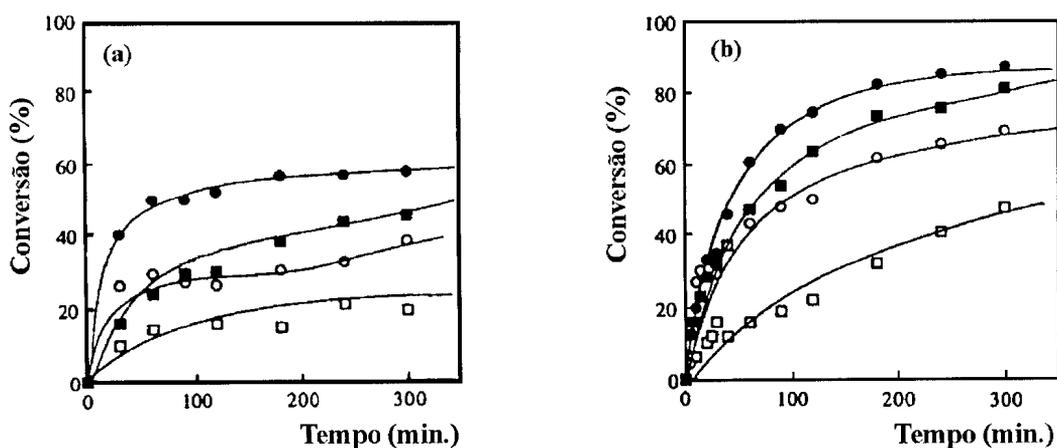


Figura 14 - Gráficos de conversão contra tempo para a reação de benzaldeído com: (a) cianoacetato de etila, (b) malononitrila. ( $\square$ ) %N = 3%, ( $\blacksquare$ ) %N = 8%, ( $\circ$ ) %N = 13% e ( $\bullet$ ) %N = 20%<sup>(58)</sup>.

A força dos sítios básicos permite a reação de Knoevenagel, mas não a adição do tipo Michael. Estes resultados foram sustentados por Climent *et al.*<sup>(59)</sup>, que utilizaram como reagentes malonato de dietila, cianoacetato de etila ou malononitrila e benzaldeído, e catalisadores como a hidrotalcita ou o MgO, além dos AIPONs. A hidrotalcita é um composto de Mg-Al preparado pela autoclavagem dos sais de nitrato de Mg e Al em solução alcalina de carbonato e hidróxido de sódio, que fornece um sólido catalítico de elevada área específica ( $\approx 200 \text{ m}^2/\text{g}$ )<sup>(59)</sup> Observou-se que estes dois últimos catalisadores, a hidrotalcita e o MgO, são capazes de promover, além da reação de Knoevenagel entre benzaldeído e malonato de dietila, também a adição do tipo Michael e a descarboxilação do produto formado, indicando que os sítios básicos destes catalisadores são mais fortes do que os dos AIPONs. Apesar do menor caráter básico apresentado pelos AIPONs, estes se mostraram mais adequados para realizar a condensação de Knoevenagel, especialmente quando adições de Michael podem ocorrer, de modo que a seletividade destes oxinitretos é maior do que a demonstrada pela hidrotalcita ou MgO<sup>(59)</sup>.

A natureza dos sítios básicos presentes nos AIPONs não é ainda conhecida exatamente, mas trabalhos<sup>(59, 60)</sup>, utilizando espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)<sup>(59)</sup>, têm procurado identificar os sítios responsáveis pelo comportamento básico nos AIPONs.

Durante a formação dos oxinitretos, a partir dos aluminofosfatos amorfos, pelo tratamento com  $\text{NH}_3$  em altas temperaturas, algumas substituições possíveis dos vários tipos de átomos de oxigênio por átomos de nitrogênio podem ocorrer, isto é, ligações Al-O-P, Al-OH e P-OH podem formar grupos Al-NH-P, Al-NH<sub>2</sub> e P-NH<sub>2</sub>, respectivamente, cada um destes exibindo força básica

diferente da dos outros. Portanto, é importante conhecer o tipo e a quantidade relativa dos sítios básicos formados no tratamento aplicado<sup>(59)</sup>.

A espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) parece ser uma técnica apropriada para o monitoramento dos diferentes grupos  $\text{NH}_x$  presentes na superfície destes catalisadores<sup>(58)</sup>. Os resultados obtidos com esta técnica para os vários AIPONs sintetizados por Climent *et al.*<sup>(58)</sup> indicaram que durante o tratamento dos  $\text{AlPO}_4$  amorfos com  $\text{NH}_3$ , em alta temperatura, somente grupos do tipo  $\text{NH}^-$  e  $\text{NH}_2^-$  foram formados, sendo estes os responsáveis pelos sítios básicos ativos.

A duração do tratamento é um fator importante para as quantidades das espécies formadas. Com o aumento do tempo de tratamento com  $\text{NH}_3$  foi observado um aumento na banda no FTIR associada às espécies  $\text{NH}^-$  e  $\text{NH}_2^-$ , enquanto que a banda correspondente exclusivamente ao  $\text{NH}_2^-$  praticamente não foi afetada<sup>(59)</sup>. Estes resultados indicam que a razão dos sítios associados a aminas secundárias ( $\text{NH}^-$ ) e primárias ( $\text{NH}_2^-$ ) cresce com o tempo de tratamento com  $\text{NH}_3$ , aumentando, portanto, a proporção dos grupos básicos mais fortes ( $\text{NH}^-$ ). Isto é confirmado pela correlação da atividade com o conteúdo de nitrogênio quando as reações testadas requerem um caráter básico maior<sup>(59)</sup>. No caso da possibilidade de formação de grupos de aminas terciárias, estes não foram observados para os  $\text{AlPO}_4$  amorfos substituídos, mas resultados para silicatos<sup>(61)</sup> e para fosfatos<sup>(62)</sup>, indicam que este tipo de grupo somente é formado a temperaturas elevadas (>1200K).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Catalisadores:

Para as reações de alquilação do tolueno com metanol e a condensação de benzaldeído com malononitrila (condensação de Knoevenagel), foram utilizados os seguintes catalisadores:

- Y (Formas HY e modificada com cátions alcalinos, Li, Na, K e Cs);
- ZSM-5 (Formas H-ZSM-5 e modificada com cátions alcalinos, Li, Na, K e Cs) e
- $\text{AlPO}_4$  amorfos e AlPO-5 (a e b) cristalinos nitretados (AlPONs).

A zeólita Y foi fornecida pela FCC S.A.-RJ em sua forma sódica, NaY, e a zeólita ZSM-5 comercial (DEGUSA S.A.), na forma protônica, H-ZSM-5. O fosfato de alumínio precursor ( $\text{AlPO}_4$ ) de alta área superficial foi preparado segundo método proposto por Kearby<sup>(25)</sup> nos laboratórios do DEQ-UFSCar e AlPO-5 microporosos (cristalino) foram fornecidas pelo DEQ-UFSCar.

## 4.2. Troca iônica:

Foram realizadas trocas iônicas utilizando acetato de amônio P.A. da A.C.S. Reagente Analítico, cloreto de lítio, sódio e potássio P.A. da Vetec e cloreto de céσιο da Baker Analysed para a zeólita NaY e cloretos dos metais alcalinos (Li, Na, K e Cs) para a zeólita H-ZSM-5.

### 4.2.1. Procedimento de troca iônica - 1.

Preparou-se uma suspensão de 25% p/p em água destilada da zeólita NaY. Esta suspensão foi homogeneizada e aquecida. Mediu-se o pH da suspensão ( $\approx 9,0$ ). Quando a temperatura alcançou  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ , adicionou-se a solução de acetato de amônio 18,3% p/p previamente aquecida a  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $\text{pH} \approx 7,0$ ). Na temperatura de  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$  iniciou-se o controle de pH ( $\text{pH} = 5,5$ ), utilizando uma solução de ácido clorídrico (marca Grupo Química) 6N. Atingindo  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ <sup>(63)</sup>, a temperatura foi mantida, assim como o pH com adição de hidróxido de amônio 40% (Quimex), durante 30 minutos. Após 30 minutos iniciou-se a filtração. A suspensão quente foi filtrada de uma só vez sob pressão reduzida e lavada com igual volume de acetato de amônio e água destilada, ambos a  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A torta foi seca em estufa a  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  por oito horas.

Este procedimento de troca também foi adotado para as zeólitas NaY, utilizando os sais de cloretos dos metais alcalinos (18,3% p/p) em lugar do acetato de amônio, e H-ZSM-5 trocada com cloreto de céσιο (18,3% p/p).

#### 4.2.2. Procedimento de troca iônica - 2.

Cinco gramas da zeólita H-ZSM-5 foram suspensos em 400 ml de solução de cloreto de lítio (1 N) e submetidos a refluxo durante seis horas, com agitação controlada<sup>(22)</sup>. A suspensão quente foi filtrada de uma só vez em Buchner sob pressão reduzida. Lavou-se a torta com água destilada a 90 °C. Em seguida a torta foi seca em estufa a 120 °C por duas horas. Este procedimento foi repetido até completar-se 18 h de refluxo.

As trocas com cloreto de sódio e potássio na zeólita H-ZSM-5 (soluções 1 N) seguiram o mesmo procedimento.

#### 4.3. Calcinação

As zeólitas secas trocadas foram calcinadas a 600 °C com o aumento da temperatura sendo feito gradativamente, a uma velocidade de 5 °C/min, partindo-se de 100 °C até 600 °C, permanecendo nesta temperatura durante 3 horas<sup>(45)</sup>. As calcinações foram realizadas sob atmosfera de ar sintético, à pressão atmosférica, e com altura de leito de 1 cm.

#### 4.4. Síntese dos $\text{AlPO}_4$ amorfos

Solubilizou-se 0,25 moles de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  99,0% (Reagen) em 180 ml de etanol 95% (Grupo Química) sob agitação constante. Em seguida adicionou-se 0,25 moles de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85% P.A. (Quimex). A mistura foi resfriada a 0 °C por algumas horas. Borbulhou-se, em seguida, 0,75 moles de óxido de etileno (White Martins - 99,95% mínimo) e, ao final da adição, foi observada a formação de um gel transparente<sup>(25)</sup>, que foi deixado em repouso durante uma noite. O gel foi lavado com 1000 ml de etanol comercial (Montenegro), filtrado e seco em estufa a 80 °C. O pó obtido foi calcinado por 5 horas a 550 °C sob atmosfera de ar sintético para a retirada do material orgânico.

#### 4.5. Síntese dos ALPONs

Os  $\text{AlPO}_4$  amorfos e cristalinos, após calcinados, foram submetidos a uma nova calcinação sob atmosfera de gás amônio (AGA SA - 99,5%) (300 ml de  $\text{NH}_3/\text{min}$  x g de aluminofosfato) a uma temperatura de 800 °C (nitretação) em tempos diferentes de 4, 8 e 12 horas, com objetivo de se obter diferentes teores de nitrogênio. Após o processo de nitretação, as amostras foram resfriadas sob atmosfera de nitrogênio no próprio reator até a temperatura ambiente e separadas para posterior caracterização.

## 4.6. Caracterização

### 4.6.1. Análise Química

#### 4.6.1.1. Fluorescência de Raios X (FRX)

Para se efetuar a análise da composição química global das amostras dos catalisadores utilizou-se a técnica de Fluorescência de Raio X (FRX).

As amostras submetidas a esta análise foram calcinadas a 800 °C por 1 hora e então adicionadas a uma mistura fundente composta de tetraborato e metaborato de lítio, na proporção de uma parte de amostra para 4 partes de fundente. A mistura moída e homogeneizada foi transferida para um cadinho de platina juntamente com 0,5 ml de solução de KI a 2% (desmoldante) e fundida em mufla a 1200 °C por 20 minutos, formando as pastilhas que foram analisadas num espectrômetro de raio X PHILLIPS - PW 1407, com tubo gerador de Cr e detector proporcional de fluxo, controlado por um microcomputador através de um "software" PHILLIPS - PW1492, sendo possível determinar-se a porcentagem em peso dos óxidos de sódio, alumínio e silício, bem como a razão sílica-alumina (SAR), indiretamente.

#### 4.6.1.2. Espectrofotometria de Absorção Atômica (AA)

A espectrofotometria de absorção atômica foi utilizada para quantificar os átomos presentes nas estruturas zeolíticas, com o objetivo de obter a composição química por cela unitária. As amostras das zeólitas foram abertas com HF (40%), solubilizadas, e em seguida analisadas em espectrofotômetro de absorção atômica VARIAN GEMINI AA12/1475, fornecendo a concentração dos elementos na soluções.

#### 4.6.1.3. Conteúdo de Nitrogênio nos AIPONs

Para a determinação do conteúdo total de nitrogênio nos aluminofosfatos oxinitretos (AIPONs), foi utilizado um método baseado na reação de transformação de íons nitreto ( $\text{N}^{3-}$ ) em íons amônio ( $\text{NH}_4^+$ ), utilizando a mistura de Devarda (50% Cu, 45% Al e 5% Zn) sob uma base forte ( $\text{KOH}$ )<sup>(64)</sup>.

Uma massa de 0,1 g da amostra do aluminofosfato oxinitreto foi misturada a 0,5 g de KOH, finamente dividido, e em seguida tratada a 400 °C em mufla sob atmosfera de nitrogênio<sup>(65)</sup>. Este procedimento para abertura da amostra foi adotado devido às dificuldades encontradas no ataque de soluções alcalinas a estes oxinitretos refratários. Após fusão alcalina, a amostra foi diluída a 50 ml com água destilada e procedeu-se à transformação dos íons nitreto a íons amônio em frasco Kjeldahl<sup>(64)</sup>. Neste processo, a amônia formada (o tratamento da amostra com uma base forte causa a conversão dos íons amônio em amônia) foi sendo destilada e coletada em 50 ml de uma solução de HCl 0,1 N, padronizada previamente, a qual em seguida foi titulada com NaOH 0,1 N padrão, usando como indicador 2 gotas de vermelho de metila.

## 4.6.2. Determinação da cristalinidade

### 4.6.2.1. Difração de Raios X

Para determinação da cristalinidade, todas as amostras, previamente secas, foram moídas e calcinadas a 120 °C por 1 hora. Essas amostras foram analisadas em Difratorômetro PHILLIPS, gerador PW 1729, controlador PW 1710, detector proporcional com monocromador de grafite, radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,5418$  Å) gerada a 40 KV e 40 mA, fenda divergente com anti-espalhamento de 1% e fenda receptora de 0,2 mm. O difratograma foi obtido entre 9° e 36° (2 $\theta$ ) com tempo de amostragem de 0,5 segundo.

### 4.6.2.2. Espectroscopia no Infravermelho com reflectância difusa

As medidas de cristalinidade, pela técnica de IV, para as zeólitas Y e ZSM-5 modificadas com cátions alcalinos, foram realizadas em aparelho NICOLET MAGNA 750 com Transformada de Fourier com metodologia desenvolvida por Coudurier *et al.*<sup>(72)</sup>. A técnica utilizada para registro dos espectros foi a refletância difusa na região do infravermelho, ou DRIFT (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform). Para tanto, utilizou-se como acessório o coletor da SPECTRA TECH, onde o pó da amostra é colocado sem compactação.

Com a finalidade de eliminar a refletância especular as amostras das zeólitas foram diluídas em KBr<sup>(66)</sup>. Respeitou-se que  $f(R_{00})$  fosse inferior a 1,0<sup>(67)</sup> (assim, a concentração das zeólitas em KBr é inferior a 1%) para que a resposta da equação 6, de Kubelka Munk, seja proporcional à concentração.

$$f(R_{00}) = \frac{(1-R_{00})^2}{2R_{00}} = \frac{K}{S} \quad (6)$$

onde:  $f(R_{00})$  = função de remissão;

$R_{00}$  = reflectância;

$K$  = coeficiente de absorção e

$S$  = coeficiente de espalhamento.

#### 4.6.3. Análise Textural

A análise textural dos catalisadores sólidos permite avaliar a área específica (área externa + área de microporos), o volume poroso e a distribuição dos diâmetros dos poros.

Nesta análise as amostras foram submetidas a um pré-tratamento a 300 °C sob pressão reduzida por 3 horas. Foi utilizado o aparelho ASAP (Accelerated Surface Area and Porosimetry), modelo 2400 da Micrometrics que, através de medidas de adsorção e dessorção de Nitrogênio a -196 °C, forneceu a área específica, calculada pela equação 7 segundo o método de B.E.T.(Brunauer, Emmet e Teller), e o volume de microporos pelo método *t-plot*, combinados com a equação de Harkins & Jura<sup>(68,69)</sup>.

$$\frac{(p / p_0)}{V_a(1 - p / p_0)} = \frac{1}{V_m \times c} + \frac{c - 1}{V_m \times c} \times (p / p_0) \quad (7)$$

Onde: (P/P<sub>0</sub>) = Pressão relativa de nitrogênio;

V<sub>a</sub> = Volume adsorvido (cm<sup>3</sup>/g);

V<sub>m</sub> = Volume adsorvido necessário para preencher uma monocamada (cm<sup>3</sup>/g) e

c = exp (ΔH<sub>i</sub> - ΔH<sub>L</sub>)/RT; c > 0.

#### 4.6.4. Espectroscopia no Infravermelho

Foi realizada a caracterização das amostras por espectroscopia de absorção no infravermelho, com o objetivo de se determinar as características de acidez presentes nas zeólitas.

O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro de infravermelho FTIR NICOLET 60 SXR. As amostras foram preparadas na forma de pastilhas de 30 mg auto-suportadas e tratadas a 482 °C sob pressão reduzida (10-5 Torr) por 3 horas. A absorção no infravermelho foi observada na região entre 1200 e 1800 cm<sup>-1</sup>, após tratamento com 4,0 Torr de piridina a 150 °C por uma hora, sendo então possível a observação das bandas características dos sítios ácidos de Brønsted e/ou de Lewis.

#### 4.6.5. Ressonância Magnética Nuclear de $^{29}\text{Si}$ e $^{27}\text{Al}$ no estado sólido (RMN de $^{29}\text{Si}$ e $^{27}\text{Al}$ )

A análise por RMN de  $^{29}\text{Si}$  e  $^{27}\text{Al}$  nos permite quantificar a SAR razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  da rede, reconhecer a presença de grupos silanóis (associados a imperfeições na rede cristalina) e as espécies de alumínio presentes nos catalisadores.

O equipamento utilizado foi um espectrômetro VARIAN VXR-300 com rotor de óxido zircônio de 7 mm, operando sob um campo magnético de 7,05 T.

Os espectros de  $^{29}\text{Si}$  foram obtidos girando a amostra em torno do ângulo mágico (MAS - Magic Angle Spinning,  $\theta = 54^\circ 44'$ ) e com polarização cruzada (CP/MAS). As condições empregadas para a análise com MAS foram: frequência de 59,6 MHz, pulsos de 8,1  $\mu\text{s}$  ( $90^\circ$ ) com intervalos de 20,0 s, número total de pulsos igual a 500 e velocidade de rotação 3000 Hz. As condições para a análise com CP/MAS foram iguais às anteriores, exceto os pulsos que foram de 8,6  $\mu\text{s}$  e o tempo de contato de 2000  $\mu\text{s}$ . As amostras não sofreram nenhum pré-tratamento e os deslocamentos químicos de  $^{29}\text{Si}$  foram referenciados ao tetrametilsilano (TMS), usando caulim como referência secundária externa.

Foram obtidos espectros de  $^{27}\text{Al}$  antes e depois da impregnação com acetilacetona (ACAC). Esses espectros foram obtidos nas seguintes condições: frequência de 78,4 MHz, pulsos de 0,7  $\mu\text{s}$  com intervalo de 0,2 s, número total de pulsos igual a 3000 e velocidade de rotação de 7000 Hz. A impregnação com ACAC foi realizada suspendendo-se 1,0 g de amostra em 2,0 ml de solução etanólica de ACAC a 38% (v/v), por 3 horas. O excesso de solução

foi evaporado com jato brando de nitrogênio e a amostra foi seca em estufa a vácuo por 1 hora a 40 °C. Os deslocamentos químicos de  $^{27}\text{Al}$  foram referenciados ao alumínio octaédrico das amostras.

#### 4.6.6. Ressonância Magnética Nuclear de $^{27}\text{Al}$ e $^{31}\text{P}$ no estado sólido (RMN de $^{27}\text{Al}$ e $^{31}\text{P}$ ) dos $\text{AlPO}_4$ e AIPONs amorfos

A RMN de  $^{27}\text{Al}$  e  $^{31}\text{P}$  para as amostras dos AIPONs permite observar o ambiente químico dos respectivos núcleos, associados as diferentes espécies  $\text{NH}_x$  substituídas, após o processo de nitretação.

O equipamento utilizado foi um espectrômetro VARIAN VXR-300 com rotor de óxido de zircônio de 7 mm de diâmetro, operando sob um campo magnético de 7,05 T.

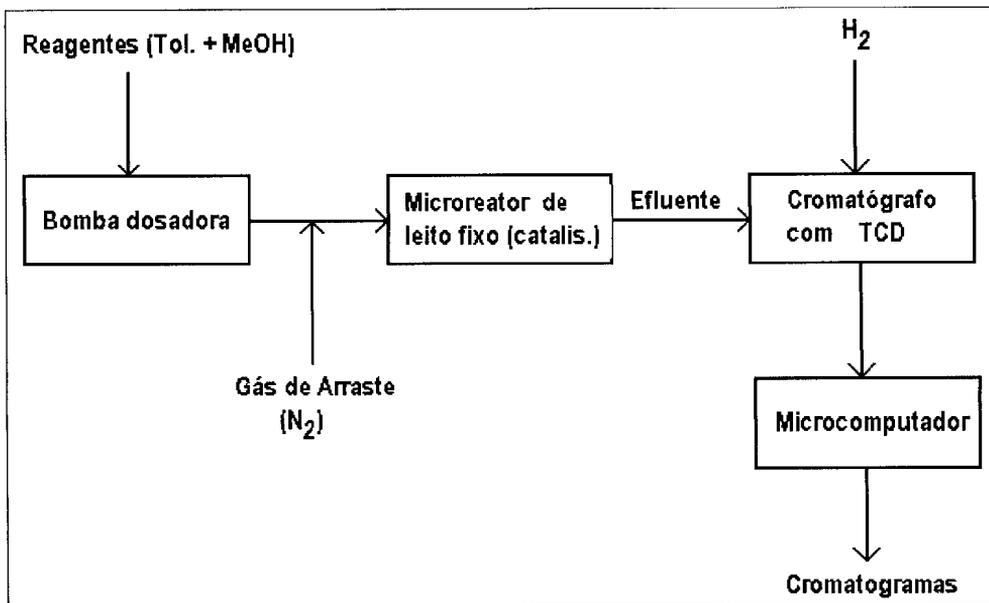
Os espectros de  $^{27}\text{Al}$  e  $^{31}\text{P}$  foram obtidos girando a amostra em torno do ângulo mágico (MAS Magic Angle Spinning,  $\theta = 54^\circ 44'$ ). As condições empregadas para a análise foram: frequência de 78 MHz para o  $^{27}\text{Al}$  e 121 MHz para o  $^{31}\text{P}$ , pulsos de 7,5  $\mu\text{s}$  ( $90^\circ$ ) com intervalos de 30,0  $\mu\text{s}$ , número total de pulsos igual a 200 e velocidade de rotação do motor 6500 Hz. Padrões utilizados:  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85%.

## 4.7. Teste Catalítico

### 4.7.1. Unidade

Para o estudo da atividade catalítica dos sólidos utilizados frente à reação de alquilação do tolueno com metanol foi montada a unidade descrita a seguir.

O teste catalítico (esquema 3) foi realizado em microreator de leito fixo construído com vidro de borossilicato, com sistema contínuo de fluxo a pressão atmosférica. O catalisador foi suportado no interior do reator (aquecido eletricamente por um forno) sobre uma placa porosa de vidro sinterizado, soldada em sua parede. A temperatura no leito catalítico foi monitorada por um termopar de ferro-constantan de haste flexível, colocado no poço de vidro no interior do reator. O catalisador foi ativado por três horas sob a temperatura de reação (300, 350 ou 425 °C) *in situ*. Tolueno e metanol foram alimentados por bomba dosadora e carregados por nitrogênio para o leito catalítico. Os efluentes do reator foram diretamente para uma interface aquecida, o que possibilitou as análises diretamente por cromatografia em fase gasosa.



Esquema 3 – Diagrama do teste catalítico

O figura 15 mostra a unidade montada para o teste catalítico.

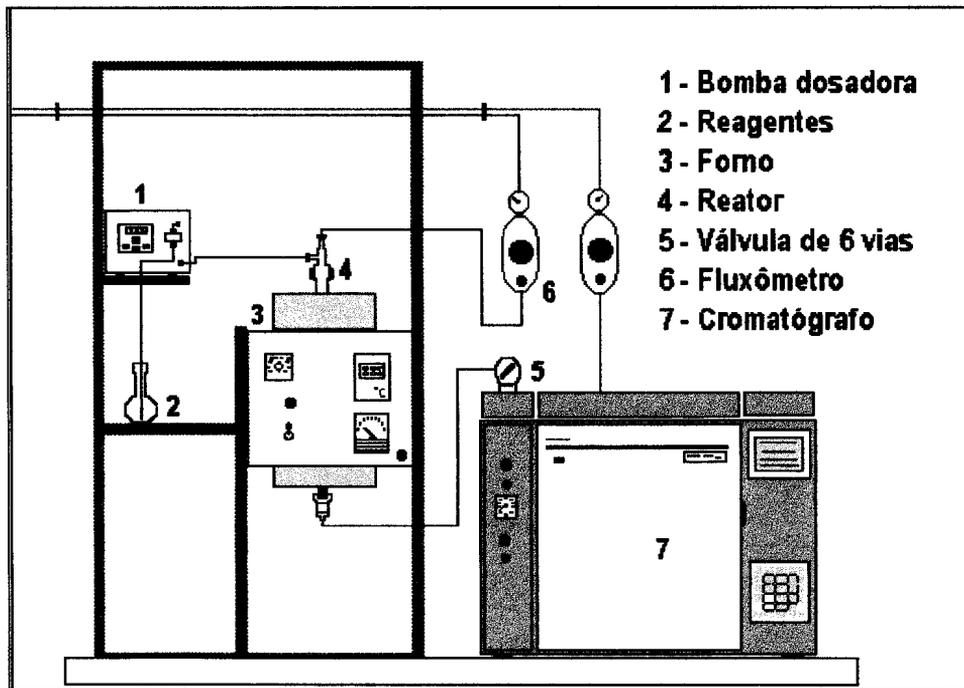


Figura 15. Unidade de teste catalítico

O forno, construído com material refratário com capacidade de até 1000 °C, está conectado a um controlador de temperatura PD (Proporcional Derivativo), a um demonstrador de temperatura, a um amperímetro e a uma chave contatora (conjunto 3). O controle da temperatura foi feito na região do leito catalítico através de um termopar de FeCo, que é acoplado ao reator através de um poço nele existente.

A alimentação da carga foi feita por uma bomba dosadora (Marca AcuFlow Séries II - conjunto 1) diretamente no reator, através de uma conexão em T, por onde também foi introduzido o gás de arraste (nitrogênio) com vazão controlada através de um fluxômetro (conjunto 6).

Os reatores (conjunto 4) utilizados foram fabricados em vidro de borossilicato (Pyrex), para possuírem uma resistência térmica até 600 °C (figura 16).

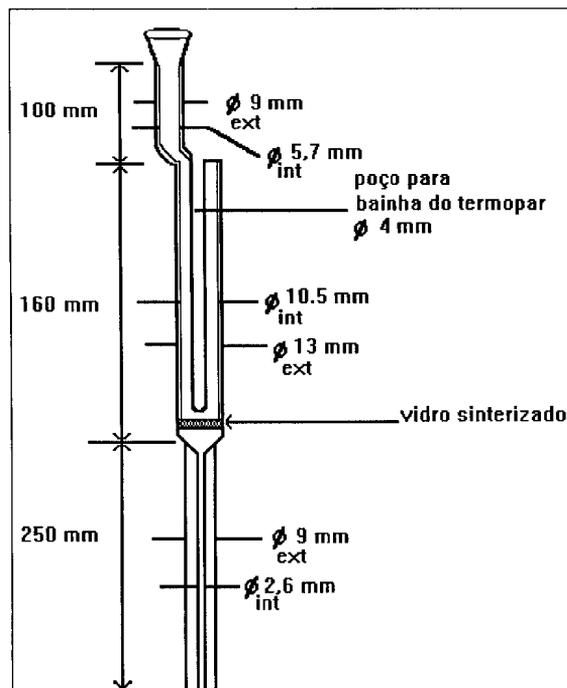


Figura 16. Reator utilizado no teste

Na extremidade superior do reator foi conectado um T de vidro, com junta esmerilhada, por onde são introduzidos os reagentes e o gás de arraste para a reação. Na extremidade inferior do reator é acoplada uma conexão de aço inox, a qual conduz o efluente da reação, através de um tubo de inox, até uma válvula de 6 vias, que contém um "loop" de volume constante de 100 µl (conjunto 5). Este conjunto é aquecido por resistências, a fim de manter todo o efluente na forma gasosa. O volume do "loop" é então injetado, em intervalos de tempo constante, no cromatógrafo (conjunto 7) com detector de condutividade térmica (TCD) para análise do efluente.

#### 4.7.2. Ativação do catalisador

As amostras utilizadas foram previamente secas a 300 °C por cerca de 1 hora, pesadas e submetidas a um processo de ativação *in situ* na temperatura de reação sob fluxo de nitrogênio, para eliminação da umidade persistente.

#### 4.7.3. Alquilação do tolueno pelo metanol

O teste foi realizado pela percolação de uma mistura de tolueno da marca Grupo Química (99,5%) e metanol da marca A.C.S. Reagen (99,9%), na razão de 4 para 1, através de um leito fixo, passando pelo catalisador em temperaturas de 300, 350 ou 425 °C.

A mistura, antes de passar pelo reator contendo o catalisador, foi injetada, manualmente, utilizando microseringa (volumes de 0,2 µl), no cromatógrafo para determinação da composição exata dos reagentes (%v/v) utilizados. A mistura também foi submetida a um teste catalítico em branco (sem

catalisador), a fim de avaliar a possibilidade de reações térmicas entre os reagentes.

#### 4.7.3.1. Parâmetros utilizados nos testes catalíticos

Procurou-se utilizar as condições de trabalhos próximas às encontradas na literatura, para alguns dos catalisadores<sup>(45, 70)</sup>, consideradas satisfatórias. As condições de trabalho escolhidas foram as seguintes:

- Temperatura de reação: 300, 350 ou 425 °C
- Pressão de operação: atmosférica
- Tempo de injeção: 25 min
- Massa de catalisador = 0,1 g
- Vazão de alimentação da mistura: 0,02 ml/min
- Vazão do gás de arraste (N<sub>2</sub>): 50 ml/min
- Velocidade espacial (WHSV = vazão massica de reagente /massa de catalisador) : 12 h<sup>-1</sup>

#### 4.7.3.2. Análise dos produtos

##### Cromatografia Gasosa

A análise dos produtos foi realizada em um cromatógrafo a gás (marca CHROMPACK 9000), com detector de condutividade térmica, acoplado a um microcomputador 386-SX.

Foi realizada uma padronização interna para os produtos da reação, de acordo com as condições de análise aplicada, utilizando os componentes puros

(metanol, formaldeído, benzeno, tolueno, (*o*, *m*, *p*-) xilenos, etilbenzeno, estireno, 1,2,4-trimetilbenzeno e padrão de gases da AGA SA (CO, H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>) observando-se o tempo de retenção para cada um destes.

Condições de análise:

*Efluente gasoso:*

- Coluna CPWAX 52 CB (0,54 mm x 25 m) e GS-Alumina (0,54 mm x 30 m).
- Temperatura:
  - Coluna: Isoterma a 50 °C (3 min) seguida de programação de temperatura (velocidade de aquecimento de 5 °C/min) e temperatura final de 150 °C.
  - Detector: 200 °C
  - Injetor: 200 °C
- Volume de injeção: 100 µL (conteúdo do *loop* da válvula de 6 vias - efluente gasoso).

#### 4.7.4. Condensação de Knoevenagel

Foram realizados testes catalíticos, para a reação de condensação de Knoevenagel<sup>(27)</sup> entre uma mistura equimolar de benzaldeído (4 mmol) e malononitrila (4 mmol) em 30 ml tolueno, sobre 0,05 g dos catalisadores (AlPO<sub>4</sub> AIPONs e amostras das zeólitas Y e ZSM-5), a uma temperatura de 50 °C em erlenmeyer de 100 ml. As amostras foram coletadas a cada 30 minutos, utilizando-se uma microsseringa com lã de vidro na extremidade, e analisadas por cromatografia gasosa.

## Condições de análise:

### *Efluente líquido:*

- Coluna CPWAX 52 CB (0,54 mm x 25 m) e CP SIL 5CB (0,54 mm x 30 m).
- Temperatura:
  - Coluna: Isoterma a 80 °C (5 min) seguida de programação de temperatura (velocidade de aquecimento de 20 °C/min) e temperatura final de 220 °C.
  - Detector: 200 °C
  - Injetor: 200 °C
- Volume de injeção: 0,2 µL (injeção manual - produto líquido)

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Caracterização dos catalisadores

#### 5.1.1. Composição química

Para determinação da composição química global, foi utilizada técnica de FRX, que fornece a composição química das zeólitas, em teores percentuais dos óxidos constituintes, de acordo com o programa utilizado pelo equipamento. A composição para as zeólitas foi determinada utilizando o programa 3EL, o qual forneceu os resultados em teores dos óxidos de Na, Si e Al. A quantificação dos elementos trocados (Li, Na, K e Cs) foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica.

A tabela 5 apresenta os resultados de Fluorescência de Raios X (FRX) para as amostras da zeólita Y original e modificada com cátions alcalinos, demonstrando que as trocas do cátion sódio da forma NaY original (12,74 % de Na<sub>2</sub>O) foram elevadas (atingindo 1,48 % de Na<sub>2</sub>O remanescente na amostra CsY), podendo-se observar também que a porcentagem de sódio remanescente diminui com o aumento do tamanho do cátion alcalino trocado, que é confirmada

pela análise de elementos (tabela 6). A troca iônica completa de zeólita Y não é atingida devido a limitações por efeito estérico.

Os valores relativamente próximos da SAR (razão sílica-alumina) calculada por esta técnica (FRX), indicaram que não houve lixiviação dos alumínio da estrutura das amostras trocadas, para ambas as zeólitas (tabelas 5 e 7).

Tabela 5. Resultados de FRX para as amostras da zeólita Y.

Amostra	Na <sub>2</sub> O (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	(%) Na Trocada	<sup>b</sup> SAR
NaY (orig.)	12,4	66,1	20,3	-	5,52
LiY	5,89	72,14	21,94	62,6	5,58
NaY(troca)	14,27	66,62	19,12	<sup>b</sup> 70,4	5,92
KY	3,31	75,32	21,4	80,6	5,96
CsY	1,48	77,87	20,65	88,1	6,38

<sup>a</sup>SAR =  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2 \times \text{Si}/\text{Al}$  e <sup>b</sup>Correspondente a % de Na sódio introduzido na zeólita HY (Na<sub>2</sub>O = 4,23% e SAR = 5,49).

Tabela 6. Análise de elementos nas zeólitas Y e ZSM-5 modificadas com cátions alcalinos.

Amostra	Composição da cela unitária	<sup>a</sup> Si/Al
NaY (original)	Na <sub>50,5</sub> Al <sub>50,5</sub> Si <sub>141,5</sub> O <sub>384</sub>	2,8
LiY	Li <sub>28,4</sub> Na <sub>22,2</sub> Al <sub>50,5</sub> Si <sub>141,5</sub> O <sub>384</sub>	2,8
NaY (troca)	H <sub>13,7</sub> Na <sub>34,3</sub> Al <sub>48,0</sub> Si <sub>144,0</sub> O <sub>384</sub>	3,0
KY	K <sub>38,5</sub> Na <sub>9,5</sub> Al <sub>48,0</sub> Si <sub>144,0</sub> O <sub>384</sub>	3,0
CsY	Cs <sub>43,0</sub> Na <sub>2,7</sub> Al <sub>45,7</sub> Si <sub>146,3</sub> O <sub>384</sub>	3,2
HZSM-5	H <sub>4,7</sub> Al <sub>4,7</sub> Si <sub>91,3</sub> O <sub>192</sub>	19,3
LiZSM-5	Li <sub>2,8</sub> H <sub>2,1</sub> Al <sub>4,9</sub> Si <sub>91,1</sub> O <sub>192</sub>	18,7
NaZSM-5	Na <sub>3,7</sub> H <sub>1,1</sub> Al <sub>4,8</sub> Si <sub>91,2</sub> O <sub>192</sub>	19,0
KZSM-5	K <sub>3,7</sub> H <sub>1,1</sub> Al <sub>4,8</sub> Si <sub>91,3</sub> O <sub>192</sub>	19,2
CsZSM-5	Cs <sub>3,8</sub> H <sub>0,9</sub> Al <sub>4,7</sub> Si <sub>91,3</sub> O <sub>192</sub>	19,4

<sup>a</sup>Razão Si/Al = (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/2

As trocas efetuadas na zeólita HZSM-5 (tabela 7) apresentaram resultados semelhantes aos da zeólita NaY para os percentuais de prótons trocados em relação ao tamanho do cátion alcalino substituído. A eficiência de troca foi calculada em função da análise elementar, obtida por espectrofotometria de absorção atômica, que revelou resultados também elevados, para os cátions substituídos.

Tabela 7. Resultados de FRX para as amostras da zeólita ZSM-5.

Amostra	Na <sub>2</sub> O (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	<sup>a</sup> Ef. de troca (%)	<sup>b</sup> SAR
HZSM-5	0,05	95,60	4,20	-	38,54
LiZSM-5	0,77	94,93	4,35	57,4	37,44
NaZSM-5	2,45	93,33	4,15	77,8	38,06
KZSM-5	0,69	95,15	4,19	78,0	38,35
CsZSM-5	0,49	95,40	4,10	80,3	38,88

<sup>a</sup>Eficiência de troca - resultados por espectrofotometria de absorção atômica e

<sup>b</sup>SAR = SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 2 x Si/Al.

Podemos observar, para as amostras de ambas as zeólitas, um aumento da eficiência de troca proporcional aos raios iônicos. Este comportamento provavelmente está relacionado ao grau de solvatação destes cátions, que pode dificultar a sua mobilidade para a reação de troca iônica. Neste caso o Cs, que possui maior raio iônico, apresenta menor grau de solvatação podendo viabilizar melhor a troca. O comportamento inverso é observado para o lítio.

Para as amostras dos AIPONs amorfos a análise do conteúdo de nitrogênio total, pelo método de Kjeldahl, demonstrou um aumento do teor de nitrogênio, com o aumento do tempo de nitretação, como já observado na literatura<sup>(27)</sup>. Já os aluminofosfatos cristalinos, submetidos às mesmas condições de nitretação, revelaram como resultados, para esta análise, apenas traços de nitrogênio (<0,1%), como pode ser observado na tabela 8.

Tabela 8. Conteúdo de nitrogênio nas amostras nitretadas.

Amostra	Nitretadas a 800°C	
	Tempo de nitretação (h)	N (%)
A = Amorfa		
C = Cristalina		
AlPO <sub>4</sub> (A)	4	5,4
AlPO <sub>4</sub> (A)	8	8,3
AlPO <sub>4</sub> (A)	12	11,3
<sup>a</sup> AlPO-5 a (C)	8	0,085
<sup>a</sup> AlPO-5 b (C)	8	0,062

<sup>a</sup>Amostras dos aluminofosfatos cristalinos a e b respectivamente

## 5.1.2. Cristalinidade

### 5.1.2.1. Influência dos Cátions

Para as amostras da zeólita ZSM-5 original e modificada com cátions alcalinos, foi efetuada a análise de DRX obtendo-se os difratogramas apresentados nas figuras 17 e 18, respectivamente. Os difratogramas das amostras modificadas foram comparados com o difratograma da HZSM-5 de

partida (figura 18), através da medida das intensidades dos picos na região cristalina (entre 20 e 30°). Pôde-se observar que as amostras continham material amorfo, uma vez que seus difratogramas apresentaram picos mais largos quando comparados com a literatura<sup>(1)</sup>, mas não apresentaram variação da cristalinidade quando comparadas à zeólita HZSM-5 utilizada nas trocas iônicas, uma vez que os picos na região cristalina apresentaram praticamente as mesmas intensidades.

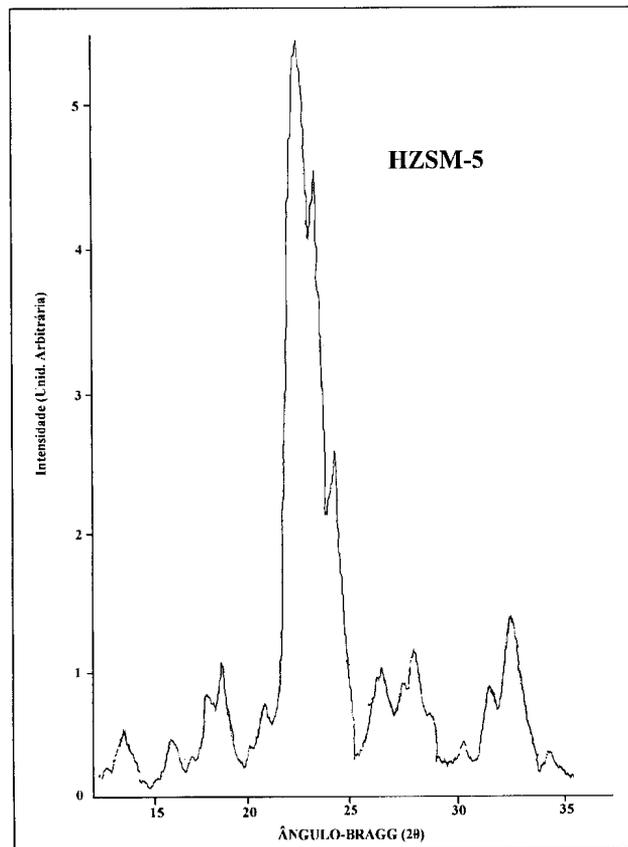


Figura 17 - Difratograma para a zeólita HZSM-5 utilizada nas trocas iônicas.

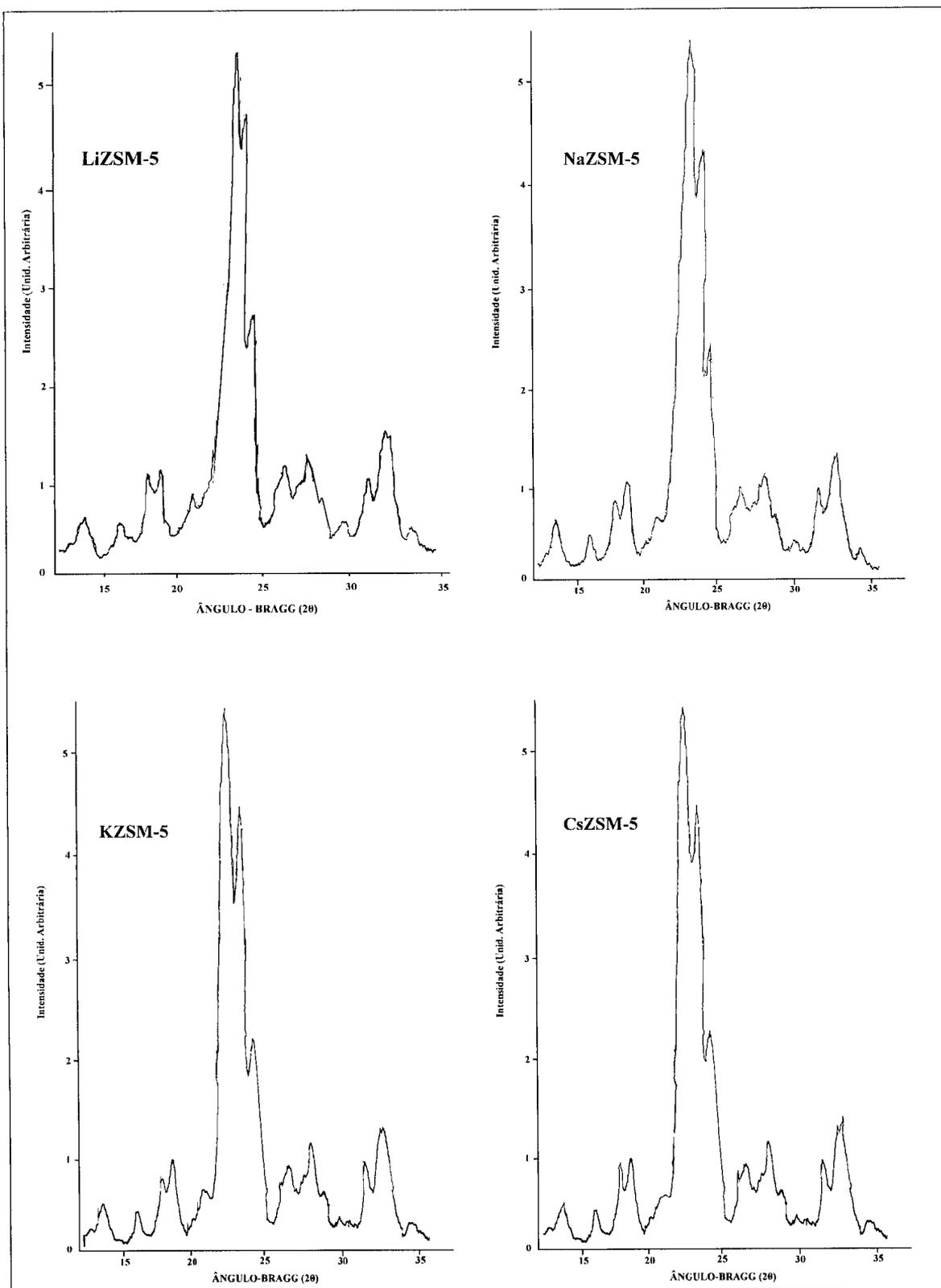


Figura 18 – Difractogramas para a zeólita ZSM-5 modificadas com cátions alcalinos.

Para o cálculo de valores da cristalinidade da zeólita Y modificadas com cátions alcalinos, utilizou-se como padrão a zeólita NaY comercial de partida (figura 19) de cristalinidade considerada como 100%. Cabe ressaltar que para esta zeólita, o equipamento de DRX da FCC SA possui um programa elaborado para análise e integração dos picos da região cristalina (entre 15 e 25°), fornecendo ao final do *plot* de cada difratograma os valores percentuais de cristalinidade. Após o processo de troca iônica (tabela 9) as amostras apresentaram valores de cristalinidade decrescente em função do tamanho do cátion alcalino trocado (Li>Na>K>Cs), indicando equivocadamente que, talvez, possam ter ocorrido danos na estrutura desta zeólita após o processo de troca, principalmente para as amostras modificadas com K (cristalinidade 41%) e Cs (cristalinidade 30%), o que pode também ser observado pelos difratogramas destas amostras na figura 20, onde as intensidades dos picos da região cristalina, entre 15 e 25°, diminuíram acentuadamente. Este comportamento não é bem esclarecido pela literatura<sup>(50)</sup>, já que as condições de troca iônica não são suficientemente agressivas para apontarem para um colapso da estrutura ou mesmo lixiviação dos átomos da rede cristalina.

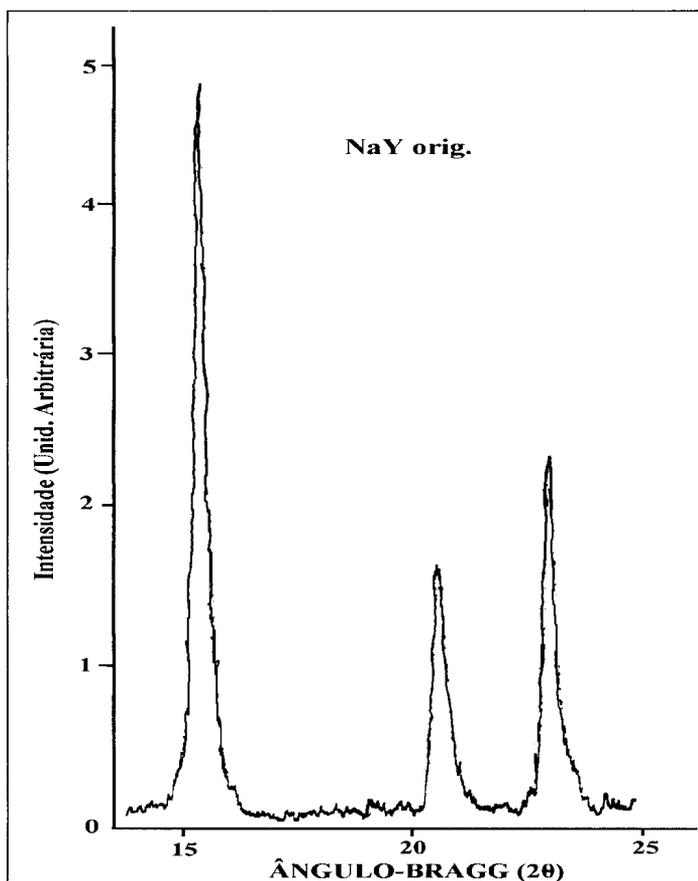


Figura 19 – Difratoograma para a zeólita NaY original

Tabela 9. Cristalinidades obtidas pelas técnicas de DRX e IV (DRIFT).

Amostra	Crist.(%)		Amostra	Crist.(%)	
	<sup>a</sup> DRX	IV		DRX	IV
HZSM-5	100	98	NaY(orig.)	100	100
LiZSM-5	100	100	LiY	99	88
NaZSM-5	100	100	NaY(troca)	88	100
KZSM-5	100	100	KY	41	100
CsZSM-5	100	-	CsY	30	100

<sup>a</sup>Valores obtidos por comparação entre as intensidade dos picos na região entre 20 e 30° nos difratogramas das figuras 17 e 18.

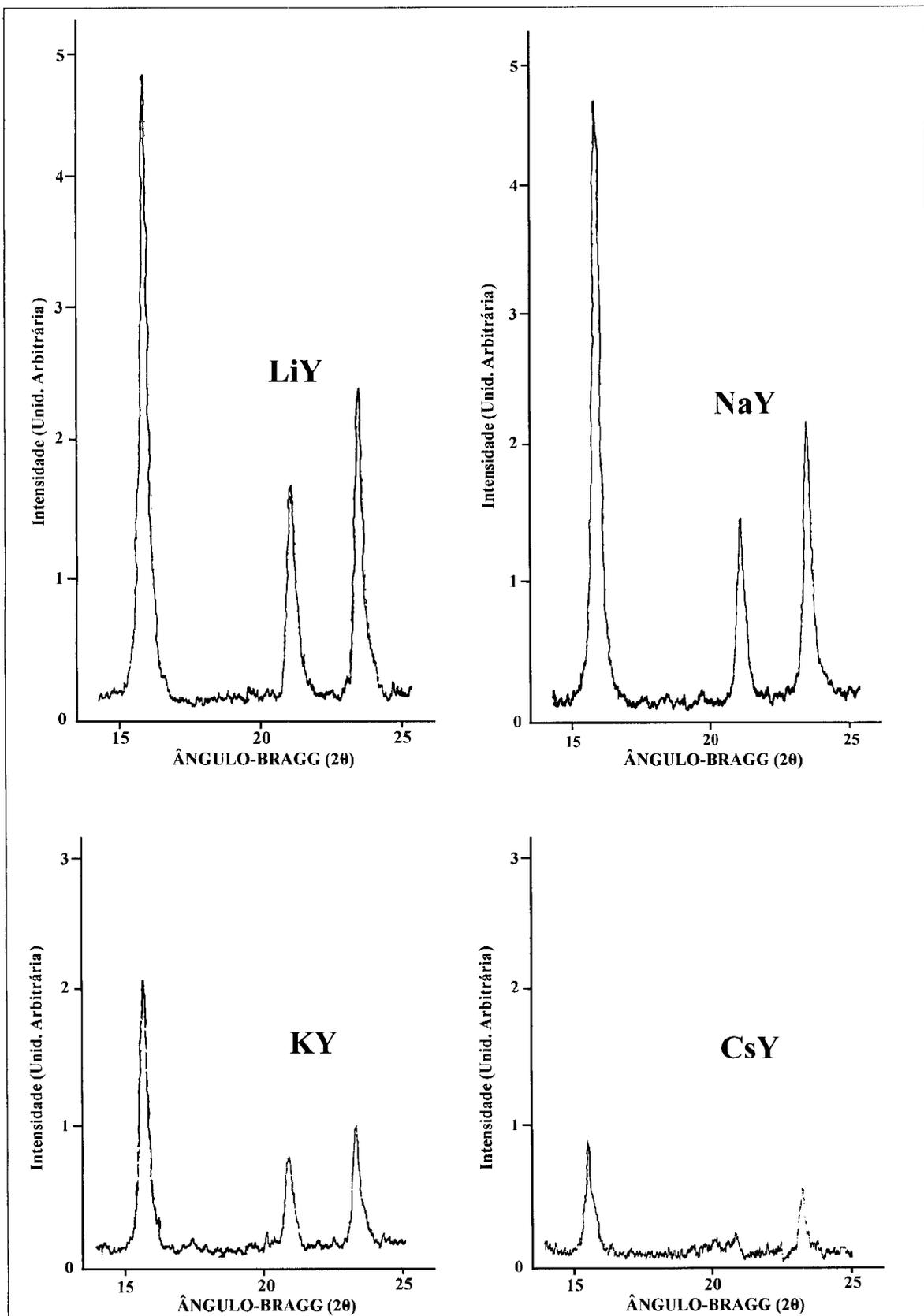


Figura 20 - Difratomogramas para a zeólita Y modificadas com cátions alcalinos.

Como a zeólita Y apresentou, devido às modificações, uma variação significativa nos valores de cristalinidade, trocas reversas (da forma modificada KY para NaY) foram efetuadas a fim de avaliar se realmente há alguma influência dos cátions na estrutura cristalina (tabela 10). Verificou-se a "regeneração" do valor de cristalinidade para a forma NaY, o que demonstra que o tratamento de troca iônica não danifica a estrutura cristalina. As leituras de raios X devem, portanto, ser influenciadas pela presença dos cátions trocadores, necessitando de correções como sugerido por Saavedra<sup>(71)</sup>.

Tabela 10. Resultados das trocas com as amostras NaY e KY.

<b>Amostra</b>	<b>Tipo de troca</b>	<b><sup>a</sup>pH</b>	<b><sup>b</sup>Crist.(%)</b>	<b>Eficiência da troca (%)</b>
NaY	NaY → KY (3 trocas consecutivas)	5,5	100 → 41	80,1
KY 1 <sup>a</sup> troca	KY → KNaY	5,0	41 → 83	44,4
KNaY 2 <sup>a</sup> troca	KNaY → NaY	5,0	83 → 98	33,9

<sup>a</sup>pH da troca iônica e <sup>b</sup>Cristalinidade medida por DRX.

Devido aos possíveis erros gerados na técnica de DRX, principalmente para a zeólita Y, pela interferência dos cátions alcalinos, utilizou-se o método de IV (DRIFT) para a determinação de cristalinidade, segundo Coudurier *et al.*<sup>(72)</sup>, de todas as zeólitas modificadas, com o objetivo de se comparar os métodos de medida de cristalinidade por DRX e IV (DRIFT) (tabela 9).

Os espectros na região do infravermelho foram analisados na região de vibração da estrutura entre 400 e 1300 cm<sup>-1</sup> (figuras 21 e 22). As bandas

características do espectro de uma determinada estrutura aparecem na região entre 500 e 700  $\text{cm}^{-1}$ (73) A razão entre a densidade ótica de duas bandas previamente determinadas corrige as diferenças de concentração e de amostragem de um espectro para o outro. No caso da zeólita Y, a banda característica é em  $575 \text{ cm}^{-1}$  (figura 21) e para a zeólita ZSM-5 em  $550 \text{ cm}^{-1}$  (figura 22). A razão entre a densidade ótica da banda característica e uma banda presente em silicatos ( $1150-950$  ou  $520-430 \text{ cm}^{-1}$ ) corrige as pequenas diferenças de concentração da zeólita no KBr e a quantidade realmente analisada pelo feixe de luz. Determinou-se esta razão para uma amostra padrão (amostra de cristalinidade 100%). A porcentagem cristalina de uma amostra a analisar é a razão entre a sua densidade ótica e a do padrão.

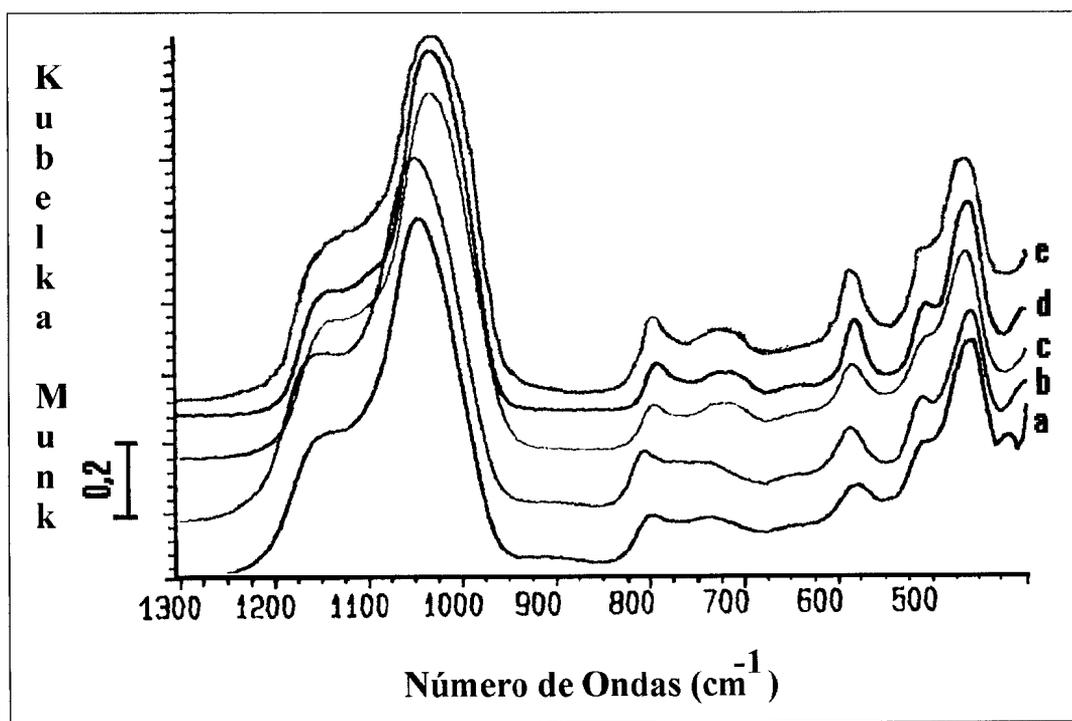


Figura 21 - IV da Zeólita Y, onde a = HY, b = CsY, c = LiY, d = KY e e = NaY. Temperatura 25 °C. Concentração das zeólitas em KBr < 1%.

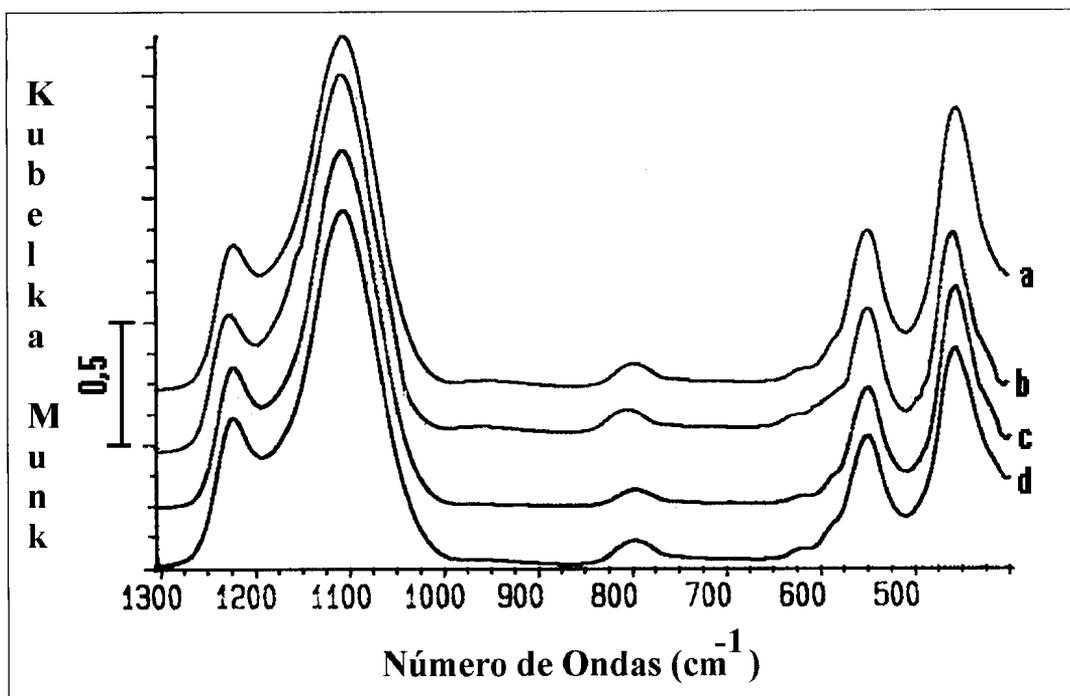


Figura 22 - IV da Zeólita ZSM-5, onde a = NaZSM-5, b = KZSM-5, c = LiZSM-5, d = HZSM-5. Temperatura 25 °C. Concentração das zeólitas em KBr < 1%.

As bandas entre 1150-950  $\text{cm}^{-1}$  e entre 520-430  $\text{cm}^{-1}$  também estão presentes em silicatos e em zeólitas, portanto a razão entre a banda característica de uma zeólita e uma destas bandas de silicatos é a porcentagem cristalina (zeólita) na amostra<sup>(72)</sup>.

Para as amostras da zeólita Y a primeira observação é a baixa cristalinidade por IV da amostra LiY (tabela 9). O resultado é coerente, pois a amostra calcinada em contato com a água de hidratação ocasiona degradação gradativa da estrutura. A análise dos valores de cristalinidade por IV determinou, então, o grau de redução na porcentagem de material cristalino nas amostras da zeólita Y. Observa-se, somente, uma redução de 10% na cristalinidade da amostra LiY em relação ao padrão NaY (tabela 9). Não se observou mudança de cristalinidade nas amostras KY, CsY e nas amostras modificadas da zeólita ZSM-5 (tabela 9).

### 5.1.2.2. Influência dos Ânions

A influência do ânion na troca iônica não tem sido explorada pela literatura. Segundo Barzón<sup>(74)</sup> os cátions trocados permanecem próximos aos ânions na estrutura da zeólita. Sabendo-se que nas trocas iônicas com soluções salinas uma percentagem do ânion fica retida no sólido, procurou-se então quantificá-lo antes e depois da calcinação. Assim sendo, procurou-se, empregando o mesmo procedimento de troca iônica para as zeólitas Y, realizar trocas na zeólita NaY utilizando um mesmo cátion ( $\text{NH}_4^+$ ) associado a diferentes ânions (cloreto, sulfato e acetato). As trocas realizadas a mesmo pH e com sais de amônio de diferentes ânions (tabela 11) mostraram que os valores de cristalinidade para as amostras trocadas com cloreto (82%) e sulfato (82%) são semelhantes, diferenciando na % de  $\text{Na}_2\text{O}$  (3,89% para cloreto e 4,92% para sulfato), ou seja, a troca com cloreto é mais eficiente do que a troca com sulfato devido ao impedimento estérico do grupamento sulfato (sulfato é mais volumoso do que cloreto). Na troca com acetato houve redução no valor da cristalinidade na calcinação realizada a 300 °C diretamente. Quanto à capacidade de troca iônica, as trocas com acetato foram tão eficientes quanto as com cloreto, com relação aos % de  $\text{Na}_2\text{O}$  residuais (3,86% e 3,89% respectivamente).

Tabela 11. NaY trocada com diferentes ânions e calcinadas diretamente a 300 °C

Ânion	pH	<sup>a</sup> Cristalinidade (%)	% Na <sub>2</sub> O <sup>c</sup> (após a troca)
-	-	<sup>b</sup> 100	12,74
cloreto	5,5	82	3,89
acetato	5,5	67	3,86
sulfato	5,5	82	4,92

<sup>a</sup>Obtida por DRX, <sup>b</sup>NaY original não trocada e <sup>c</sup>Obtido por FRX.

Para trocas realizadas em mesmo pH e calcinações gradativas até 600 °C observou-se que, com ânions diferentes, as trocas foram significativamente melhores quanto menor o ânion, para um mesmo pH, ou seja, cloreto>acetato>sulfato, em termos de cristalinidade e % de Na<sub>2</sub>O residual (tabela 12).

Tabela 12. NaY trocada com diferentes ânions e calcinadas gradativamente até 600 °C.

Ânion	pH de troca	<sup>a</sup> Cristalinidade (%)	% Na <sub>2</sub> O <sup>c</sup> (após a troca)
-	-	<sup>b</sup> 100	12,74
Cloreto	5,5	94	4,75
Acetato	5,5	87	4,30
Sulfato	5,5	85	5,04

<sup>a</sup>Obtida por DRX, <sup>b</sup>NaY original não trocada e <sup>c</sup>Obtido por FRX.

De acordo com a tabela 13, os resíduos dos ânions nas zeólitas foram bem menores para as trocas realizadas com acetato. Cloreto em quantidade considerável fica retido na zeólita Y, talvez associado com alumínio fora da rede ( $\text{Al}_3^+$ ,  $\text{AlO}^+$ ,  $\text{Al(OH)}^{2+}$ ,  $\text{Al(OH)}_2^+$ ,  $[\text{Al-O-Al}]^{4+}$ )<sup>(75)</sup>.

Tabela 13. Teor de cloreto e carbono (análises efetuadas por potenciometria e carbono residual (LECO), respectivamente, na FCC SA) antes e depois da calcinação programada<sup>(76)</sup>.

Teor	Troca c/ acetato	Troca c/ cloreto
<b>Antes da calcinação</b>	<b>% p/p</b>	<b>% p/p</b>
<sup>a</sup> Cloreto	<0,02	0,29
Carbono	0,32% <sup>b</sup> ((0,09(8h) e 0,06(30h))	-
<b>Depois da calcinação</b>	<b>% p/p</b>	<b>% p/p</b>
Cloreto	-	0,20
Carbono	0,04	-

<sup>a</sup>Provenientes da água e do ácido utilizados na troca e bseca em estufa a 120°C.

Os resultados obtidos mostraram que a utilização de sais de acetato leva a uma redução maior nos valores de cristalinidade, quando comparados aos sais de cloreto (tabelas 11 e 12). Este comportamento foi observado a pH constante e em condições de tratamento térmico diferentes (calcinação). A possível explicação pode estar ligada à decomposição do ânion em  $\text{CO}_2$  e água, que propiciaria o efeito hidrotérmico em meio ácido, que é causador da hidrólise das ligações Al-O<sup>(21)</sup> ou devido a elevada expansão gasosa que ocorre durante a decomposição do ânion. Este resultado é também ratificado pelo teor residual de

carbono, demonstrando a decomposição quase total do ânion acetato quando comparado com o cloreto.

### 5.1.2.3 - DRX dos Aluminofosfatos

Para os aluminofosfatos ( $\text{AlPO}_4$ ), os resultados da difração de raios X (DRX) revelaram que os sólidos precursores sintetizados são todos de baixa cristalinidade, como pode ser observado pelos difratogramas (figura 23), onde há o registro de uma banda larga. As amostras fornecidas pelo DEQ/UFSCar (AIPO-5 microporosos), apresentaram alto valor de cristalinidade, comparado aos padrões da literatura<sup>(77)</sup>. Após o processo de nitretação, pôde ser observado para as amostras cristalinas uma mudança de fase de suas estruturas, evidenciada no difratograma da amostra nitretada (figura 24 - difratograma b) por uma redução significativa do número de picos.

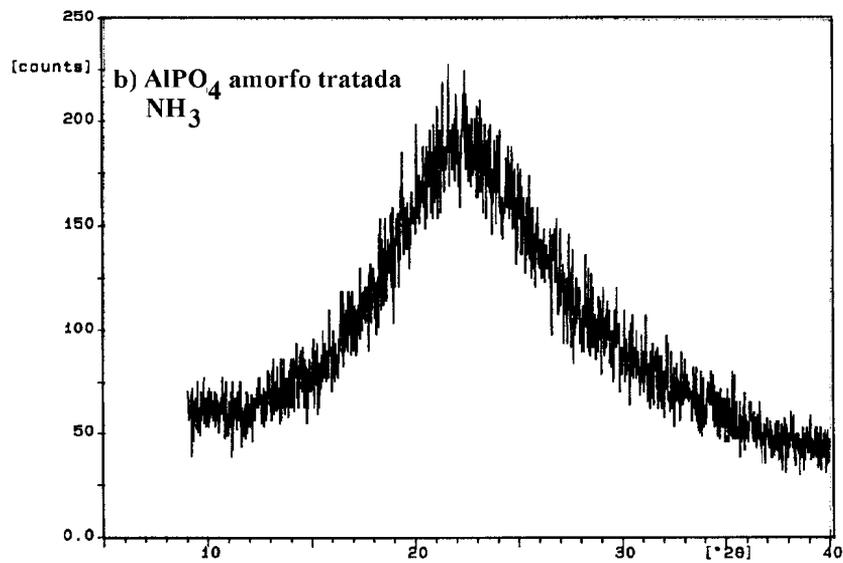
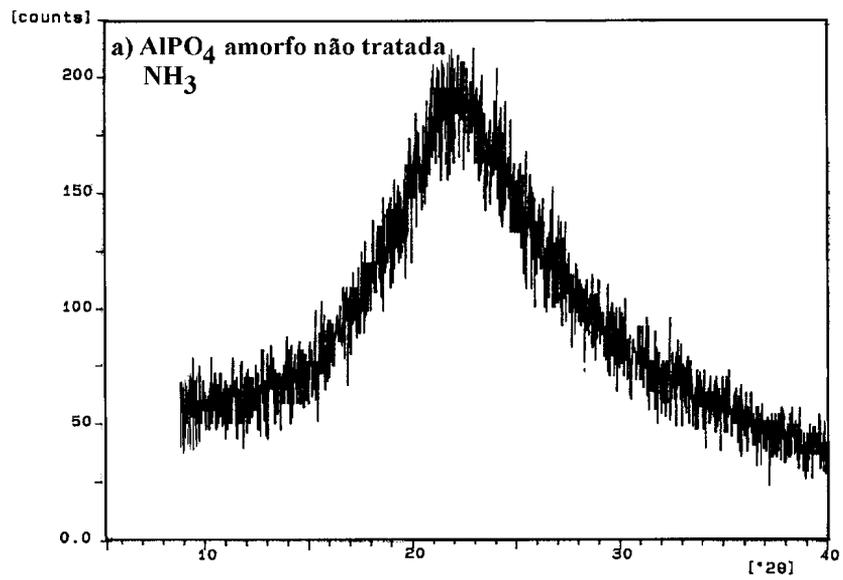


Figura 23 – DRX das  $\text{AlPO}_4$  amorfos antes e depois do tratamento com  $\text{NH}_3$ .

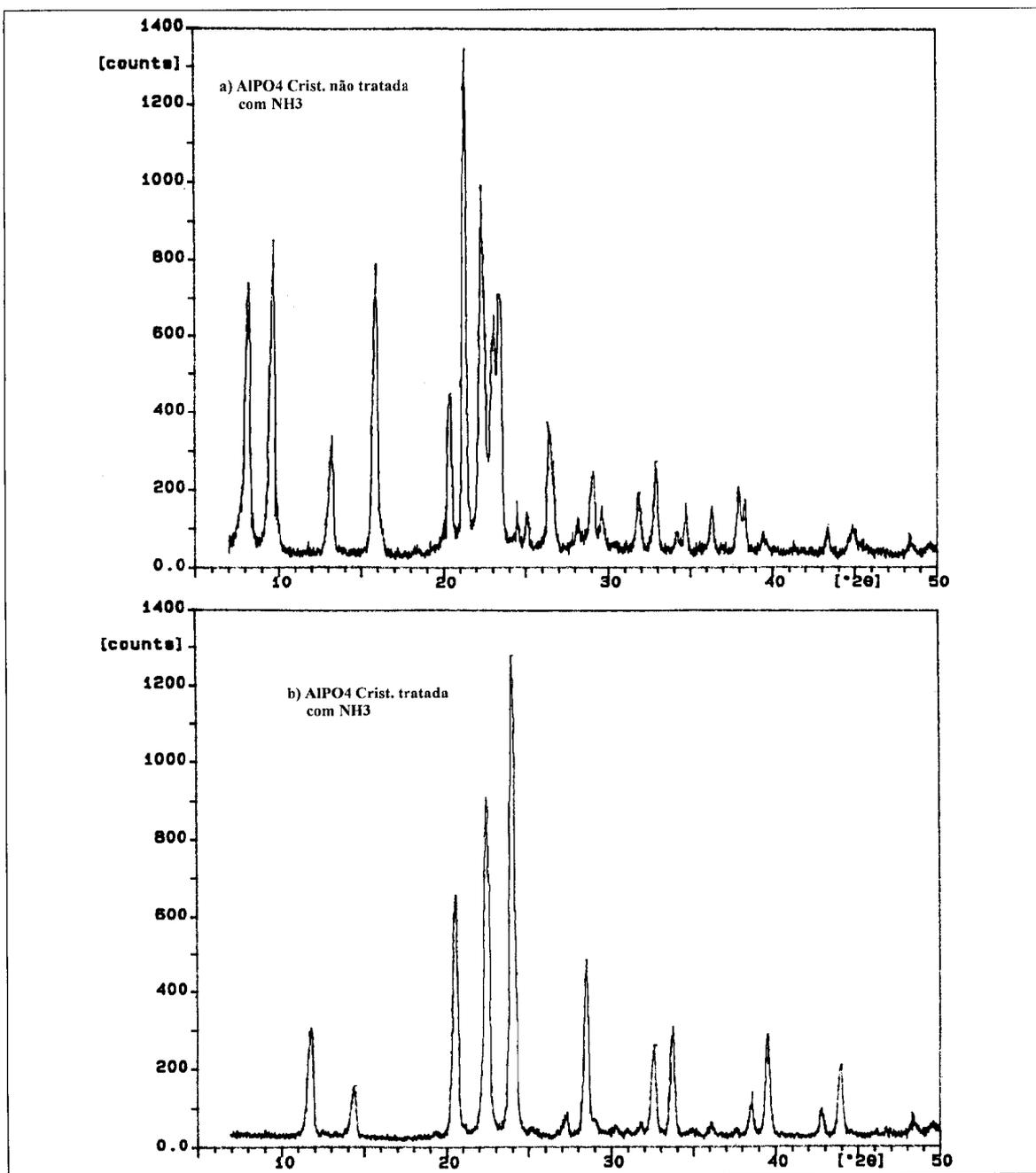


Figura 24 – DRX das  $\text{AlPO}_4$  cristalinas antes e depois do tratamento com  $\text{NH}_3$ .

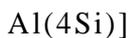
### 5.1.3. Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido de $^{29}\text{Si}$ e $^{27}\text{Al}$

A análise por RMN de  $^{29}\text{Si}$  e  $^{27}\text{Al}$  no estado sólido permite obter a distribuição dos núcleos em diferentes ambientes químicos. Desta forma fornece a composição química da rede cristalina (SAR da rede), a presença de grupos silanóis associados a imperfeições na rede e às espécies de alumínio.

Em geral, o espectro de RMN, observando  $^{29}\text{Si}$  sob rotação no ângulo mágico (MAS) das zeólitas, mostra um máximo de 5 picos correspondentes às 5 distribuições possíveis dos átomos de Si e Al em torno de um núcleo de Si tetraédrico ( $\text{SiO}_4$ ), representados por  $\text{Si}(n\text{Al})$  com  $n=0,1,2,3$  e  $4$ <sup>(56)</sup>. A partir das intensidades dos picos pode-se calcular a relação Si/Al da rede de acordo com a equação abaixo, assumindo a regra de Loewenstein<sup>(79)</sup> que postula que a ligação Al-O-Al não ocorre nestes sistemas:

$$\text{Si/Al} = \frac{\sum_{n=0}^4 I_{\text{Si}(n\text{Al})} i}{\sum_{n=0}^4 0,25n [I_{\text{Si}(n\text{Al})}]} \quad (8)$$

onde:  $n = n^\circ$  de Al na 2ª esfera de coordenação do núcleo de silício[do tipo



I = intensidade relativa do pico correspondente.

Este método complementa a análise química global, uma vez que determina a razão Si/Al da rede cristalina que compreende a detecção dos átomos de Al indiretamente, já que eles afetam os átomos de Si que estão na rede, enquanto que a calculada por FRX inclui todos os Al presentes, quer na rede

cristalina, quer nas cavidades das zeólitas ou ainda presentes como impurezas no sistema<sup>(78)</sup>.

Os espectros de  $^{29}\text{Si}$  usando a técnica de polarização cruzada (CP/MAS) permitem detectar grupos silanóis (SiOH) que ocorrem quando existem defeitos na rede cristalina e estão relacionados com a atividade catalítica da zeólita. O uso da técnica de CP-MAS realça os átomos de Si próximos a grupos OH (hidroxilas estruturais) intensificando as intensidades dos picos correspondentes ao Si(1Al) e Si(2Al).

As amostras da zeólita Y apresentaram em seus espectros os 4 picos característicos às 5 possíveis distribuições, sendo que pelas intensidades relativas pode-se perceber que 80% dos átomos de Si possuem 1 ou 2 átomos de Al na 2ª esfera de coordenação (figura 25).

Para as amostras da zeólita ZSM-5 observaram-se apenas dois picos correspondentes a átomos de Si ligados a 1 Al e a 4 Si, com cerca de 90% dos átomos de Si não possuindo Al ao seu redor (figura 26).

Os espectros de  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS para as amostras LiY, KY, HZSM-5 e CsZSM-5, com exceção da NaY original, mostraram um aumento na intensidade relativa (em comparação ao espectro MAS) dos picos Si(1Al) e Si(0Al), indicando a presença de grupos silanóis (SiOH) na rede cristalina, provavelmente provenientes de defeitos nas mesmas. No espectro de CP/MAS da H-ZSM-5, a ausência de sinais significa que não há 1H (sob forma de grupamentos OH) próximo ao Si para haver a polarização, indicando que não há defeitos na rede cristalina desta zeólita.

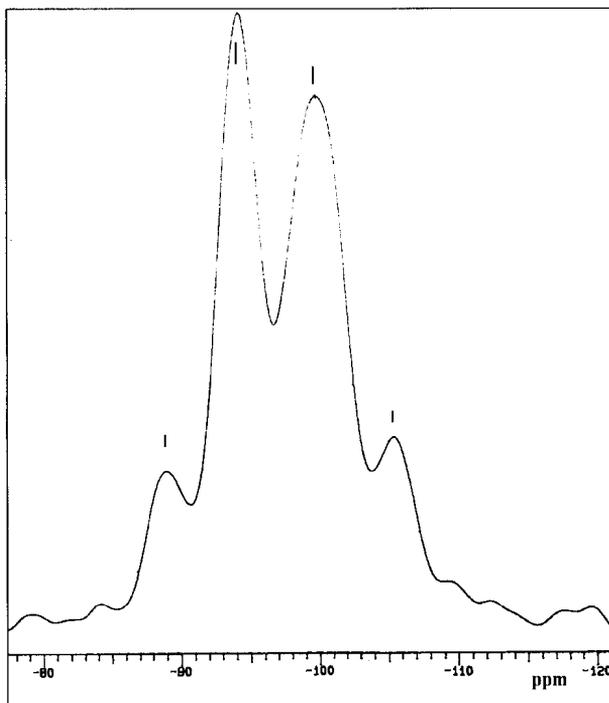


Figura 25 – RMN de  $^{29}\text{Si}$  MAS característico das amostras da zeólita Y.

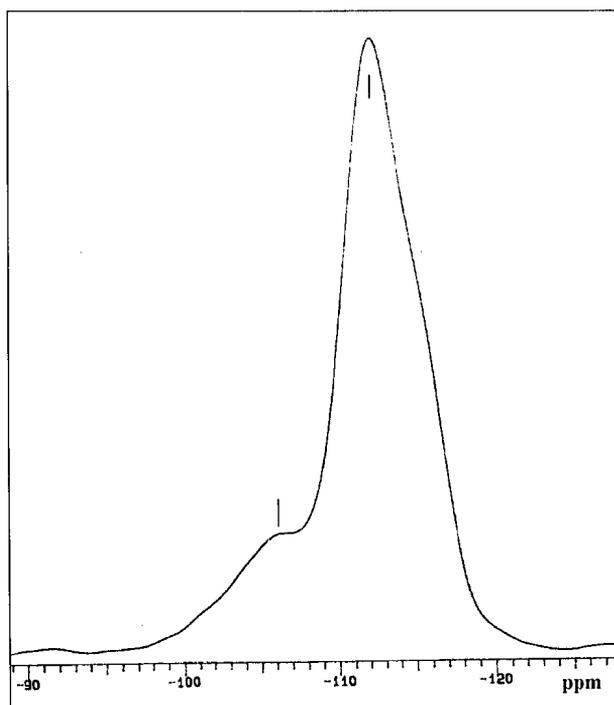


Figura 26 – RMN de  $^{29}\text{Si}$  MAS característico das amostras da zeólita ZSM-5.

A tabela 14, a seguir, mostra os valores da SAR de rede via RMN e a SAR química, obtida através de FRX, para algumas amostras.

Tabela 14. Valores de Relação Sílica-Alumina (SAR) por RMN e FRX

Amostra	SAR	
	<sup>a</sup> RMN <sup>29</sup> Si	<sup>b</sup> FRX
NaY (orig.)	5,2	5,52
LiY	6,6	5,58
KY	10,80	5,96
HZSM-5	63,4	38,54
CsZSM-5	60,4	38,88

<sup>a</sup>SAR de rede: valores obtidos pela integração dos espectros e <sup>b</sup>SAR global: valores obtidos por FRX (seção 5.1.1.)

A análise de RMN <sup>29</sup>Si indicou que, para as amostras NaY (orig.) e LiY, a maioria dos átomos de Al presente nestas amostras afeta os átomos de Si que estão na rede cristalina, uma vez que a SAR da rede tem valor muito próximo da SAR global. Para as outras amostras fica clara a contribuição de outros átomos de alumínio, que não só os da rede, no cálculo da SAR global, apresentando assim valores maiores do que a SAR da rede.

Os espectros de RMN de <sup>27</sup>Al (CP-MAS) para zeólitas mostram, em geral, um único pico de ressonância porque todos os átomos de Al se encontram em um único ambiente químico Al(4Si), uma vez que a regra de Loewenstein proíbe ligações Al-O-Al<sup>(79,75)</sup>. Esse método informa os estados de coordenação deste núcleo na amostra, a saber: 1) Al em coordenação tetraédrica,

que geralmente está associado ao alumínio estrutural, gerando um pico na faixa de 50-65 ppm e 2) Al em coordenação octaédrica, associado ao alumínio extra-estrutural ou fora da rede (NFA = Non-Framework Aluminium), com pico de ressonância próximo a 0 ppm.

Este alumínio extra-estrutural, que geralmente se apresenta em ambiente de baixa simetria ou assimétrico, sofre grande influência do efeito de quadrupolo ( $I = 5/2$ ), gerando um alargamento dos picos a ponto de não ser detectado no espectro de RMN, sendo chamado de Al "invisível" ao RMN.

Uma forma de se evitar a interferência destas espécies é a impregnação com acetilacetona (ACAC) de modo que estes Al extra-rede se complexem, convertendo-se em espécies do tipo  $\text{Al}(\text{ACAC})_3$  que são facilmente observados devido ao seu ambiente octaédrico altamente simétrico<sup>(75)</sup>.

As figuras 27 e 28 mostram os espectros de RMN  $^{27}\text{Al}$  (MAS) das amostras antes e após a impregnação com ACAC. Pode-se observar que para NaY e CsZSM-5, mesmo após a impregnação, não houve variação do teor de Al presente (apenas um pico na faixa entre 50-65 ppm em ambos os espectros). Para as outras amostras, a adição de ACAC intensificou o pico do alumínio octaédrico, indicando que uma proporção destes alumínios está sob forma "invisível" ao RMN e, neste caso, houve uma variação no teor dos alumínios presentes. Para a zeólita Y modificada com cátions alcalinos, podemos observar ainda (figura 27), que os cátions incorporados provocam um deslocamento do sinal do Al tetraédrico para campos diferentes dependendo do tamanho do cátion incorporado, neste caso para o Li e o K.

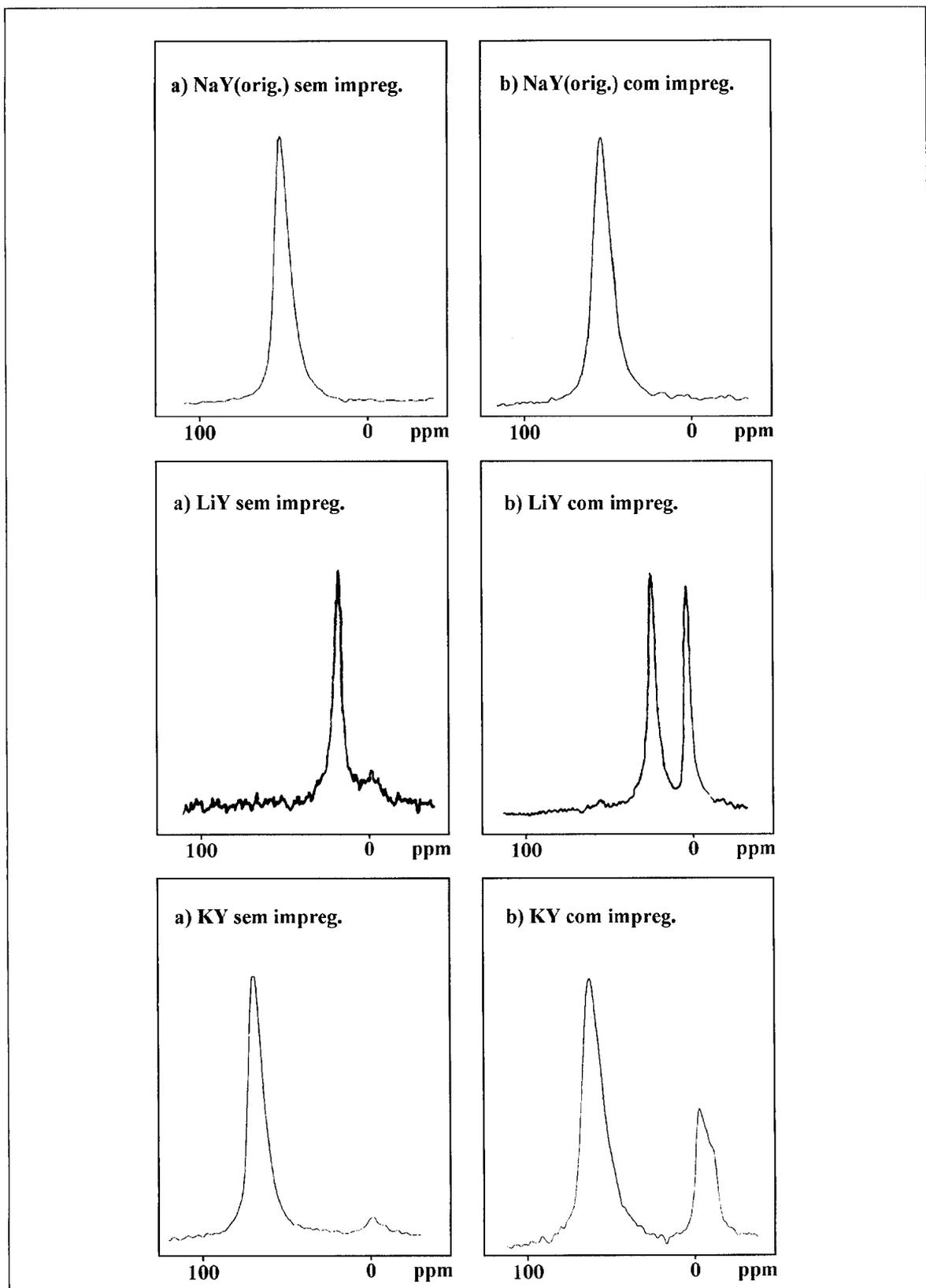


Figura 27 – RMN  $^{27}\text{Al}$  das amostras provenientes da zeólita Y com ACAC.

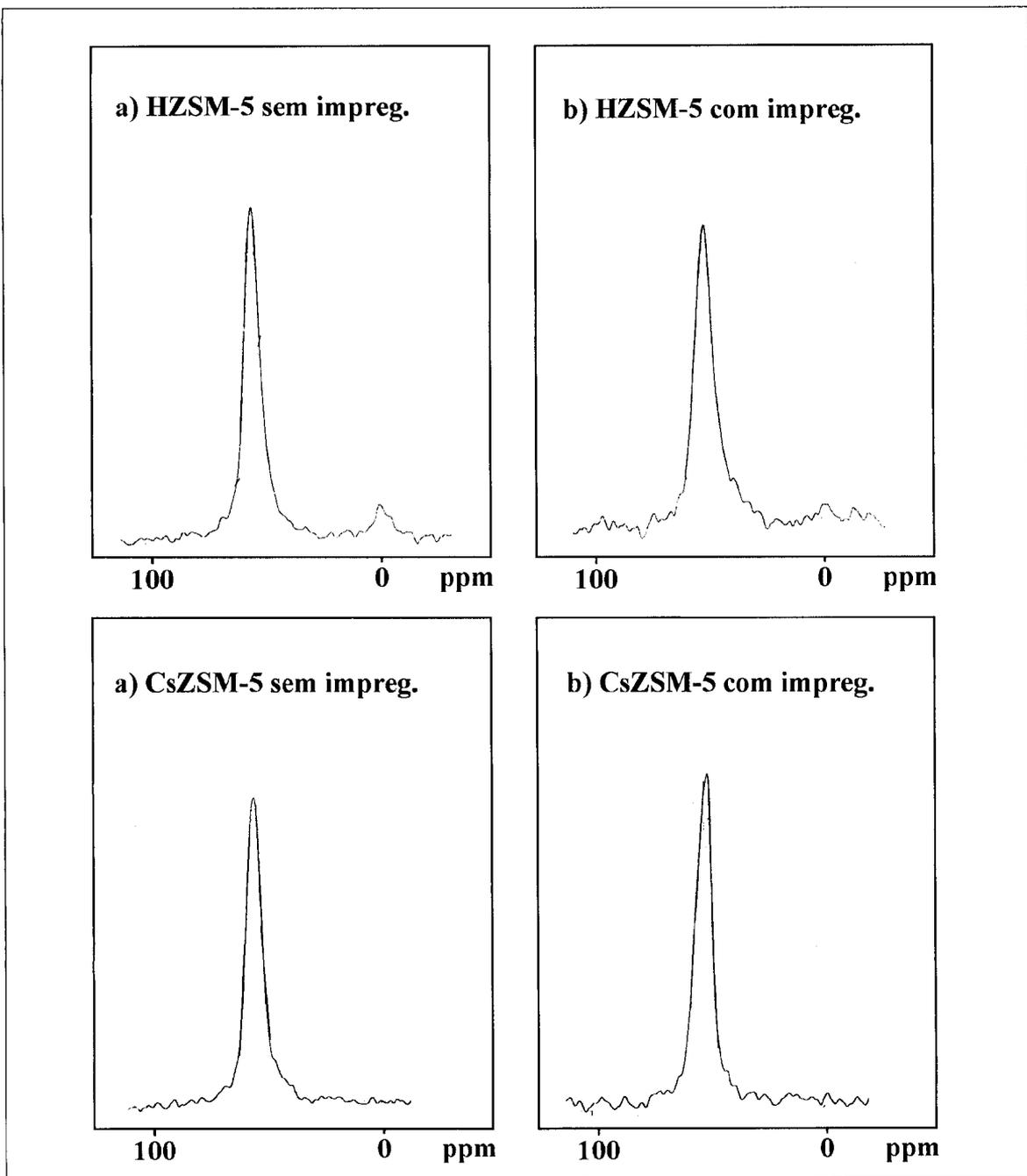


Figura 28 – RMN  $^{27}\text{Al}$  das amostras provenientes da zeólita ZSM-5 com ACAC.

A tabela 15 apresenta um resumo dos resultados obtidos através de RMN de  $^{27}\text{Al}$ .

Tabela 15. Distribuição dos Al por RMN de  $^{27}\text{Al}$

Amostra	Sem impregnação ACAC		Com impregnação ACAC	
	<sup>a</sup> Al tetra. (%)	<sup>b</sup> Al octa. (%)	<sup>a</sup> Al tetra. (%)	<sup>b</sup> Al octa. (%)
NaY	100	-	100	-
LiY	80,6	19,4	59,7	40,3
KY	88,3	11,7	70,1	29,9
HZSM-5	88,5	11,5	86,8	13,2
CsZSM-5	100	-	100	-

<sup>a</sup>Al tetraédrico, <sup>b</sup>Al octaédrico. Valores obtidos pela integração dos picos correspondentes nos espectros das figuras 27 e 28.

Observa-se pela tabela 15 que todos os catalisadores, com exceção das amostras NaY e CsZSM-5, apresentam Al em coordenação octaédrica (NFA) o qual, dependendo dos estado de coordenação, possui natureza e uma força ácida e/ou básica diferente, variando o seu papel em um catalisador.

O alumínio extra-rede (NFA tende a aumentar a taxa de formação de coque e, devido ao bloqueio parcial dos poros, torna a zeólita mais sensível à desativação. Esse aumento na taxa é explicado pela participação de sítios de Lewis do NFA nas etapas de formação de coque<sup>(80)</sup>.

#### 5.1.4. Absorção no Infravermelho

Para a caracterização dos sítios ácidos presentes nas amostras utilizadas foram realizadas medidas de espectroscopia no Infravermelho, utilizando-se a piridina como molécula sonda.

Piridina absorve em sítios de Brönsted, apresentando uma banda característica em torno de  $1550\text{ cm}^{-1}$  enquanto que em sítios de Lewis fornece uma banda próxima de  $1450\text{ cm}^{-1}$  <sup>(81)</sup>.

As figuras 29 e 30 apresentam os espectros no IV, após o tratamento com piridina, na região entre  $1400$  e  $1800\text{ cm}^{-1}$ , com as bandas características dos sítios ácidos de Brönsted e Lewis, para algumas amostras das zeólitas Y e ZSM-5, originais e modificadas.

Pelos espectros pode-se observar uma maior relação entre sítios de Brönsted e Lewis para as amostra de LiY e H-ZSM-5, sendo que para todas as outras amostras, de ambas as zeólitas trocadas, tanto a acidez de Lewis quanto a de Brönsted aparentemente diminuíram com o aumento do tamanho do cátion alcalino (Li>K>Cs). O espectro da NaY (original) não apresentou nenhum sinal entre  $1450$  e  $1550\text{ cm}^{-1}$  que representasse algum indício de acidez (figura 29), como já era esperado, ratificando as informações da literatura<sup>(1)</sup>.

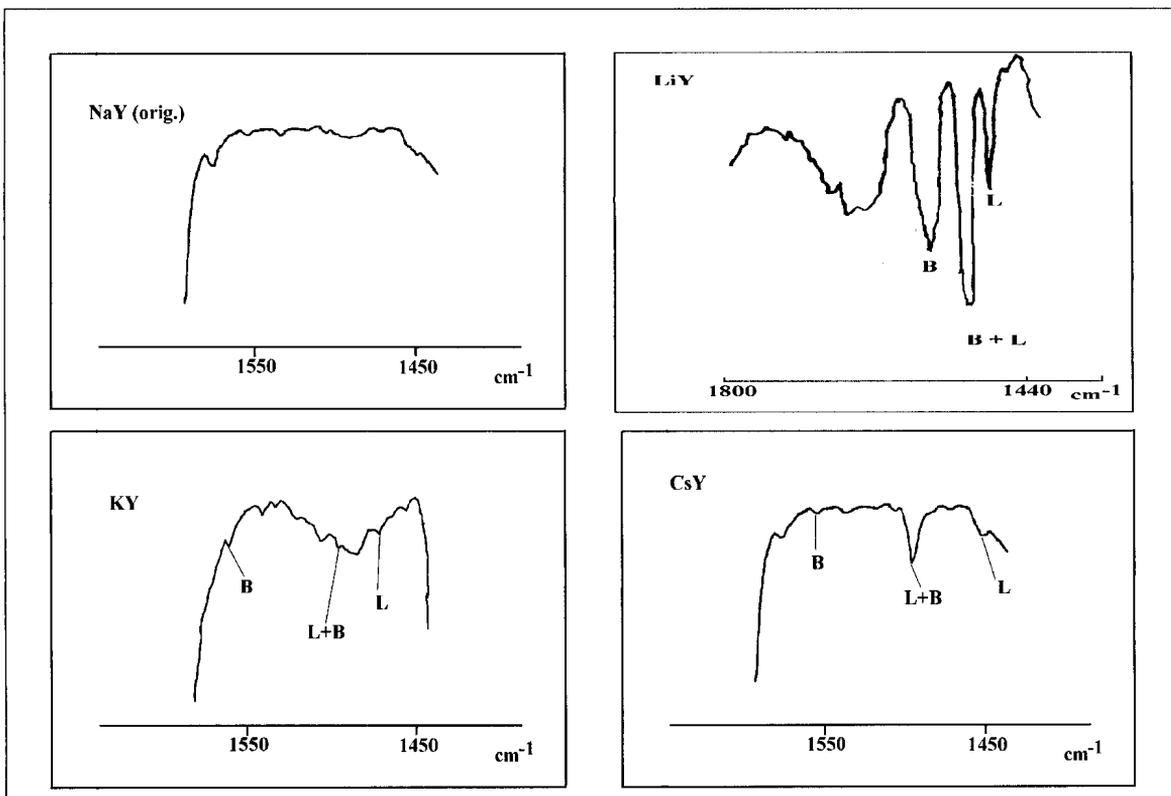


Figura 29 – Espectros no infravermelho para as amostras da zeólita Y.

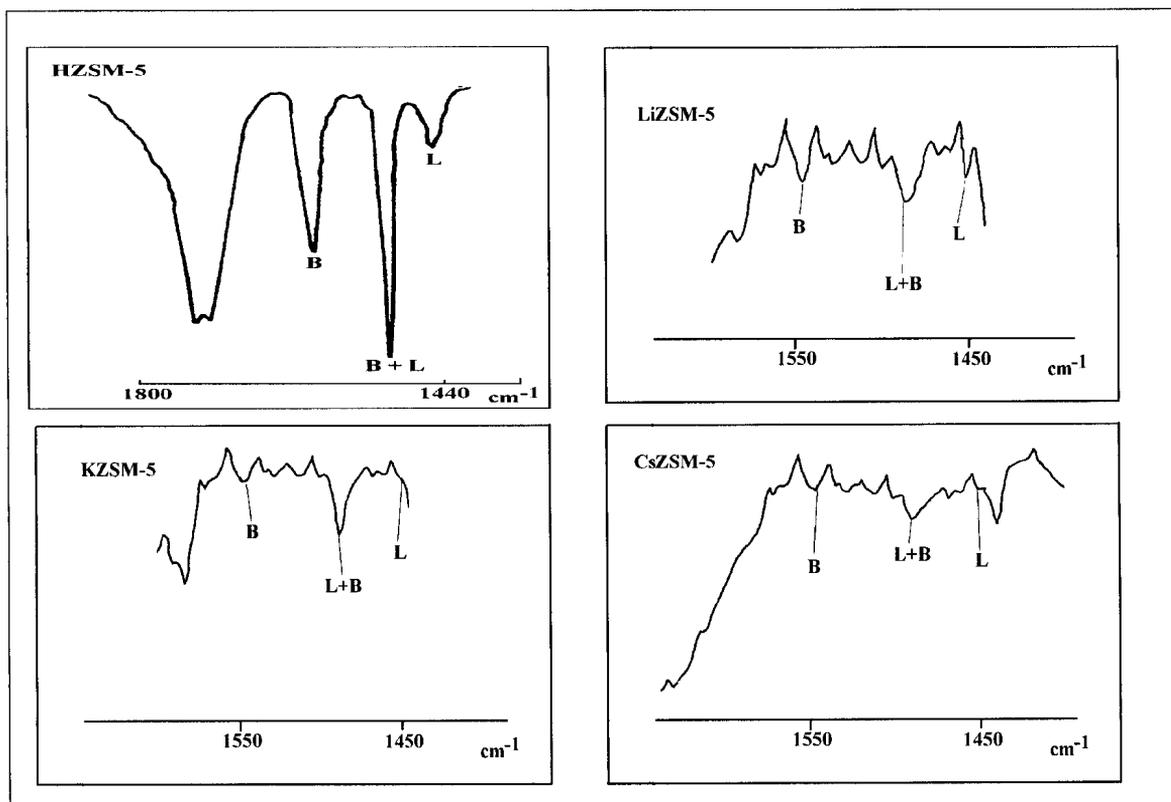


Figura 30 – Espectros no infravermelho para as amostras da zeólita ZSM-5.

A tabela 16 mostra a relação entre as intensidades das bandas relacionadas aos sítios ácidos de Brönsted ( $I_B$ ) e aos de Lewis ( $I_L$ ) dos espectros.

Tabela 16. Relação entre as intensidades das bandas de Brönsted e Lewis ( $I_B/I_L$ ).

Amostra	$^a I_B/I_L$
LiY	1,50
KY	1,30
CsY	0,25
HZSM-5	3,00
LiZSM-5	1,03
KZSM-5	1,00
CsZSM-5	0,94

<sup>a</sup>Razão obtida dos espectros

Pela relação apresentada na tabela 16, podemos observar que para as amostras da zeólita Y modificadas com cátions alcalinos o efeito da redução da acidez de Brönsted é mais pronunciado com o aumento do tamanho do cátion trocado ( $Cs \gg K > Li$ ). Para as amostras da zeólita ZSM-5, este efeito ocorre no mesmo sentido, mas não é tão pronunciado como no caso anterior.

5.1.5. Ressonância Magnética Nuclear de  $^{27}\text{Al}$  e  $^{31}\text{P}$  no estado sólido dos  $\text{AlPO}_4$  e AIPONs amorfos.

A RMN de  $^{27}\text{Al}$  e  $^{31}\text{P}$  foi utilizada no estudo dos aluminofosfatos amorfos com o objetivo de verificar se, após o processo de calcinação com  $\text{NH}_3$ , havia ocorrido a substituição do O por N. No caso deste estudo, os resultados combinados de RMN dos núcleos de  $^{27}\text{Al}$  e  $^{31}\text{P}$  permitem observar o ambiente químico (estado de coordenação) onde se encontram os respectivos núcleos. As figuras 31 e 32 apresentam os espectros de  $^{27}\text{Al}$  e  $^{31}\text{P}$  para as amostras dos  $\text{AlPO}_4$  seca e calcinadas a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  sob fluxo de amônia em tempos de 4 e 12 horas respectivamente.

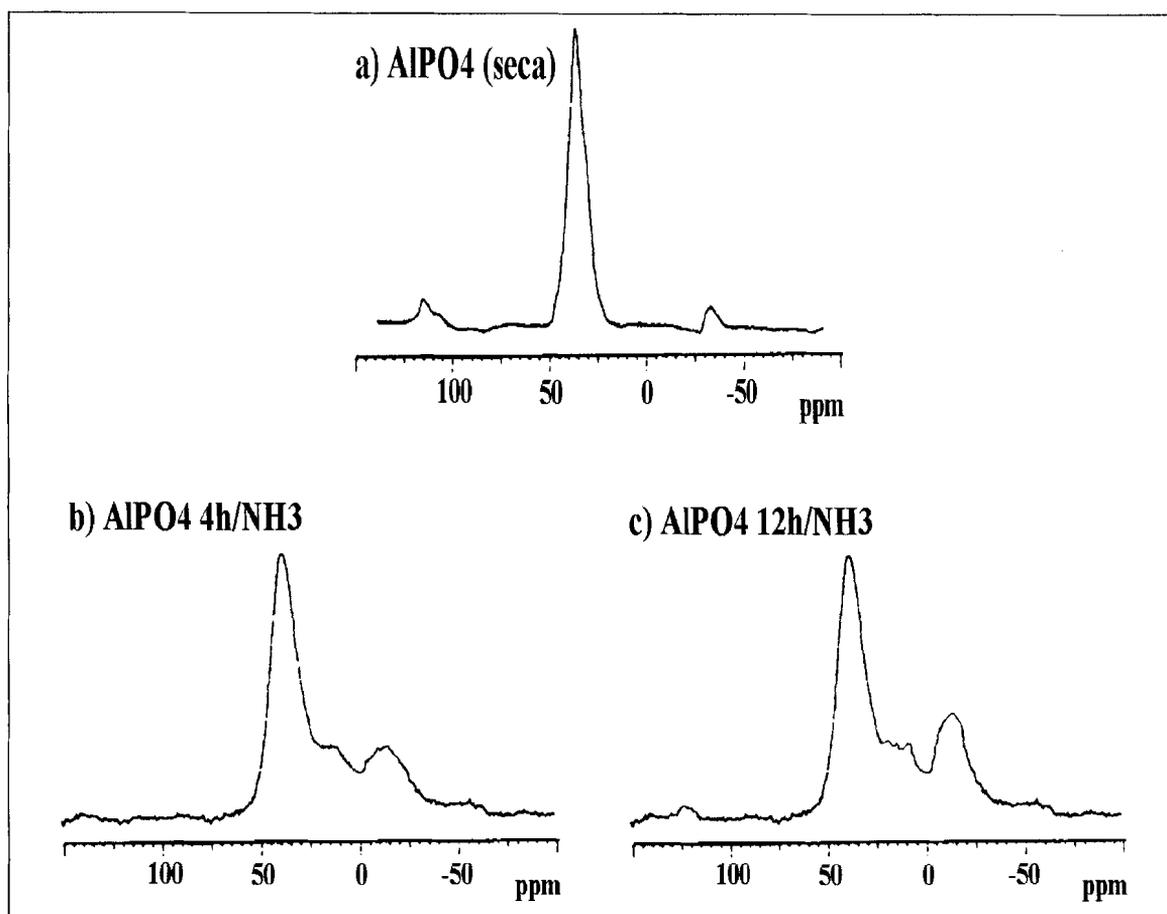


Figura 31 - RMN de  $^{27}\text{Al}$  para as amostras dos aluminofosfatos.

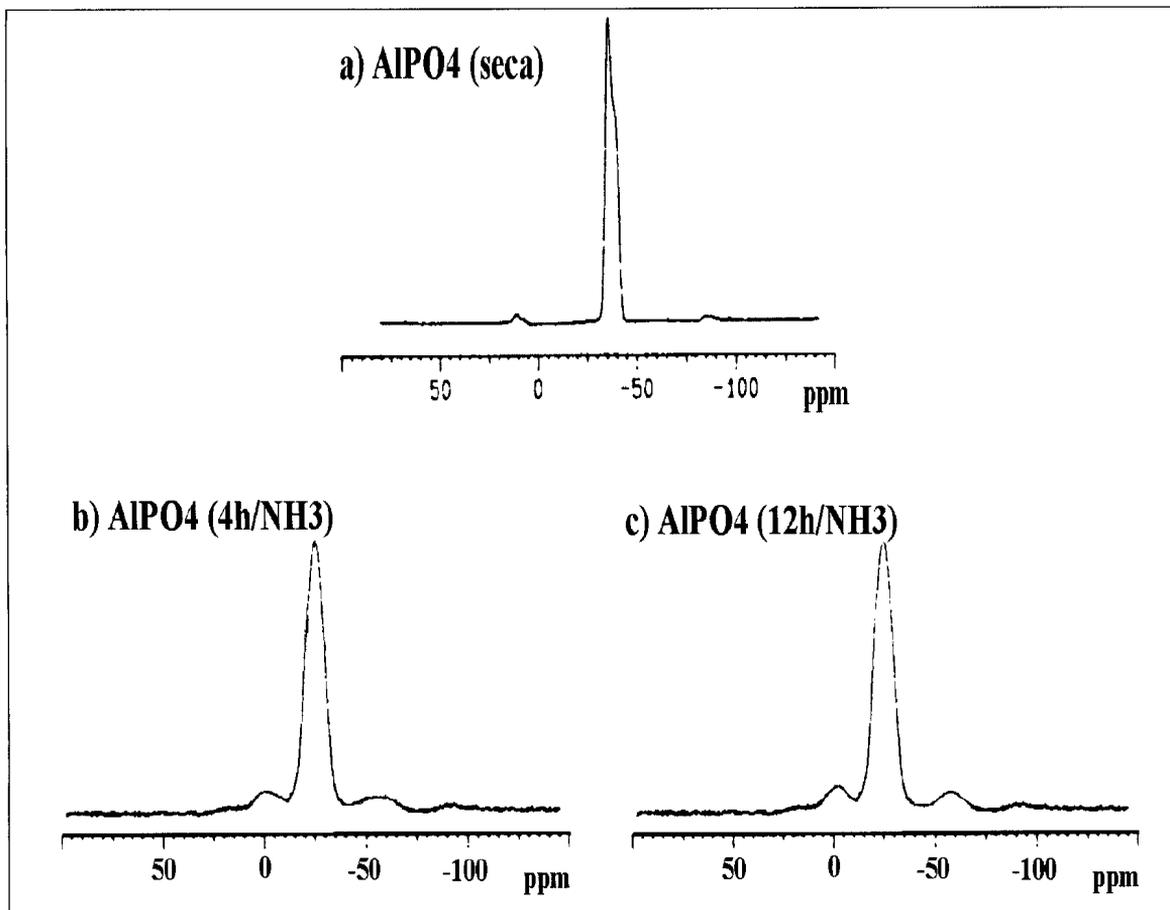


Figura 32 - RMN de  $^{31}\text{P}$  para as amostras dos aluminofosfatos

O espectro de RMN de  $^{27}\text{Al}$  da amostra do  $\text{AlPO}_4$  amorfo seca, não tratada com  $\text{NH}_3$ , apresentou um deslocamento químico a 36,5 ppm. Este deslocamento é típico de átomos de alumínio  $\text{Al}(\text{OP})_4$  em ambiente tetraédrico (figura 31 - espectro a). O espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  apresentou deslocamento químico a -28,8 ppm correspondendo a uma coordenação tetraédrica para átomo de fósforo,  $\text{P}(\text{OAl})_4^{(82)}$  (figura 32 - espectro a). As bandas de baixa intensidade, que aparecem em ambos os espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  e  $^{31}\text{P}$ , talvez possam ser atribuídas ao efeito da água residual na estrutura

Os espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  das amostras dos  $\text{AlPO}_4$  amorfos tratados com  $\text{NH}_3$  a  $800^\circ\text{C}$  em tempos de 4 e 12 horas apresentaram ambos três absorções com deslocamentos químicos correspondentes ao Al tetracoordenado,

pentacoordenado e hexacoordenado, isto é, grupos  $\text{AlO}_4^{5-}$ ,  $\text{AlO}_4(\text{NH}_3)^{5-}$ , e  $\text{AlO}_4(\text{NH}_3)_2^{5-}$  (38,4 ppm, 13,8 ppm e -10,3 ppm para o  $\text{AlPO}_4\text{4h}/\text{NH}_3$  e 39,0 ppm, 14,0 ppm e -10,6 ppm para o  $\text{AlPO}_4\text{12h}/\text{NH}_3$ , respectivamente) ou correspondentes à forma protonada (figura 31 - espectro b e c). Estes grupos são demonstrados esquematicamente na figura 33. Um pequeno deslocamento do Al tetracoordenados de 36,5 ppm ( $\text{AlPO}_4$  seca) para 38,4 ppm e 39,0 ppm para as amostras  $\text{AlPO}_4\text{4h}/\text{NH}_3$  e  $\text{AlPO}_4\text{12h}/\text{NH}_3$ , respectivamente, pode também ser observado (tabela 17), o que pode indicar uma leve distorção da estrutura obrigando a troca na coordenação dos átomos de alumínio vizinhos.

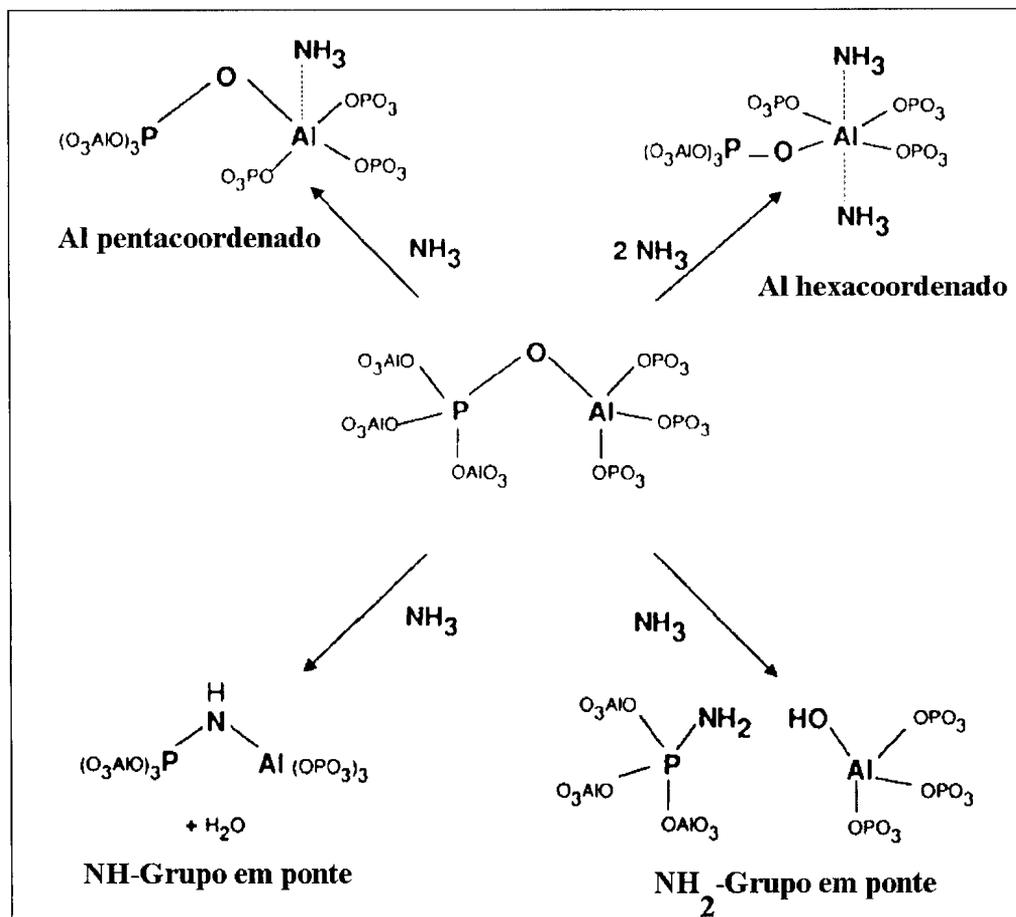


Figura 33 - Possíveis reações da amônia com  $\text{AlPO}_4$  amorfo a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ <sup>(83)</sup>.

Tabela 17. Deslocamentos químicos de RMN MAS para  $^{27}\text{Al}$  e  $^{31}\text{P}$  (valores obtidos dos espectros).

Amostra	$^{27}\text{Al}$	$^{27}\text{Al}$	$^{27}\text{Al}$	$^{31}\text{P}$	$^{31}\text{P}$
$\text{AlPO}_4$ seca	36,5	-	-	-	-28,8
$\text{AlPO}_4$ 4h/ $\text{NH}_3$	38,4	13,8	-10,3	-4,0	-26,0
$\text{AlPO}_4$ 12h/ $\text{NH}_3$	39,0	14,0	-10,6	-4,0	-25,5

Nos espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  para as amostras tratadas com amônia, há o aparecimento de um sinal a -4 ppm (figura 32 - espectro b e c), que pode ser uma das bandas laterais provocada pela presença de umidade persistente nas amostras, mas ainda, este deslocamento químico coincide com o deslocamento  $^{31}\text{P}$  em  $\text{SiPN}_3$ , uma estrutura que consiste de unidades tetraédricas de  $\text{PN}_4$ <sup>(83)</sup> e é consistente com a substituição de O pelo N em grupos tetraédricos<sup>(84)</sup>. Esses resultados fornecem evidências da inclusão de nitrogênio nas estruturas dos  $\text{AlPO}_4$  amorfos formando pontes, Al-NH-P, ou como grupos terminais do tipo P-NH<sub>2</sub>, ou ambos (fig. 31), como já observado por Climent *et al.*<sup>(59)</sup> utilizando para caracterização do AIPONs a técnica de IV.

#### 5.1.6. Análise Textural

A partir das medidas das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, conforme descrito no item 3.6.3, foram calculadas as áreas e a porosidade das amostras utilizadas no presente trabalho. Não são apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção das amostras, uma vez que o equipamento nos fornece diretamente, os valores das áreas de microporos e externa e o volume microporoso.

As áreas específicas (microporos + externa) foram obtidas através da aplicação do método B.E.T. às isotermas de adsorção. O método de B.E.T geralmente não é aplicado a sólidos microporosos, pois infere-se um certo erro quanto às bases da teoria B.E.T.<sup>(69)</sup>, porque o número de camadas adsorvidas nos microporos não é infinita devido à própria restrição espacial imposta pela dimensão dos poros em relação aos adsorventes. O método consiste em obter a capacidade da monocamada, isto é, a quantidade de substância que cobriria toda a superfície com uma monocamada adsorvida, a partir das isotermas de adsorção física, determinadas experimentalmente.

O volume microporoso foi obtido através do método *t-plot*, que consiste em colocar em gráfico o volume adsorvido em função do valor de *t*, que representa a espessura estatística do filme formado por um adsorbato sobre um adsorvente não poroso, a uma determinada pressão. Para o cálculo de *t* utilizou-se a equação de Harkins & Jura<sup>(69)</sup>, mais indicada do que a B.E.T. para sólidos microporosos:

$$t = \{ 13,990 \div [ 0,0340 - \log (P/P_o) ] \}^{0,500} \quad (9)$$

onde:

*p* = pressão total e

*P<sub>o</sub>* = pressão parcial aplicada em um dado intervalo.

Procurando avaliar as possíveis alterações texturais nas zeólitas do tipo Y e ZSM-5, foram realizadas análises por adsorção de N<sub>2</sub> (tabela 18) para todas as zeólitas modificadas. Observou-se que com aumento do tamanho do cátion para as amostras provenientes da zeólita Y houve uma redução significativa na área de microporos e volume microporoso, certamente devido ao grande volume deste cátions (K e Cs, principalmente), acarretando um bloqueio

dos poros da zeólita. Já para as amostras provenientes da zeólita ZSM-5, esta variação foi muito pequena para os diferentes cátions, e o volume microporoso permaneceu praticamente constante, provavelmente porque a ZSM-5 possui uma razão silício/alumínio (Si/Al) alta e, por isso, a sua capacidade de troca é baixa. Entretanto, verifica-se uma pequena queda nos dados de área externa mostrando que houve alguma obstrução.

Tabela 18. Resultados da análise textural para as zeólitas Y e ZSM-5

Amostra	Área de microporos (m <sup>2</sup> /g)	Área externa (m <sup>2</sup> /g)	Vol. Micro (cm <sup>3</sup> /g)
NaY	682	40	0,301
LiY	698	59	0,298
NaY	635	45	0,275
KY	471	43	0,192
CsY	292	32	0,122
HZSM-5	420	164	0,117
LiZSM-5	404	144	0,121
NaZSM-5	372	119	0,117
KZSM-5	388	115	0,120
CsZSM-5	365	111	0,120

O valor da área de microporos da CsY se apresentou menor do que nas demais amostras da zeólita Y, o que pode propiciar uma menor disponibilidade para que os reagentes acessem os sítios ácidos e/ou básicos. O volume microporoso também pode conferir uma maior permanência dos

reagentes no interior do catalisador, permitindo que as reações características de alquilação de aromáticos sobre as zeólitas se processem com um grau de avanço maior ou menor<sup>(85)</sup>.

A partir dos resultados da análise textural para os  $\text{AlPO}_4$  amorfos e cristalinos (AIPO-5) nitretados e não nitretados (tabela 19), pôde-se observar que os sólidos precursores amorfos ( $\text{AlPO}_4$ ) apresentam altos valores de área específica superficial (área externa) e alta estabilidade térmica e química, como já citado na literatura<sup>(25)</sup>, mesmo após a nitretação. Já os aluminofosfatos microporosos, após a nitretação, apresentaram uma redução elevada nos valores da área de microporos e volume microporoso, indicando uma destruição acentuada da porosidade, comprovando assim, os resultados de DRX dos  $\text{AlPO}_4$  microporosos (figura 24 - seção 5.1.2.3.).

Tabela 19. Análise textural para os óxidos e oxinitretos

Amostra	Calcinaadas a 550°C			Tempo de nitretação (h)	Nitretadas a 800°C		
	<sup>a</sup> S <sub>ext.</sub> (m <sup>2</sup> /g)	<sup>b</sup> S <sub>micro.</sub> (m <sup>2</sup> /g)	<sup>c</sup> VM (cm <sup>3</sup> /g)		<sup>a</sup> S <sub>ext.</sub> (m <sup>2</sup> /g)	<sup>b</sup> S <sub>micro.</sub> (m <sup>2</sup> /g)	<sup>c</sup> VM (cm <sup>3</sup> /g)
A = Amorfa C = Cristalina							
$\text{AlPO}_4$ (A)	258,8	12,7	0,001	4	243,6	10,5	0,001
$\text{AlPO}_4$ (A)	258,8	12,7	0,001	8	228,4	8,7	0,001
$\text{AlPO}_4$ (A)	258,8	12,7	0,001	12	220,9	3,3	0,001
AIPO-5 a (C)	33,7	222,1	0,103	8	19,9	55,2	0,026
AIPO-5 b (C)	35,2	151,4	0,071	8	23,6	46,9	0,022

<sup>a</sup>S<sub>ext.</sub> = Área externa, <sup>b</sup>S<sub>micro.</sub> = Área de microporos e CVM = Volume de microporos.

## 5.2. Resultados dos Testes Catalíticos

Todos os testes catalíticos realizados neste trabalho foram feitos e repetidos pelo menos 4 vezes para verificar a reprodutibilidade dos resultados obtidos.

### 5.2.1. Condensação de Knoevenagel

A condensação de Knoevenagel tem sido utilizada frequentemente para estudar catalisadores sólidos de caráter básico<sup>(28)</sup>. Os resultados dos testes catalíticos realizados para a condensação de Knoevenagel entre o benzaldeído e a malononitrila sobre as amostras das zeólitas Y e os aluminofosfatos amorfos nitretados, estão representados na figura 34. As amostras provenientes da zeólita ZSM-5, LiY, NaY e os aluminofosfatos cristalinos nitretados não apresentaram nenhuma atividade para esta reação nas condições operacionais utilizadas. Um teste em branco (sem catalisador) também foi realizado durante 4 horas, mas nenhum produto foi observado.

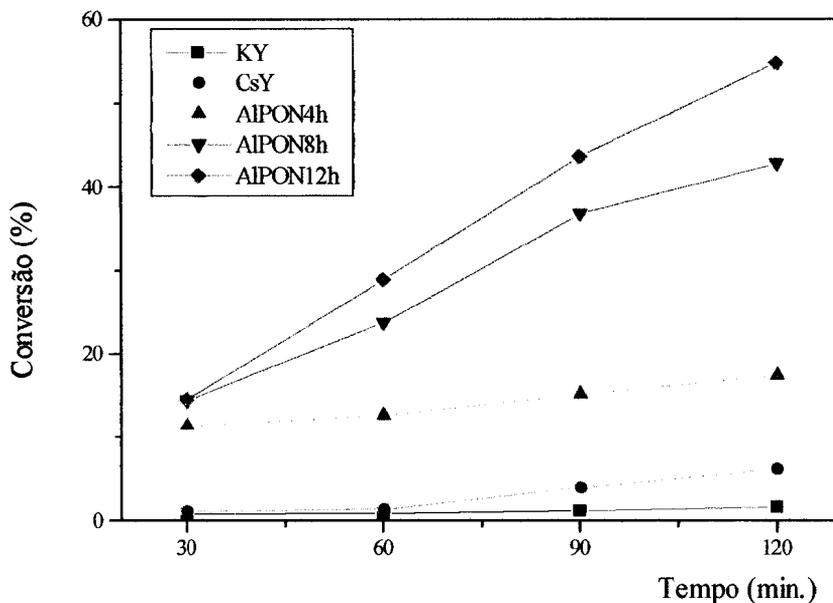
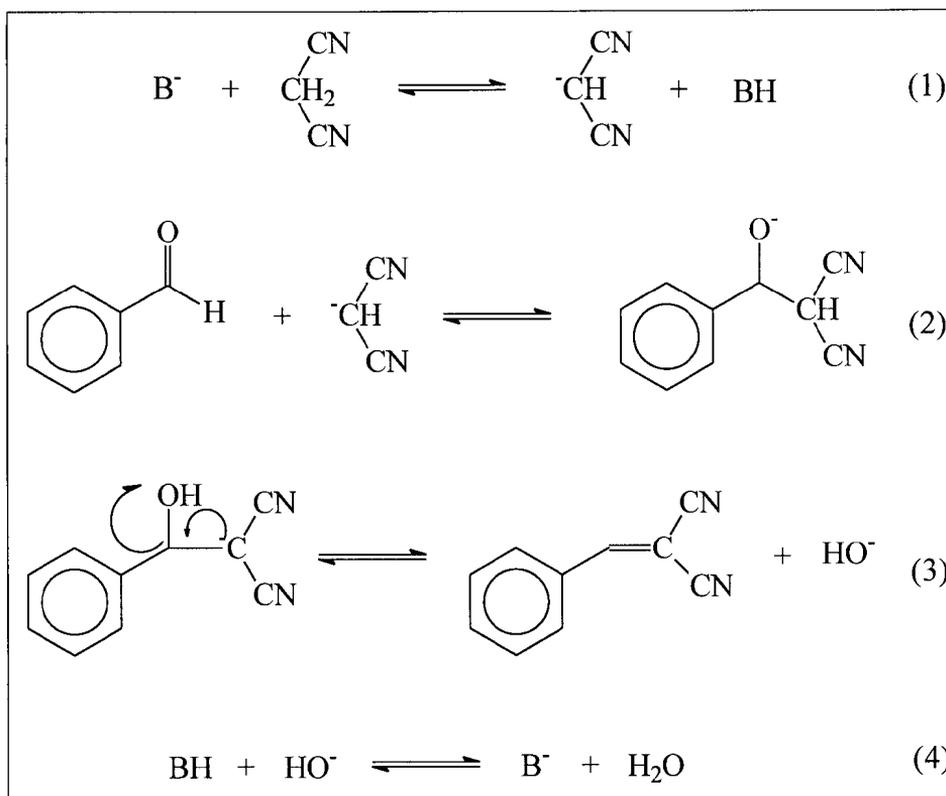


Figura 34 - Condensação de benzaldeído com malononitrila. Condições da reação: massa de catalisador : 50 mg ; temperatura: 50°C; reagentes: benzaldeído (4 mmol) e malononitrila (4 mmol) em 30 ml de tolueno.

Para todas as amostras que apresentaram alguma atividade, foi observado apenas um produto de reação, o qual foi identificado como o produto da condensação de Knoevenagel (esquema 4), por padronização interna em cromatografia em fase gasosa (figura 35). Utilizou-se um método de análise (condições de análise) fornecido pela CHROMPACK para a separação e identificação dos produtos para as colunas CP WAX 52 CB e CP SIL 5 CB, uma vez que não se dispunha de uma amostra autêntica dos produtos da condensação. Os cromatogramas foram integrados e plotados utilizando o programa MOSAIC versão 1.05, utilizando o método do padrão interno para avaliação dos tempos de retenção dos produtos. Malononitrila e benzaldeído foram facilmente identificados à partir da injeção dos reagentes de partida.



Esquema 4. Reação de Knoevenagel entre benzaldeído e malononitrila.

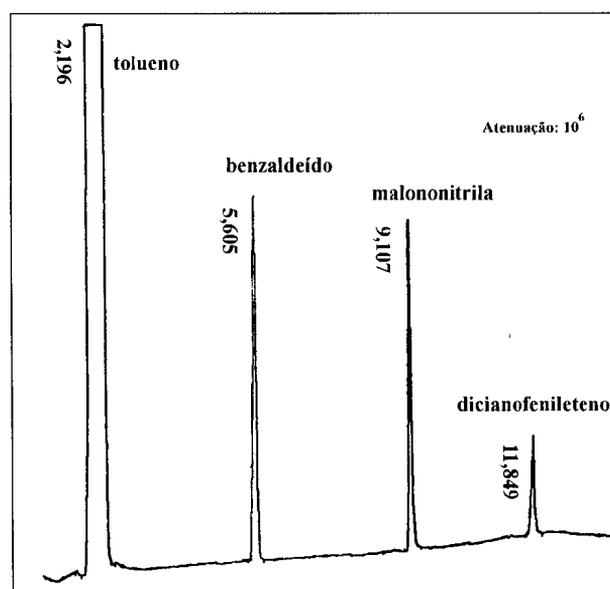
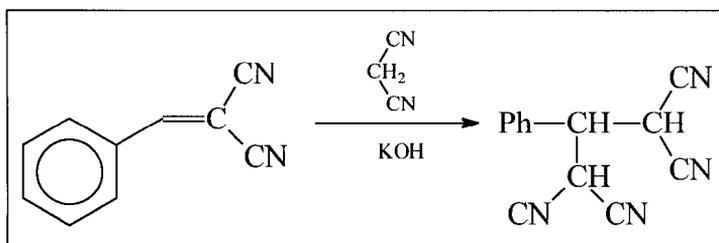


Figura 35 – Cromatograma característicos para a reação de condensação de benzaldeído com malononitrila após 30 minutos de reação sobre AIPONs 12h (11,3% N). Condições de Análise: coluna inicial: 80°C (5 min); injetor/detector: 200°C e coluna final: 220°C – taxa de aquecimento: 20°C/min.

Ao término de 150 min de reação, foi adicionada uma base forte (200 mg de KOH em pastilhas) e prosseguiu-se a reação por mais 30 minutos, sendo o seu conteúdo em seguida analisado por cromatografia gasosa (CG), onde se observou um segundo produto (figura 36) saindo em tempo de retenção superior ao produto da condensação de Knoevenagel, que pode ser o suposto produto da adição de Michael (equação 10).



Equação 10 - Reação do produto resultante da condensação de Knoevenagel com malononitrila (adição de Michael).

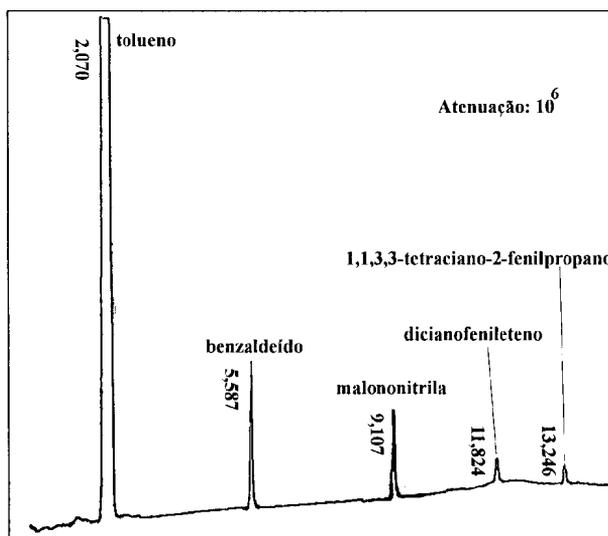


Figura 36 - Cromatograma característico dos produtos da reação de condensação de benzaldeído com malononitrila após 150 min. de reação sobre o AIPONs 12h (11,3% N) + 30 min com adição de KOH. Condições de Análise: coluna inicial: 80°C (5 min); injetor/detetor: 200°C e coluna final: 220°C - taxa de aquecimento: 20°C/min.

Pelos resultados apresentados na figura 34, observa-se que quanto maior o conteúdo de nitrogênio nos AIPONs, maior a atividade apresentada para a reação de condensação testada. Para as amostras da zeólita Y (KY e CsY), as atividades foram significativamente mais baixas comparadas com os AIPONs, indicando que o número de sítios básicos gerados nas zeólitas possam ser insuficientes para promover esta reação com atividade relevante.

Para a condensação de Knoevenagel entre benzaldeído e malononitrila (composto metileno ativo), a atividade da reação aumentou significativamente com o conteúdo de nitrogênio nos AIPONs amorfos. De acordo com os resultados obtidos para estes catalisadores e os outros (figura 34), esta reação parece ter uma dependência com o número de sítios básicos e suas disponibilidades para gerar o carbânion, responsável pelo ataque nucleofílico à carbonila do benzaldeído.

#### 5.2.2. Alquilação do tolueno com metanol

Todos os produtos foram identificados utilizando um padrão interno (figura 37), preparado pela injeção dos componentes puros (padrões cromatográficos), utilizando o programa MOSAIC da CHROMPACK para análise. As injeções foram feitas de 25 em 25 minutos para cada amostra, de acordo com a programação estabelecida para os testes catalíticos, objetivando avaliar a desativação total do catalisador ao longo do tempo. Para as amostras da zeólita Y, a desativação foi verificada após 2,5 horas de reação. Entretanto para as amostras da zeólita ZSM-5, mesmo após 8 horas de reação, as mesmas ainda apresentavam atividade para reação de alquilação, como já verificado em outros trabalhos<sup>(22)</sup>.

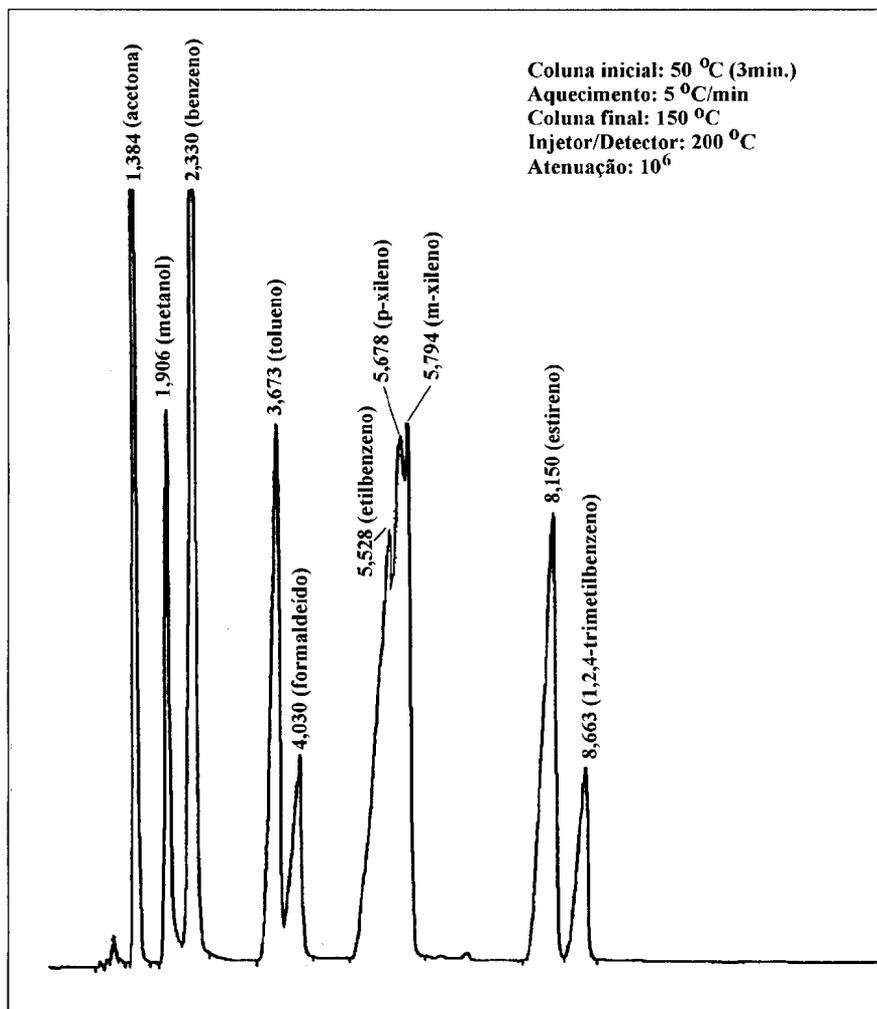


Figura 37 - Cromatograma característico dos produtos da reação de alquilação do tolueno pelo metanol.

Resultados dos testes catalíticos para reação de alquilação do tolueno com metanol sobre as amostras das zeólitas Y e ZSM-5, estão apresentados na tabela 20. As condições de operação para a reação foram mantidas de tal forma a manter as conversões abaixo de 25% e dentro do possível, para cada família de catalisadores, a isoconversão. A finalidade foi comparar atividade e seletividade das diversas amostras modificadas, avaliando assim, o seu comportamento ácido e/ou básico. Para atingir estas condições de operação que atendessem a estas conversões, testes catalíticos para reação de

alquilação foram realizados variando a vazão dos reagentes, a massa de catalisador e, conseqüentemente a velocidade espacial (WHSV).

Tabela 20. Resultados de seletividade, após 1,5 horas de reação a 425°C para as zeólitas Y e ZSM-5 modificadas.

		<b>SELETIVIDADE (%)</b>				
Amostra	Conversão do tolueno a produtos (%)	EB (%)	ES (%)	Xil ( <i>o+m+p</i> ) (%)	PMB (%)	Benzeno (%)
<sup>a</sup> HY	15,26	0,04	2,29	8,00	4,82	0,10
LiY	9,74	-	0,29	7,20	0,79	1,46
NaY	4,51	-	0,02	2,93	0,10	1,46
KY	3,35	-	0,03	0,82	0,03	2,47
CsY	3,24	1,98	0,36	0,81	0,05	0,04
<sup>a</sup> HZSM-5	22,47	-	0,68	18,44	3,00	0,34
<sup>a</sup> LiZSM-5	21,16	-	0,06	17,41	3,40	0,26
<sup>a</sup> NaZSM-5	13,27	-	0,07	9,72	2,82	0,65
<sup>a</sup> KZSM-5	10,40	-	0,07	8,47	1,54	0,31
CsZSM-5	3,01	-	0,06	1,07	0,03	1,85

<sup>a</sup>Testes realizados a  $WHSV = 84 \text{ h}^{-1}$  (vazão de reagentes 0,14 ml/min). Para as outras amostras foi mantido a  $WHSV = 12 \text{ h}^{-1}$ . EB = Etilbenzeno, ES = Estireno, Xil = Xilenos, PMB = Polialquilados.

Observa-se pelos resultados que a troca com  $\text{Cs}^+$  foi mais efetiva para a formação de etilbenzeno para a zeólita Y, não havendo, claramente,

qualquer influência para a ZSM-5 trocada com cátion similar ou diferente. Os resultados (tabela 20) para as amostras LiY, LiZSM-5, NaZSM-5 e KZSM-5, demonstraram um comportamento típico de um catalisador ácido, apresentando elevadas conversões, produzindo preferencialmente xilenos, comparados aos resultados das amostras na forma protônica (HY e HZSM-5), confirmando os resultados das caracterizações para estas.

Pode ser observado na figura 38, para as amostras da zeólita Y e ZSM-5 trocadas com cátions alcalinos, que a atividade, medida pela conversão do tolueno a produtos, decresceu com o aumento do raio atômico dos elementos trocados, comportamento este que pode estar associado, provavelmente, às propriedades texturais das amostras, principalmente para as amostras trocadas com Cs, onde foi observada uma menor atividade e um baixo volume de microporos (tabela 18), o que pode propiciar uma menor disponibilidade para que os reagentes acessem os sítios ácidos e/ou básicos.

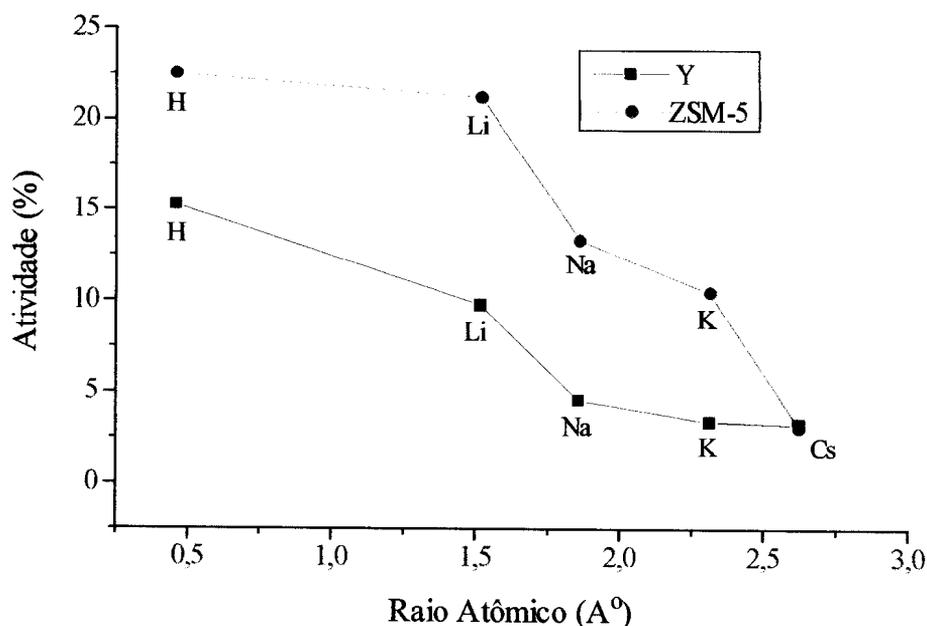


Figura 38 - Dados de atividade para a reação de alquilação do tolueno com metanol em relação ao raio atômico dos elementos trocados nas zeólitas Y e ZSM-5.

Na figura 39, podemos constatar que a seletividade medida pela razão entre os somatório dos produtos da catálise básica (etilbenzeno+estireno) e somatório dos produtos, é muito maior para a amostra da zeólita Y trocada com Cs, comprovando, assim, o seu maior caráter básico, que é conferido à zeólita, em função do elevado raio iônico do Cs que, por ser muito volumoso, poderá promover uma maior disponibilidade da carga negativa dos átomos de oxigênio associada aos átomos de alumínio da estrutura desta zeólita. Pouco efeito é observado para os demais cátions trocados.

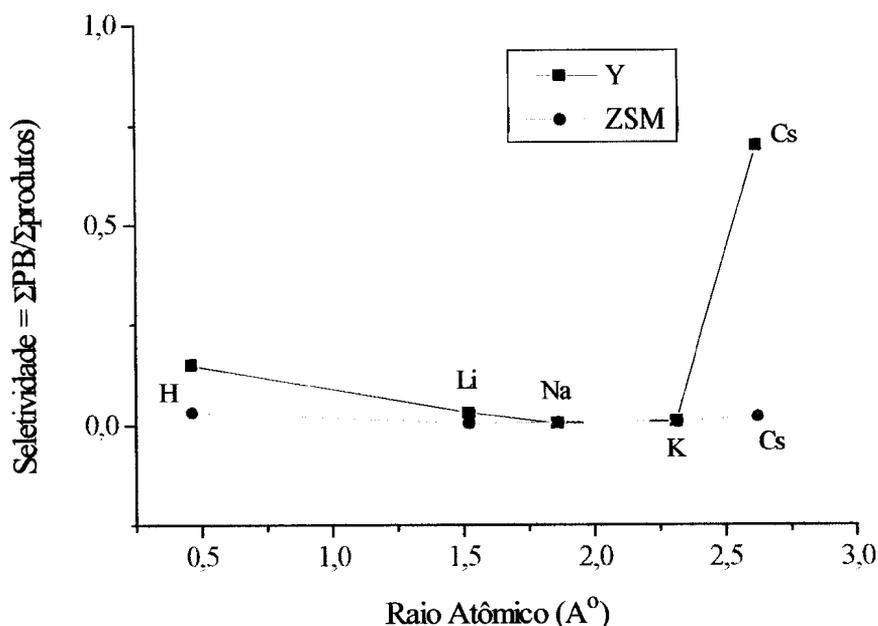


Figura 39 - Dados de seletividade para a reação de alquilação do tolueno com metanol em relação ao raio atômico dos elementos trocados nas zeólitas Y e ZSM-5, onde SPB = somatório dos produtos básicos (Etilbenzeno + Estireno) e Zprodutos = somatório de todos os produtos.

Para as outras temperaturas testadas (300 e 350°C), não se observou formação de produtos de alquilação da cadeia lateral do tolueno. As conversões do tolueno a produtos também não foram satisfatórias, sendo inferiores a 1,0% para as amostras da zeólita Y e, em particular, para a CsY nenhum produto foi observado, ratificando os resultados obtidos por Hathaway *et al.*<sup>(45)</sup>, os quais observaram um ótimo de temperatura para alquilação da cadeia lateral do tolueno pelo metanol entre 425 e 435°C.

Resultados dos testes catalíticos para a alquilação do tolueno com metanol sobre os aluminofosfatos nitretados podem ser observados na tabela 21. A atividade dos AIPONs foi relativamente baixa para a alquilação. Por outro lado, etilbenzeno foi produzido preferencialmente para a amostra amorfa

nitretada durante 8 (oito) horas. Para as amostras nitretadas em tempos anteriores e posteriores (4 e 12 horas), nenhuma alquilação foi observada, mas uma elevada decomposição do metanol a CO e H<sub>2</sub> pôde ser observada. Para os outros catalisadores utilizados nenhuma reação de alquilação foi observada.

Tabela 21. Resultados dos testes catalíticos da alquilação do tolueno com metanol sobre os sólidos nitretados a 425°C, em 20 min de reação.

Amostra A = Amorfa C = Cristalina	Tempo de nitretação (h)	Etilben- zeno (%)	Estireno (%)	Xilenos (%)	<sup>a</sup> Leves (CO + H <sub>2</sub> ) (%)	Conversão do Metanol (%)
AIPO4 (A)	-	-	-	-	72,02	72,17
AIPON (A)	4	-	-	-	73,23	73,58
AIPON (A)	8	0,65	0,04	-	97,17	98,33
AIPON (A)	12	-	-	-	98,28	99,03
AIPO-5 a(C)	8	-	-	-	42,85	42,89
AIPO-5 b(C)	8	-	-	-	37,89	37,94

<sup>a</sup>utilizou-se uma coluna GS-Alumina (0,54mm x 30m) e N<sub>2</sub> como gás de análise na cromatografia gasosa (CG).

Os resultados da tabela 21 mostram que para os catalisadores AIPONs a formação de CO e H<sub>2</sub> é predominante. O alto caráter básico destes catalisadores, que aumenta progressivamente com a nitretação, leva à decomposição total do metanol, como já observado por alguns autores<sup>(29, 44)</sup>, que sugeriram que sítios ácidos podem ajudar a estabilizar o metanol e assim suprimir a decomposição a CO e H<sub>2</sub>. Esses resultados ratificam os obtidos por Itoh *et al.*<sup>(29)</sup>, que demonstraram que o metanol é muito mais estável quando interage com um sítio ácido do que com um sítio básico.

O catalisador com tempo de nitretação de 8 horas foi ativo em relação à produção de etilbenzeno e estireno, o que não foi observado para 4 e 12 horas de nitretação. Este comportamento foi observado por Massinon *et al.*<sup>(58)</sup> para a conversão na condensação de Knoevenagel com compostos metileno ativos diferentes (malononitrila e cianoacetato de dietila), onde amostras nitretadas com conteúdo de nitrogênio de 8%, apresentaram atividades superiores as com 13% de nitrogênio. A análise de XPS (espectroscopia fotoeletrônica de raios X) para esta amostra (8% de N), indicou uma anomalia, não reconhecida ainda, que poderia indicar uma variação das espécies de nitrogênio na superfície<sup>(58)</sup>.

Os AlPO-5 cristalinos são menos ativos para a reação de decomposição mas não favorecem, nas condições de reação testadas, a alquilação. Isto é devido, talvez, à dificuldade da substituição do oxigênio pelo nitrogênio, nestes sólidos.

Devido à alta taxa de decomposição apresentada pelo metanol sobre os AlPONs, a reação de alquilação foi repetida sobre a amostra CsY a 425 °C, para avaliar uma nova distribuição dos produtos (tabela 22). Foi observada uma elevada conversão do metanol, com mais de 50% sendo convertido a CO. Mesmo assim, este valor é muito inferior ao observado para os AlPONs.

Tabela 22. Alquilação do tolueno pelo metanol sobre CsY - conversões e rendimentos.

Amostra	Conversão do tolueno (%)	Conversão do metanol (%)	EB (%)	ES (%)	Xils. (%)	CO + H <sub>2</sub> (%)
CsY	3,30	62,6	2,05	0,40	0,76	33,8

### 5.3. Reação: catalisador e reagentes

Pelos resultados obtidos para as reações de condensação e alquilação, a primeira em fase líquida e baixa temperatura e a outra em fase gasosa e elevada temperatura, podemos observar, para os diferentes catalisadores utilizados, comportamentos opostos de atividade em ambas as reações testadas. Por um lado os AIPONs, que se revelaram catalisadores efetivamente básicos para a reação de condensação de Knoevenagel, não apresentaram seletividade significativa para a reação de alquilação da cadeia lateral do tolueno.

Procurando respostas para esse comportamento, não esperado a princípio, buscou-se na literatura os valores de pKa para os reagentes utilizados (tabela 23), a fim de avaliar as suas características ácidas frente aos catalisadores básicos.

Tabela 23. Valores de pKa<sup>(86)</sup>

Ácido	Base	pKa aproximado (relativo a água)
CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup>	15,2
PhCH <sub>3</sub>	PhCH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	40
NCCH <sub>2</sub> CN	NCCH <sup>-</sup> CN	11

A desprotonação do grupo metila do tolueno para formar um carbânion intermediário, tem sido sugerida como sendo a etapa chave no mecanismo da alquilação da cadeia lateral do tolueno<sup>(29,45)</sup>. Verificou-se pelos valores de pKa dos reagentes (tabela 23), que é esperada uma conversão para o metanol >> tolueno frente aos sítios básicos, o que ratifica os resultados da literatura<sup>(45)</sup> quanto a etapa limitante do mecanismo ser a formação do carbânion intermediário. Por esta avaliação, podemos observar que a maior reatividade do metanol com estes sítios básicos, no caso para os ALPONS, leva praticamente a seletividade da reação de alquilação para a decomposição em monóxido de carbono.

#### 5.4. Uma nova proposição

De acordo com as proposições feitas na literatura pelos vários autores<sup>(29,34,39)</sup>, estireno é primeiramente formado e, então, este é hidrogenado para formar etilbenzeno, na alquilação da cadeia lateral do tolueno pelo metanol, sobre catalisadores contendo sítios básicos e ácidos e uma estrutura cristalina regular. Mas, na literatura, em momento algum, foi considerada como esta hidrogenação ocorre, uma vez que nenhum destes catalisadores testados possui, notoriamente, capacidade hidrogenante, por si só. As especulações para o

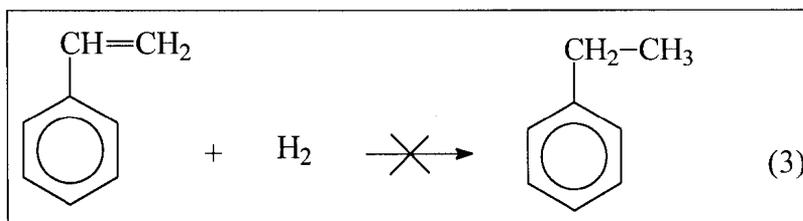
mecanismo sempre partem de um produto formado, estireno neste caso, para obtenção de etilbenzeno.

Pelos resultados obtidos para os testes catalíticos, principalmente para a zeólita Y trocada com césio (CsY), observou-se uma atuação mais efetiva deste catalisador para formação de etilbenzeno e estireno, para o tolueno convertido (tabela 22).

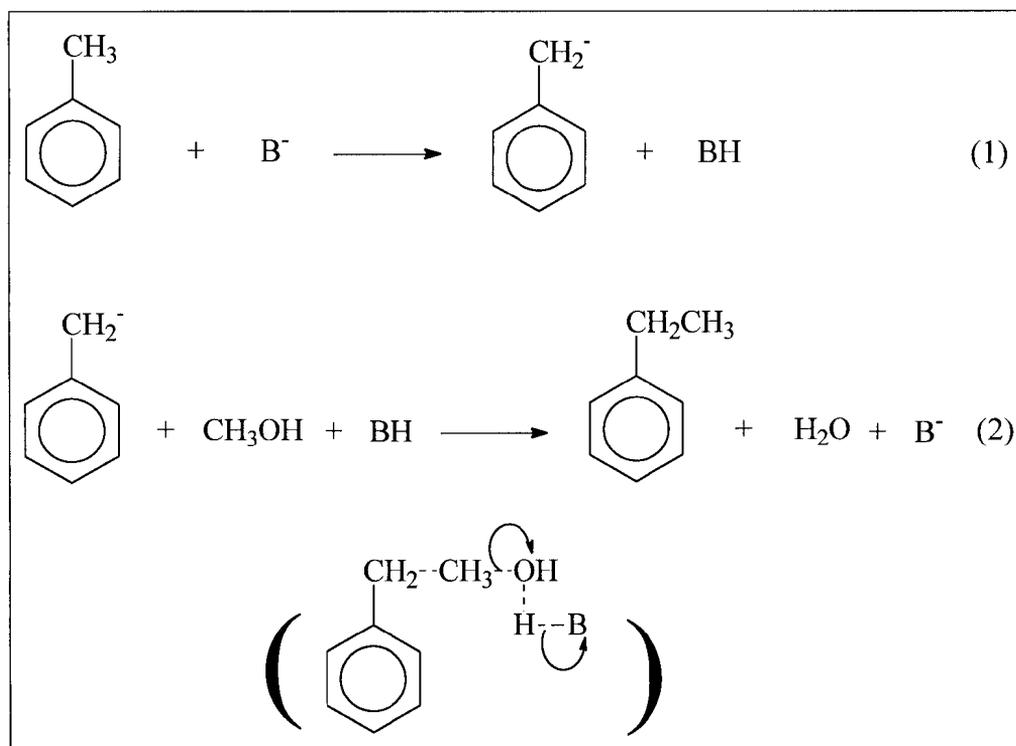
Os percentuais de etilbenzeno obtidos neste trabalho, bem como os da literatura<sup>(29,45)</sup>, sempre foram superiores aos de estireno a pequenas conversões, supondo sempre que o catalisador tenha participado do processo de hidrogenação do estireno para a formação de etilbenzeno.

A partir destas informações foi realizado um teste catalítico utilizando como reagentes estireno e hidrogênio sobre o catalisador CsY, nas mesmas condições da alquilação. Nenhuma conversão a etilbenzeno ou a outro produto foi observada, confirmando, portanto, que o catalisador em questão não possui nenhuma atividade hidrogenante.

A partir deste resultado, a terceira reação do esquema 1 proposto por Itoh *et al.*<sup>(29)</sup> não deverá ocorrer, não havendo, então, a formação de etilbenzeno por esta proposição.

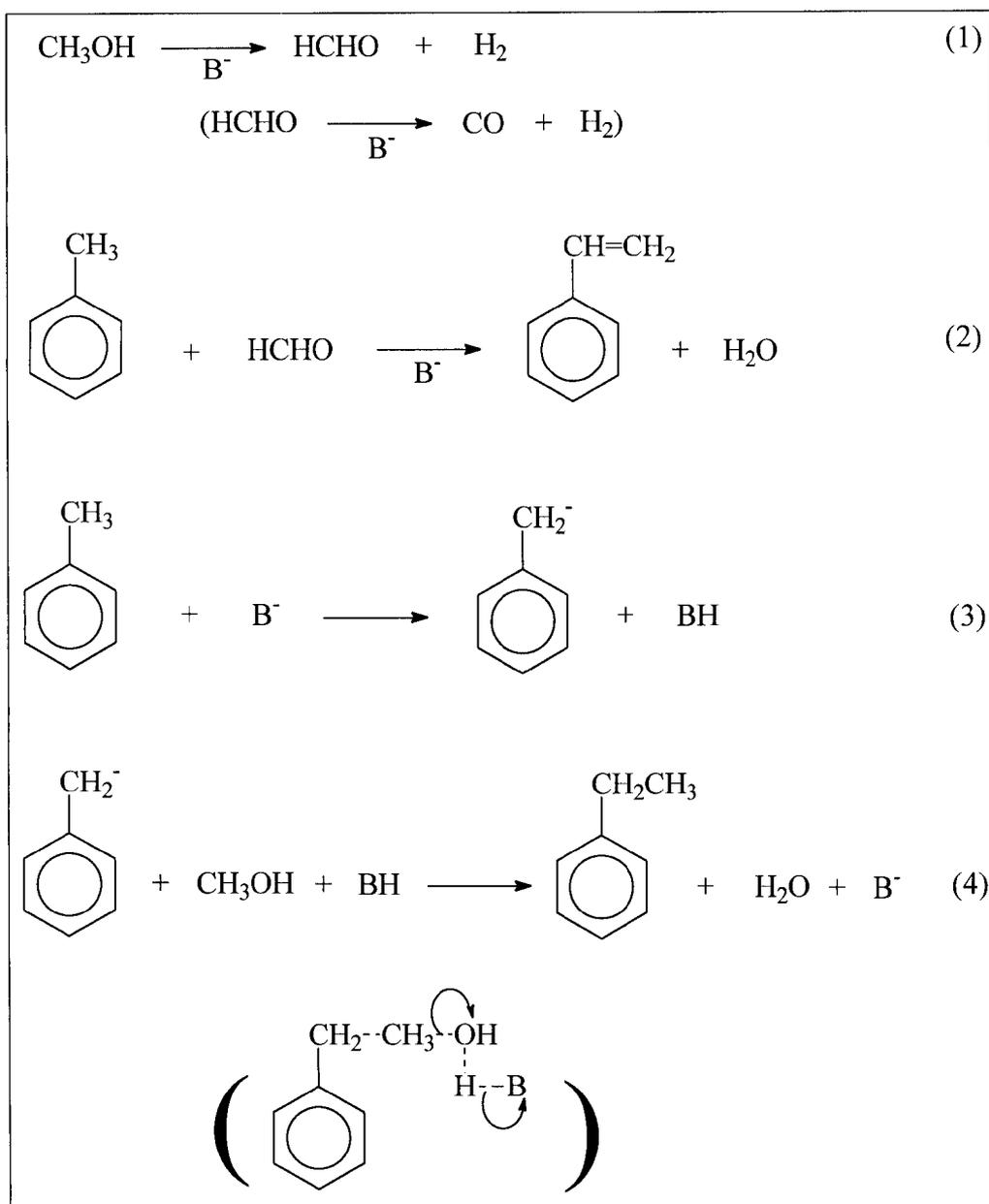


Em substituição a esta reação, proposta no esquema 1, conclui-se pela indicação da seguinte proposição que: primeiramente, para o tolueno adsorvido sobre o catalisador, ocorrerá a abstração do próton do grupo metila levando à formação do carbânion correspondente, que em seguida reagirá com metanol em uma reação concertada de adição/eliminação formando etilbenzeno água, e a regeneração do catalisador utilizado, representado por  $B^-$  (esquema 5).



Esquema 5 - Reação proposta neste trabalho para a formação de etilbenzeno na alquilação do tolueno pelo metanol.

Por esta proposição o esquema de formação dos produtos da alquilação da cadeia lateral do tolueno pelo metanol passam a ser representados pelo esquema 6, onde a formação de estireno envolve as duas reações proposta no esquema 1 e a formação de etilbenzeno as duas reações propostas no esquema 5, sendo a formação de ambos os produtos independentes um do outro, isto é, paralelamente e não consecutivamente como sugerido por Itoh *et al.*<sup>(29)</sup>.



Esquema 6

A proposição de mecanismos para a reação de alquilação da cadeia lateral do tolueno com metanol na formação dos produtos, pode ser expressa como o esquema 2 (seção 3.2.3.) para a formação do estireno, e o esquema 5 para formação de etilbenzeno.

## 6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos nestes trabalho pôde-se concluir que:

- A eficiência de troca iônica foi verificada como proporcional ao aumento do raio iônico dos cátions testados, provavelmente pelo efeito da capacidade de solvatação dos cátions alcalinos.
- Os resultados obtidos para a influência do ânion na troca iônica, mostraram que a utilização de sais de acetato leva a uma redução maior nos valores de cristalinidade. A possível explicação pode estar ligada à decomposição do ânion em  $\text{CO}_2$  e água, que propiciaria o efeito hidrotérmico em meio ácido, que é o causador da hidrólise das ligações Al-O.

- O método utilizando espectroscopia no infravermelho para a determinação do grau de cristalinidade nas diferentes amostras modificadas mostrou-se mais adequado que o de difração de raios X, considerando-se a interferência neste método que os cátions alcalinos podem causar. A aplicação de DRX somente é válida desenvolvendo-se fatores de correção para cada cátion de compensação substituído na zeólita.
  
- A cristalinidade não foi significativamente afetada pelas trocas iônicas e, portanto, os resultados de atividade e seletividade para a alquilação do tolueno pelo metanol devem ser atribuídos às modificações texturais, provocadas pela incorporação do cátion alcalino e, principalmente, pelas alterações químicas em termos de acidez dos sítios gerados com as modificações (resultados de IV - impregnação com piridina).
  
- A atividade da zeólita Y trocada com Cs é menor do que para as outras zeólitas modificadas, provavelmente pela diminuição do volume microporoso e conseqüentemente pela inacessibilidade aos sítios. Constatou-se que a zeólita Y trocada com Cs a mais seletiva para as reações de catálise básica, na alquilação do tolueno pelo metanol, produzindo maiores quantidades de etilbenzeno e estireno.

- Para as zeólitas ZSM-5 as trocas não foram efetivas para viabilizar as reações de caráter básico, proporcionando conversões relativamente altas, mesmo com grandes valores de WHSV, com produção preferencial de xilenos e polialquilados, semelhantes à zeólita HZSM-5.
- Os AIPONs com grande conteúdo de nitrogênio, isto é, elevado número de sítios básicos, não favoreceram a produção de etilbenzeno e/ou estireno, como poderia ser esperado, uma vez que o metanol sofreu preferencialmente reação de decomposição. Estes resultados podem sugerir que a reação de decomposição do metanol é mais fortemente influenciada pela presença de sítios básicos fortes.
- Os AIPO-5 cristalinos nitretados não apresentaram atividade catalítica nas condições de reação de alquilação, possivelmente pela baixa concentração de sítios básicos evidenciada pela pequena incorporação de nitrogênio durante a nitreção.
- Pelo conjunto dos resultados obtidos na reação de alquilação para os diferentes catalisadores, concluímos que seja necessário que o catalisador possua uma força básica intermediária, aliada a uma acidez moderada, e uma estrutura cristalina regular para promover a reação de alquilação do tolueno pelo metanol na cadeia lateral.

- A análise do valores de pKa para os reagentes, no caso da reação de alquilação, mostrou que o metanol, na presença de sítios básicos tende a reagir mais prontamente, levando à decomposição a CO e H<sub>2</sub>, sendo esta a reação principal para todos os casos onde o caráter básico do catalisador é mais pronunciado.
  
- Finalmente, como proposto neste trabalho, a formação de estireno e de etilbenzeno deve ocorrer a partir de reações paralelas, onde a formação de etilbenzeno independe da do estireno.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Utilização de técnicas como TPD de amônia e adsorção de  $\text{CO}_2$ , para as amostras de AIPONs, com diferentes conteúdos de nitrogênio, e zeólitas para avaliar qualitativamente acidez e basicidade, respectivamente, destes sólidos.
- Utilização da técnica de IV com Transformada de Fourier para as amostras dos AIPONs sob pressão reduzida e aquecimento (remoção da umidade interferente), para quantificação das espécies  $\text{NH}_x$  substituídas nestes sólidos.
- Preparação de um catalisador incorporando metal com atividade desidrogenante, visando obter estireno diretamente pela reação de alquilação do tolueno pelo metanol  $\Rightarrow$  catalisador bifuncional.
- Testar outras reações orgânicas de caráter catalítico básico sobre as zeólitas modificadas e os AIPONs, procurando avaliar a atividade/seletividade destes catalisadores em relação a outros reagentes.

## 8. REFERÊNCIAS

- 1- GIANNETTO, G.P., *Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales*. Venezuela, EdIT. (1990).
- 2 - BRECK, D.W., *Zeolite Molecular Sieves - Structure, Chemistry and Uses*. Malabar, Flórida, Robert E. Kriger Publishing Co., Reprint. (1974).
- 3 - SZOSTAK, R., *Molecular Sieves - Principles of Synthesis and Identification*. New York, van Nostrand Reinhold, 1<sup>st</sup>. Edition (1989).
- 4 - LOWENSTEIN, W., *Am. Mineral.* **39**, 92 (1954).
- 5 - JACOBS, P.A., *Carboniogenic Activity of Zeolites*, Elsevier, Amsterdam (1977).
- 6 - CSICSERY, S.M., *Zeolites* **4**, 202 (1984).
- 7 - PEROT, G., GUISET, M., *J. Mol. Catal.* **61**, 173 (1990).
- 8 - YAUGAN, D.E.W., *Chem. Eng. Progress* 25 (1988).
- 9 - BENNETT, J.M., COHEN, J.P., FLANINGEM, E.M., PLUTH, J.J. e SMITH, J.V., *ACS Symposium Series* **218**, 218 (1983).
- 10 - KOKOTAILO, G.T., SCHLENKER, J.L., DWYER, F.G. e VALYOCSIK, E.W., *Nature* **5**, 349 (1985).
- 11 - FYTE, C.A., COBBI, G.C., KLINOWSKY, J., THOMAS, J.M. e RAMDAS, S., *Nature* **296**, 530 (1984).
- 12 - FLANINGEM, E.M., BENNETT, J.M., GROSE, R.W., COHEN, J.P., PATTON, R.L., KIRCHNER, R.M. e SMITH, J.V., *Nature* **312**, 533 (1984).
- 13 - OLSON, D.H., KOKOTAILO, G.T., LAWTON, S.L. e MEIER, W.M., *J. Phys. Chem.* **85**, 2238 (1981).
- 14 - BARRI, S.A.I., SMITH, G.W., WHITE, D. e YOUNG, D., *Nature* **312**, 533 (1984).
- 15 - KOKOTAILO, G.T. e MEIER, M.W., *Properties and Applications of Zeolites*. (R.P. Townsend Ed.), Soc. Chem. Ind., London, 133 (1980).
- 16 - KOKOTAILO, G.T., CHU, P., LAWTON, S.L. e MEIER, W.M., *Nature* **275**, 120 (1978).

- 17 - PLUTH, J.J. e SMITH, J.V., *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 4704 (1980).
- 18 - DEROUANE, E.G., *Catalysis by Acid and Bases*, (B. Imelik *et al.* Eds) Elsevier Sc. Publisher, Amsterdam **20**, 221 (1985).
- 19 - GUISET, M. e GNEP, N.S., *Zeolites: Science and Technology. NATO ASI Series*, (F.R. Ribeiro *et al.* Eds.), Martinus Nijhoff, The Hague, 571 (1984).
- 20 - CHEN, N.Y. e SMITH, F.A., *Inorg. Chem.* **15**, 295, (1976).
- 21 - McDANIEL, C.V. e MAHER, P.K., , Rabo, J.A., *Zeolite Stability and Ultrastable Zeolites: Zeolite Chemistry and Catalysis*. Editor. American Chemical Society, Washington, D.C., 285 (1976).
- 22- COSTA, S.R.R., *Caracterização e avaliação de zeólitas ZSM-5 modificadas. Tese D.Sc.*, COPPE/UFRJ (1991).
- 23 - OLSON, D.H., KOKOTAILO, G.T., LAWTON, S.L. e MEIER, W.M., *J. Phys. Chem.* **85**, 2238 (1981).
- 24 - HAAG, W.O., *Proc. 6th Intern. Zeol. Conf.* (D. H. Olson and A. Bisio Eds.) Butterworth Scientific Ltd., England (1984).
- 25 - KEARBY, K., *Proc. 2 nd. Int. Cong. Catal.*, Editions Technips, Paris, 2567 (1961).
- 26- MARCHAND, R., PORS, R. e LAURENT, Y., *Ver. Int. Hautes, Tempér. Refract.* **23**, 11 (1986).
- 27- GRANGE, P. BASTIANS, PH. CONANEC, R. MARCHAND, R. e LAURENT, Y., *App. Catal. A* **114**, L191 (1994).
- 28 - GRANGE, P. BASTIANS, PH. CONANEC, R. MARCHAND, R., LAURENT, Y., GANDIA, MONTES, L.M., FERNANDEZ, J. e ODRIUZOLA, J.M., *Int. Symp. Preparation of Catalysts*, Louvain-la-Neuve, Belgium (1994).
- 29 - ITOH, H., MYAMOT, A. e MURAKAMI, Y., *J. Catal.* **64**, 284 (1980).
- 30 - ENGELHARDT, J., SZANYI, J. e VALSYON, J., *J. Catal.* **107**, 296 (1987).
- 31 - BROWSTEIN, A.M., *in Catalysis of Organic Reactions* (W.R. Moser, ed.), Dekker, New York, 3 (1981).

- 32 - TARAMA, K., YOSHIDA, S., KATAYANA, Y. e BITOH, T., *J. Petroq. Inst.*, **11**, 771 (1968).
- 33 - a) YASHIMA, T., AHNAD, H., YAMAZAKI, K., KATSUTA, M. e HARA, N., *J. Catal.* **16**, 273 (1970).  
b) YASHIMA, T., AHNAD, H., YAMAZAKI, K., KATSUTA, M. e HARA, N., *J. Catal.* **17**, 151 (1970).
- 34 - SIDORENKO, Y.N., GALICH, P.N., GUTYRYA, V.S., ILIN, V.G. e NEIMARK, I.E., *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **173**, 132 (1967).
- 35 - FREEMAN, J.J. e UNLAND, M.L., *J. Catal.* **54**, 183 (1978).
- 36 - TANABE, K., TAKAHASHI, O. e HATTORI, H., *React. Kinet. Cat. Lett.* **7**, 347 (1977).
- 37 - SU, B. L. e BARTHOMEUF, D., *Appl. Catal. A* **124**, 73 (1996).
- 38 - ADAMS, C.R. e JENNINGST, J., *J. Catal.* **2**, 63 (1963).
- 39 - YASHIMA, T., SATO, K., HAYSAKA, T. e HARA, N., *J. Catal.* **26**, 303 (1972).
- 40 - WARD, J.W., *J. Catal.* **14**, 365 (1969).
- 41 - GIORDANO, N., PINO, L., CABALLARO, S., VITARELLI, P., RAO, B.S., *Zeolites* **7**, 131 (1987).
- 42 - HATTOTI, T. e MURAKAMI, Y., *J. Catal.* **10**, 114 (1968).
- 43 - UNLAND, M.L., *J. Phys. Chem.* **82**, 580 (1980).
- 44 - UNLAND, M.L. e BARKER, G.E., *Catalysis of Organic Reactions* (W.R. Moser, ed.), Dekker, New York, 51 (1981).
- 45 - a) HATHAWAY, E.P. e DAVIS, E.M., *J. Catal.* **116**, 263 (1989).  
b) HATHAWAY, E.P. e DAVIS, E.M., *J. Catal.* **119**, 497 (1989).
- 46 - WIELAND, W.S., DAVIS, R.J. e GARCES, J.M., *Catal. Today* **28**, 443 (1996).
- 47 - MIYAMOTO, A., IWAMOTO, S., AGUSA, K. e INUI, T., *Proc. of the Intern. Symp. on Acid-base Cat.* 499 (1989).
- 48 - BEZOUKHAANOVA, C.P. e KALVACHEV, Y.A., *Catal. Rev. Sci. Eng.* **36**(1), 125 (1994).

- 49 - MACHADO JR, H. F., VELASCO, N.D., PUGET, F.P., DA COSTA, S. R. R e FERREIRA, J. C. N., *Actas XV Simpósio Iberoamericano de Catalisis* **2**, 1179 (1996).
- 50 - VASANTHY, B. K., PALANICHAMY, M. e KRISHNASAMY, V., *Appl. Catal. A* **144**, 51 (1996).
- 51 - YASHIMA, T., SUZUKI, H. e HARA, N., *J. Catal.* **33**, 486 (1974).
- 52 - BARTHOMEUF, D., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **65**, 157 (1991).
- 53 - BARTHOMEUF, D. e MALLMANN, A., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **37**, 365 (1988).
- 54 - HUANG, M., ADNOT, A. e KALIAGUINE, S., *J. Catal.* **137**, 322 (1992).
- 55 - FOLMAN, M., *Trans. Faraday Soc.* **57**, 2000 (1961).
- 56 - STEIN, A., WEHRLE, B. e JANSEN, M., *Zeolites* **13**, 291 (1993).
- 57 - HATTORI, H., *Chem. Rev.* **95**, 537 (1995).
- 58 - MASSINON, A., ODRIOZOLA, J.A., BASTIANS, Ph., CONANEC, R., MARCHAND, R., LAURENT, Y. e GRANGE, P., *Appl. Catal. A* **137**, 9 (1996).
- 59 - CLIMENT, M.J., CORMA, A., FORNÉS, V., FRAU, A., GUIL-LÓPEZ, R., IBORRA, S. e PRIMO, J., *J. Catal.* **163**, 392 (1996).
- 60 - LEDNOR, P.W., *Catal. Today* **15**, 243 (1992).
- 61 - KAMIYA, K., YOKO, T., TANAKES ,K. E TAKENDI, M., *J. Nou Crys. Sol.* **121**, 182 (1990).
- 62 - MARCHAND, R. e LAURENT, Y., *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **28**, 57 (1991).
- 63 - SOBRINHO, E.V., *Preparação e Caracterização da Zeólita com Alto Teor de Silício Obtida por Desaluminização em Série*. Tese de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos (1993).
- 64 - SKOOG, D.A. e WEST, D.M., *Analytical Chemistry an Introduction*. Second Edition (Holt, Rinehait and Winston, Inc.), 598p (1974).
- 65 - MARCHAND, R., LAURENT, Y., GUYADER, J., L'HARIDON, P. e VERDIER, P., *J. Eur. Ceram. Soc.* **8**, 197 (1991).

- 66 - KUBELKOVA, L., HOSER, H. RIVA. A. e TRIFIRO, F., *Zeolites* **3**, 244 (1983).
- 67 - KELLERMAN, R., *Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis* (DELGASS, W.N., HALLER, G.L., KELLERMAN, R. e LUNSFORD, J.H., eds.), Academic Press, New York, 86 (1979).
- 68 - BARRETT, E.P., JOYNER, L.G. e HALENDA, P.P., *J.Amer.Chem.Soc.* **73**, 373 (1951).
- 69 - GREGG, S.J. and SING, K.S.W., *Adsorption, surface area and porosity*. London, Academic Press, (1980).
- 70 - DAVIS, E.M. e MELCZASKI, E., *Eng. Chem. Res.* **29**(8) (1990).
- 71 - SAAVEDRA, A. *2<sup>o</sup> Curso Ibero-Americano sobre Peneiras Moleculares*, Cardoso, D. et al (Eds.), UFSCar, 111 (1995).
- 72 - COUDURIER, G., NACCACHE, C. e VEDRINE, J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1413 (1982).
- 73 - VELASCO, N.D., CARVALHO, C.C., SOBRINHO, E.V., MEDEIROS, G.G., CARDOSO, D., *Anais 9<sup>o</sup> Seminário Brasileiro de Catálise* **1**, 357 (1997).
- 74 - BARZÓN, A. A. M., *Formação de Diétil-Benzeno sobre Zeólitas ZSM-5 por Desproporcionamento do Etilbenzeno*. Tese M.Sc., UFSCar - São Carlos (1990).
- 75 - SCHERZER, J., *ACS Symp. Ser.* **248**, 157 (1984).
- 76 - MACHADO JR., H.F., BATISTA, M.S., L'AMOUR, R.J.A., DURÃO, M.C., DA COSTA, S.R.R., FERREIRA, J.C.N., *Anais 8<sup>o</sup> Seminário Brasileiro de Catálise* **2**, 231 (1995).
- 77 - VON BALLMOOS, R. e HIGGINS, J. B., *Zeolites* **10**(5) (1990).
- 78 - MENEZES, S.M.C., *2<sup>o</sup> Curso Iberoamericano sobre Peneiras Moleculares*, Cardoso, D. et al (Eds.), UFSCar, 133 (1995).
- 79 - GALLEZOT, P., LECLERCQ, C., GUINET, M. e MAGNOUX, P., *J. Catal.* **114**, 100 (1988).

- 80 - MACHADO, F., MAGNOUS, P. e GUISET, M., *Effect of the Hydrothermal Treatment of Y Zeolites on Coke Formation. Catalyst deactivation*. Bartholomew, C.H. & Butt, J.B. (Eds), 807 (1991).
- 81 - PARRY, E.P., *J. Catal.* **2**, 371 (1963).
- 82 - ENGELHARDT, G., *High Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*, John Wiley, Chichester, (1987).
- 83 - STEIN, A., WEHRLE, B. e JANSEN, M., *Zeolites* **13**, 291 (1993).
- 84 - BUNKER, B.C., TALLANT, D.R., BALFE, C.A., KIRKPATRICK, R.J., TURNER, G.L. e REIDEMEYER, M.R., *J. Am. Ceram. Soc.* **70**, 675 (1987).
- 85 - MACHADO. JR., H.F., SENA MAIA, J.E.P., DA COSTA, S.R.R e FERREIRA, J.C.N., *Actas XV Simpósio Iberoamericano de Catalisis* **3**, 1537 (1996).
- 86 - MARCH, J., *Advanced Organic Chemistry: reactions, mechanisms, and structure*, 4<sup>th</sup> ed., Wiley Interscience, 250 (1992).

## TRABALHOS PUBLICADOS E APRESENTADOS

O desenvolvimento deste trabalho gerou outros, que foram apresentados e publicados em Anais ou Actas de Congressos, Seminários ou Simpósios, dos quais dois destes foram convidados para serem publicados em uma revista indexada ( Información Tecnológica – Chile).

### Congressos, Seminários e Simpósios:

- MACHADO Jr., H.F., BATISTA, M.S., L'AMOUR, R.J.A., DURÃO, M.C., DA COSTA, S.R.R., FERREIRA, J.C.N., Análise de parâmetros que influenciam a cristalinidade da zeólita Y na obtenção da forma HY". 8º Seminário Brasileiro de Catálise Setembro de 1995 - Nova Friburgo - RJ, v.2, 231.
- PUGET, F.P., MELEIRO, L.A.C., MACHADO Jr., H.F., COSTA, S.R.R. e FERREIRA, J.C.N., Influência da Troca Iônica sobre a Cristalinidade da Zeólita Y e ZSM-5, I COBEQ IC - UFSCar - SP - 1995.
- PUGET, F.P., MACHADO Jr., H.F., COSTA, S.R.R. e FERREIRA, J.C.N., Influência dos Cátions Alcalinos nas Propriedades Físico-químicas da Zeólita Y, CICTE-95 - UFSCar - SP - 1995.

- MELEIRO, L.A.C., MACHADO Jr., H.F., COSTA, S.R.R. e FERREIRA, J.C.N., Influência da troca iônica sobre a cristalinidade da zeólita ZSM-5, I COBEQ-IC, UFSCar, SP, 1995.
- FARIA JÚNIOR, J.M., BARBOSA, A.L.S., DA COSTA, S.R.R., MACHADO Jr., H.F., Estudo da Reação de Desidratação de Etanol sobre Zeólitas ZSM-5 e Y, 36º Congresso Brasileiro de Química, 02 a 06 de setembro de 1996, USP - São Paulo - SP, publicado nos anais.
- MACHADO. Jr., H.F., SENA MAIA, J. E. P., DA COSTA, S.R.R. e FERREIRA, J. C. N., Alquilação do Tolueno pelo Metanol. I. Influência das Modificações na Estrutura das Zeólitas, XV Simpósio Iberoamericano de Catalisis, 16 a 20 de setembro de 1996, Córdoba - Argentina, publicado nos anais, v.3, 1537-1542.
- MACHADO. Jr., H. F., VELASCO, N.D., PUGET, F.P, DA COSTA, S. R. R e FERREIRA, J. C. N., Desempenho de Catalisadores Zeolíticos Básicos na Alquilação de Aromáticos, XV Simpósio Iberoamericano de Catalisis, 16 a 20 de setembro de 1996, Córdoba - Argentina, apresentação oral, publicado nos anais, v.2, 1179-1184.
- MACHADO Jr., H.F.; SANTOS, A.F.; CARDOSO, D. e COSTA, S.R.R. Estudo do desempenho catalítico de AIPON e zeólita Y para a condensação Knoevenagel, resumo aceito para SECAT'97, Zaragoza - Espanha, julho de 1997, v. único, 329.

Artigos Submetidos para Publicação:

- MACHADO. Jr., H.F ., SENA MAIA, J. E. P., DA COSTA, S. R. R e FERREIRA, J. C. N. Alquilación del tolueno con metanol. I. influencia de las modificaciones en la estrutura de las zeolitas, Revista Información Tecnológica, julho/97, aguardando publicação.
- MACHADO. Jr., H. F., VELASCO, N.D.. PUGET, F.P, DA COSTA, S. R. R e FERREIRA, J. C. N., Comportamiento de catalizadores zeolíticos básicos en la alquilación de aromáticos, Revista Información Tecnológica, julho/97, aguardando publicação.