

LUIZ GUSTAVO POSSATO

Transformação do glicerol em compostos de interesse petroquímico
catalisada por zeólitas com ordem hierárquica de poros

Dissertação apresentada no Instituto de
Química, Universidade Estadual Paulista, como
parte dos requisitos para obtenção do título de
Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Leandro Martins

Araraquara
2013

FICHA CATALOGRÁFICA

P856t	<p>Possato, Luiz Gustavo</p> <p>Transformação do glicerol em compostos de interesse petroquímico catalisada por zeólitas com ordem hierárquica de poros / Luiz Gustavo Possato. – Araraquara : [s.n], 2013</p> <p>81 f. : il.</p> <p>Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química</p> <p>Orientador: Leandro Martins</p> <p>1. Tecnologia química. 2. Zeólita. 3. Glicerol. 4. Dessilicação. I. Título.</p>
-------	--

DADOS CURRICULARES

DADOS PESSOAIS

Nome Luiz Gustavo Possato

Nascimento 27/04/1989 - Araraquara/SP - Brasil

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

2007 - 2010 Graduação em Química.

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil

Título: Relatório de Estágio Supervisionado Nestlé Brasil Ltda – Araçatuba-SP

Orientador: Leandro Martins

ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

1. POSSATO, L. G.; DINIZ, R. N.; GARETTO, T.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; MARTINS, L.; A comparative study of glycerol dehydration catalyzed by micro/mesoporous MFI zeolites. **Journal of Catalysis**, v.300, p.102 - 112, 2013.

APRESENTAÇÃO DE TRABALHO E PALESTRA

1. POSSATO, LUIZ GUSTAVO, DINIZ, ROSIANE N., GARETTO, TERESITA, SANTILLI, CELSO V., PULCINELLI, SANDRA H., MARTINS, LEANDRO Desidratação de glicerol catalisada por zeólitas dessilicadas, 2012. (Congresso,Apresentação de Trabalho) Referências adicionais : Brasil/Inglês. Meio de divulgação: Outro. Trabalho apresentado **oralmente** no XXIII Congresso Ibero Americano de Catálise.; Local: Argentina; Cidade: Santa Fé; Evento: XXIII Congresso Ibero Americano de Catálise; Inst.promotora/financiadora: GICIC

2. POSSATO, L. G., DINIZ, R. N., GARETTO, T., PULCINELLI, S. H., SANTILLI, C. V., MARTINS, L. Desidratação do glicerol catalisada por zeólitas sistematicamente dessilicadas, 2012. (Congresso,Apresentação de Trabalho) Palavras-chave: Glicerol, Dessilicação, ZSM-5, Acroleína Áreas do conhecimento : Química, Físico Química,Cinética Química e Catálise Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Meio magnético. Trabalho apresentado **oralmente** no X Encontro Regional

de Catálise, Regional 3.; Local: Centro Internacional de Convenção de Araraquara; Cidade: Araraquara; Evento: X Encontro Regional de Catálise; Inst.promotora/financiadora: UNESP.

3. ZILLI, B., DINIZ, R. N., POSSATO, L. G., SANTILLI, C. V., MARTINS, L. Zeólitas MFI com ordem hierárquica de poros e diferentes tamanhos de cristais preparadas por dessilicação, 2012. (Congresso,Apresentação de Trabalho) Palavras-chave: ZSM-5, Dessilicação Áreas do conhecimento : Cinética Química e Catálise Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Meio magnético; Local: Centro Internacional de Convenção de Araraquara; Cidade: Araraquara; Evento: X Encontro Regional de Catálise; Inst.promotora/financiadora: UNESP

4. DINIZ, R. N., POSSATO, L. G., MARTINS, L., SANTILLI, C. V. Ethanol dehydration catalyzed by micro and mesoporous hierachical zeolites, 2011. (Congresso,Apresentação de Trabalho) Palavras-chave: Ethanol, Dessilication, ZSM-5, Zeolite Referências adicionais : Brasil/Inglês. Meio de divulgação: Impresso; Local: Centro de eventos de Campos do Jordão; Cidade: Campos do Jordão SP; Evento: 16º Congresso Brasileiro de Catálise; Inst.promotora/financiadora: Sociedade Brasileira de Catálise

5. POSSATO, L. G.; SILVA. D. H. S.; Relationship between lipophilicity of semisynthetic caffeaes and antytrypanosomal activity, 2010. (Congresso,Apresentação de Trabalho) Palavras-chave: lipophilicity, antitypanosomal activity Áreas do conhecimento : Química dos Produtos Naturais,Síntese Orgânica Referências adicionais : Brasil/Inglês. Meio de divulgação: Impresso; Local: Centro de Artes e Conveções da Universidade Federal de Ouro Preto; Cidade: Ouro Preto-MG; Evento: Brazmedchem 2010; Inst.promotora/financiadora: NEQUIMED-PN.

6. POSSATO, L. G.; SILVA, D. H. S.; Síntese E Atividade Antifúngica E Tripanocida De Ésteres Do Ácido Cafeico, 2010. (Congresso,Apresentação de Trabalho) Palavras-chave: ácido cafeico, fungicida e tripanocida Áreas do conhecimento : Química dos Produtos Naturais,Síntese Orgânica Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso; Local: Instituto de Química; Cidade: Ararquara; Evento: Congresso de Iniciação Científica UNESP; Inst.promotora/financiadora: Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho.

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS

1. XXIII Congresso Ibero Americano de Catálise, 2012. (Congresso) Desidratação de glicerol catalisada por zeólitas dessilicadas.
2. Apresentação Oral no X Encontro Regional de Catálise, 2012. (Encontro) Desidratação do glicerol catalisada por zeólitas sistematicamente dessilicadas.
3. Apresentação de Poster / Painel no X Encontro Regional de Catálise, 2012. (Encontro) Zeólitas MFI com ordem hierárquica de poros e diferentes tamanhos de cristais preparadas por dessilicação.
4. Apresentação de Poster / Painel no(a) Congresso Brasileiro de Catálise, 2011. (Congresso) Desidratação do etanol catalisada por zeólitas micro- e mesoporosas.
5. Apresentação de Poster / Painel no(a) Brazmedchem 2010, 2010. (Congresso) Relationship between lipophilicity of semisynthetic caffeine and antytrypanosomal activity.
6. Apresentação de Poster / Painel no (a) Congresso de Iniciação Científica Unesp, 2010. (Congresso) Síntese e atividade antifúngica e tripanocida de ésteres do ácido cafeico.

ORGANIZAÇÃO DE EVENTO

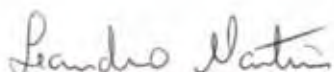
1. MARTINS, L., POSSATO, L. G. X Encontro Regional de Catálise, 2012. (Congresso, Organização de evento) Palavras-chave: Catálise. Áreas do conhecimento: Química, Engenharia Química, Referências adicionais: Brasil/Português.

LUIZ GUSTAVO POSSATO


Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Araraquara, 29 de julho de 2013.


BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. LEANDRO MARTINS (Orientador)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof^a. Dr^a. DULCE HELENA SIQUEIRA SILVA
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. DILSON CARDOSO
Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos

A Deus por toda luz que me passou.
À minha família, mãe Clarice, pai Osvaldo *in memoriam*.
Aos meus queridos irmãos Érica e Henrique.
À minha namorada Vanessa pelo seu amor e incrível força motivacional.

AGRADECIMENTOS

Ao orientador Prof. Dr. Leandro Martins pelos conselhos e conhecimento transmitidos.

Ao Dr. Wellington Henrique Cassinelli pelo companheirismo durante todo o período de laboratório e fora dele também.

À aluna de iniciação científica Rosiane Nunes Diniz por toda parte de dessilicação e caracterização dos catalisadores e aos companheiros de trabalho do Grupo de Pesquisas em Catálise.

Ao Grupo de Físico-Química de Materiais, assim como aos colegas de grupo, na pessoa do Prof. Dr. Celso Valentim Santilli.

Aos servidores do Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química e de todo o Instituto de Química.

Aos meus amigos e à minha família.

Ao CNPq pela bolsa de estudo no período.

“A imaginação é mais importante que o conhecimento.”
Albert Einstein

RESUMO

As propriedades catalíticas de zeólitas micro e micro-mesoporoas foram avaliadas pela desidratação do glicerol em fase gasosa. A dessilicação foi a metodologia utilizada para criar mesoporos nas zeólitas, diminuir as limitações difusionais e aumentar a conversão de glicerol devido a esse sistema hierárquico de poros criados no cristal zeolítico. A composição química e estrutural dos catalisadores foi estudada por difração de raios-X, isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio, TPD-NH₃ e quimissorção de piridina seguida por espectroscopia IV. Embora o objetivo fosse dessilicar para criar mesoporosidade nos cristais zeolíticos, a dessilicação promoveu a formação de alumínio extra-rede que afeta a conversão e a distribuição dos produtos. Os resultados mostram claramente que zeólitas mesoporosas permitem a rápida difusão e conseqüentemente melhoram a cinética da reação. Entretanto, uma atenção especial foi dada à dessilicação porque tratamentos severos afetam negativamente, interferindo na distribuição relativa dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis e, conseqüentemente, na ineficiência catalítica promovida por esses materiais. Contudo, durante a reação catalítica, os mesoporos intracristalinos permitem compostos carbonáceos serem depositados dentro dos mesmos, resultando em microporos menos bloqueados por coque e aumentando a sua estabilidade.

Palavras-chave: Materiais mesoporosos. Zeólitas. Desidratação do glicerol. Acroleína. Desativação catalítica.

ABSTRACT

The catalytic properties of monomodal microporous and bimodal micro-mesoporous zeolites were investigated in the gas-phase dehydration of glycerol. The desilication methodology used to produce the mesoporous zeolites minimized diffusion limitations and increased glycerol conversion in the catalytic reaction due to the hierarchical system of secondary pores created in the zeolite crystals. The chemical and structural properties of the catalyst were studied by X-ray diffraction, nitrogen adsorption–desorption isotherms, NH₃-TPD and pyridine chemisorption followed by IR-spectroscopy. Although the aim was to desilicate to create mesoporosity in the zeolite crystals, the desilication promoted the formation of extra-framework aluminum species that affected the conversion of glycerol and the products distribution. The results clearly show that the mesoporous zeolites with designed mesopore structure allowed a rapid diffusion and consequently improved the reaction kinetics. However, especial attention must be given to the desilication procedure because the severity of the treatment negatively interfered on the Brønsted and Lewis acid sites relative concentration and, consequently, in the efficiency of the catalysis performed by these materials. On the other hand, during the catalytic reaction, the intracrystalline mesopores allowed carbonaceous compounds to be deposited herein, resulting in less blocked micropores and catalysts with higher long-term stability.

Keywords: Mesoporous materials. Zeolites. Glycerol dehydration. Acrolein. Catalytic deactivation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Em (a), moléculas lineares são adsorvidas pela zeólita A, mas o volume excessivo da molécula ramificada impede a penetração nos poros em (b).	18
Figura 2 -	Esquema ilustrativo de (a) uma unidade básica de construção de zeólitas e (b) cátions M^+ compensando as cargas negativas geradas ao redor dos átomos de Al.	19
Figura 3 -	Unidades secundárias de construção. As letras C designam ciclos, D significam anéis duplos, isto é, dois ciclos unidos, e as letras T significam um tetraedro isolado, como em C5-T1, ou que completa um outro ciclo, como em C4-T1.	20
Figura 4 -	Algumas unidades poliédricas de construção. A α -cavidade é um cubo-octaedro truncado e a cavidade β , ou cavidade sodalita, é um octaedro truncado. A γ -cavidade tem também o nome de cavidade gmelinita e a cavidade ϵ é também nomeada cavidade cancrinita.	20
Figura 5 -	Estruturas de algumas zeólitas. (a) a estrutura da faujasita natural ou das zeólitas X e Y sintéticos; (b) estrutura da zeólita A, sintética; (c) a estrutura da sodalita.	21
Figura 6 -	Esquema de seletividade das zeólitas	22
Figura 7 -	Formação da estrutura zeolítica MFI	23
Figura 8 -	Formação de mesoporos através da dessilicação em zeólitas MFI com diferentes razões Si/Al.	24
Figura 9 -	Estrutura molecular do glicerol	25
Figura 10-	Principais setores industriais de utilização do glicerol	26
Figura 11 -	Esquema representativo da transesterificação de triglicerídeos	27
Figura 12 -	Esquema de formação de acetais do glicerol	29
Figura 13 -	Eterificação do glicerol com butadieno	29
Figura 14 -	Produção seletiva de monoacilglicerois usando grupo de proteção	30
Figura 15 -	Esquema de hidrogenólise do glicerol	31
Figura 16 -	Esquema de oxidação do glicerol a 1,3-di-hidróxi-acetona e a gliceraldeído	31
Figura 17 -	Esquema de desidratação do glicerol à acroleína	32
Figura 18 -	(A) Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio (B) Distribuição	38

de poros da zeólita original MFI40 e dessilicadas MFIOH06 e MFIOH12 (BJH). Os pontos cheios representam adsorção e pontos vazios representam dessorção. (C) Gráfico t-plot apresentando as regiões usadas para determinar os volumes de microporos (Curva 1) e de mesoporos (Curva 2).

- Figura 19** - Difração de raios X da amostra original MFI40 e dessilicadas MFIOH06 e MFIOH12 39
- Figura 20** - Microscopias eletrônicas de varredura para a amostra original MFI40 e dessilicadas MFIOH04, MFIOH08 e MFIOH12. 39
- Figura 21** - (A) Espectro de RMN ^{27}Al da amostra original e dessilicadas e (B) deconvolução do espectro da amostra MFIOH12. As áreas relativas dos picos de ressonância estão na Tabela 3 41
- Figura 22** - Perfis de dessorção a temperatura programada de amônia (A) zeólitas originais e alumina de referência e (B) zeólitas dessilicadas. 43
- Figura 23** - Relação da quantidade total de amônia dessorvida em função da fração de alumínio no sólido (alumínio de rede e extra-rede estão inclusos nos cálculos). Os pontos cheios correspondem às amostras originais contendo somente alumínio tetra-coordenado e os pontos vazios correspondem às zeólitas dessilicadas em diferentes volumes da solução de NaOH 46
- Figura 24** - Espectros na região do infravermelho de piridina adsorvida em zeólitas a 150 °C. A intensidade relativa de piridina quimissorvida entre sítios de Lewis e Brønsted está indicada 45
- Figura 25** - Efeito do tempo de reação no comportamento catalítico (conversão de glicerol, seletividade de produtos e balanço de carbono) das zeólitas MFI15, MFI40, MFIOH06 e da alumina comercial de referência 46
- Figura 26** - Etapas prováveis e simplificadas de reação durante a desidratação do glicerol em sítios ácidos de Brønsted e em sítios ácidos de Lewis, que correspondem a uma rede de reações em série e em paralelo, respectivamente 47
- Figura 27** - (A) Conversão de glicerol (B) conversão de etanol (C) conversão de glicerol (X_0) das zeólitas originais e dessilicadas (D) conversão de 50

etanol das zeólitas originais e dessilicadas

- Figura 28 -** TOF calculado baseado na conversão de glicerol para as amostras originais e dessilicadas 51
- Figura 29 -** Progressão da expansão do volume de cela unitária em catalisadores após a reação devido a deposição de coque nos microporos, medidas de raios X em diferentes tempos de reação. 54
- Figura 30 -** (A) Curvas termogravimétricas de catalisadores após 8 h de desidratação do glicerol e em (B) correlação do volume de mesoporos e a perda de massa dos catalisadores, em porcentagem, na faixa de 150 a 700 °C. 55
- Figura 31 -** Representação esquemática dos domínios da deposição de coque e localização de poros durante a desidratação do glicerol em zeólitas puramente microporosas e micro- mesoporosas. 56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Propriedades físico-químicas do glicerol.	27
Tabela 2 -	Composição química e propriedades físicas de amostras originais e dessilicadas nas formas protônicas. Uma alumina comercial foi incluída como referência.	37
Tabela 3 -	Distribuição da população relativa de espécies de alumínio na amostra original MFI40 e nas amostras dessilicadas. Cada família foi integrada separadamente após a deconvolução de seus respectivos espectros de RMN ²⁷ Al.	41
Tabela 4 -	Principais resultados obtidos para desidratação de glicerol em amostras originais e dessilicadas: TOF, seletividade a acroleína e a acetol e desativação dos catalisadores após 8 h de reação.	55
Tabela 5 -	Comparação de parâmetros estruturais das zeólitas MFI antes e após a reação.	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

MFI: estrutura zeolítica MFI.

MFIOH_x: zeólita MFI40 (40 é a razão Si/Al da amostra) dessilicada em que x a razão molar entre NaOH e silício da zeólita.

NH₃-TPD: dessorção a temperatura programada de amônia.

RMN ²⁷Al: ressonância magnética do núcleo ²⁷Al.

TOF: *turnover frequency* (frequência de reação).

TPA: tetrapropilamônio.

ZSM-5: *Zeolite Socony Mobil of number 5*(zeólita com estrutura MFI).

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 Revisão bibliográfica.....	18
1.1 As zeólitas	18
1.2 Criação de mesoporos na zeólita MFI: Dessilicação.....	23
1.3 Glicerol.....	25
2 DESENVOLVIMENTO	32
2.1. Materiais e Métodos	32
2.1.1 Catalisadores	32
2.1.2 Caracterização Catalítica.....	33
2.1.3 Reações Catalíticas - desidratações de glicerol e etanol	34
2.2 Resultados	36
2.2.1 Modificação e caracterização dos catalisadores	36
2.2.2 Medidas de acidez	42
2.2.3 Desidratação do glicerol: atividade, seletividade a acroleína e desativação catalítica	45
3 CONCLUSÃO	57
Perspectivas de trabalhos futuros: A desidratação oxidativa do glicerol	58
REFERÊNCIAS	60
APÊNDICES	64
APÊNDICE 1- Determinação de volume de microporos e mesoporos através do método <i>t</i> -plot. Exemplo MFIOH06.	64
APÊNDICE 2 - Determinação dos parâmetros de cela <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> e β . Como exemplo a zeólita MFIOH06.....	66
APÊNDICE 3 - Difratogramas raios-X dos catalisadores utilizados no trabalho.	68
APÊNDICE 4 - Conversão de glicerol em função do tempo.	69
APÊNDICE 5- TOF, seletividade (%) e balanço de carbono (%).	71
APÊNDICE 6- Planilha de cálculos: (exemplo da zeólita MFIOH06).	76
APÊNDICE 7- Cromatogramas	79

1 INTRODUÇÃO

O tema deste trabalho foi o emprego de catalisadores heterogêneos com porosidade controlada na conversão seletiva do glicerol. A força motriz foi a busca por novos processos a partir deste co-produto do biodiesel pelo seu grande volume de produção e o fato de que será uma fonte abundante e barata de matéria-prima renovável nos próximos anos. Os catalisadores porosos foram sintetizados neste projeto a partir da dessilicação de zeólitas com estrutura MFI para a conversão seletiva do glicerol em produtos de maior valor, como por exemplo, acroleína, acetol, álcool alílico e propanal.. Recentemente, alguns pesquisadores relataram a síntese de zeólitas mesoporosas utilizando-se um procedimento de dessilicação e desaluminização, e posteriormente estes materiais foram empregados com sucesso como catalisadores em diversas reações. Estes procedimentos apresentaram resultados significativos e são simples, não envolvendo processos demorados e nem altos custos nas suas execuções. A reação de interesse nesta proposta é a desidratação do glicerol, que resulta em vários produtos, destacando-se a acroleína, um importante intermediário para a produção de ácido acrílico, e que é o produto majoritário quando são empregadas zeólitas ácidas como catalisadores.

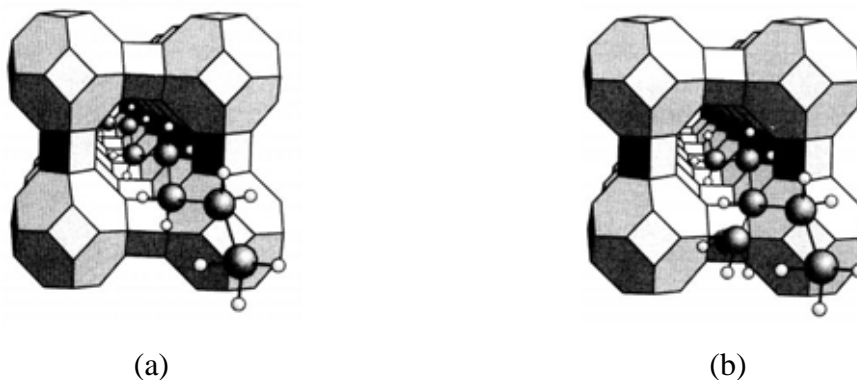
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 As zeólitas

O termo zeólitas tal como inicialmente usado, se refere à denominação comum aos silicatos hidratados de alumínio contendo um ou mais metais alcalinos ou alcalinos terrosos. No entanto, este termo é atualmente aplicado a um grande número de minerais cristalinos, naturais ou sintéticos, com características estruturais semelhantes aos aluminossilicatos. Quando aquecidas rapidamente a altas temperaturas, a estrutura das zeólitas entra em colapso e se observa um intumescimento causado pela evaporação da água adsorvida. Devido a essa propriedade, o nome zeólita foi criado a partir de duas palavras gregas *zein*, cujo significado é ferver e *lithus*, que significa pedra, termo introduzido em 1756 pelo mineralogista sueco **Axel Fredrick Cronsted** quando Axel aqueceu a zeólita estilbita e percebeu o vapor emitido. Aquecidas lentamente, as zeólitas podem ser desidratadas sem destruição da estrutura, de modo que o sistema de poros se torna acessível a outras moléculas, permitindo seu uso como adsorvente e catalisador.¹

Em 1932, McBrain descreveu que, o termo “peneira molecular” aplica-se a sólidos capazes de adsorver seletivamente moléculas cujos tamanhos permitem sua entrada nos canais microporosos, a Figura 1 ilustra as peneiras moleculares.

Figura 1 - Cavidades de peneiras moleculares.



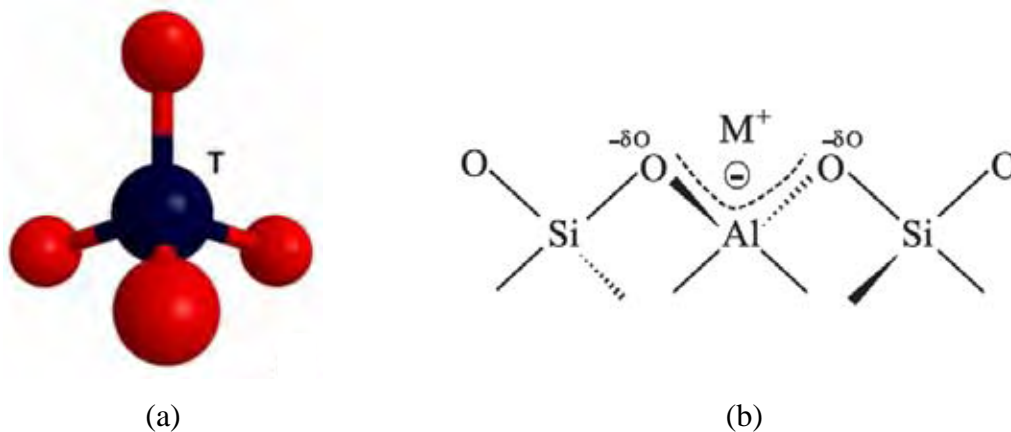
Em (a), moléculas lineares são adsorvidas pela zeólita A, mas o volume excessivo da molécula ramificada impede a penetração nos poros em (b).

Fonte: LUNA; SCHUCHARDT (2001) apud BALL (1994).²

As zeólitas apresentam estruturas cristalinas altamente ordenadas, formada por uma combinação tridimensional de tetraedros TO_4 ($T = Si, Al$ e outros) e unidos por átomos de oxigênio comuns, a unidade básica de construção das zeólitas, como ilustrado na Figura 2 (a). Sendo o alumínio trivalente, os tetraedros AlO_4^- induzem

cargas negativas na estrutura, as quais são neutralizadas por cátions de compensação, como apresentado na Figura 2 (b). A estrutura apresenta canais e cavidades de dimensões moleculares, cujo diâmetro depende do tipo da zeólita.³

Figura 2 - Esquema ilustrativo de (a) uma unidade básica de construção de zeólitas e (b) cátions M^+ compensando as cargas negativas geradas ao redor dos átomos de Al.

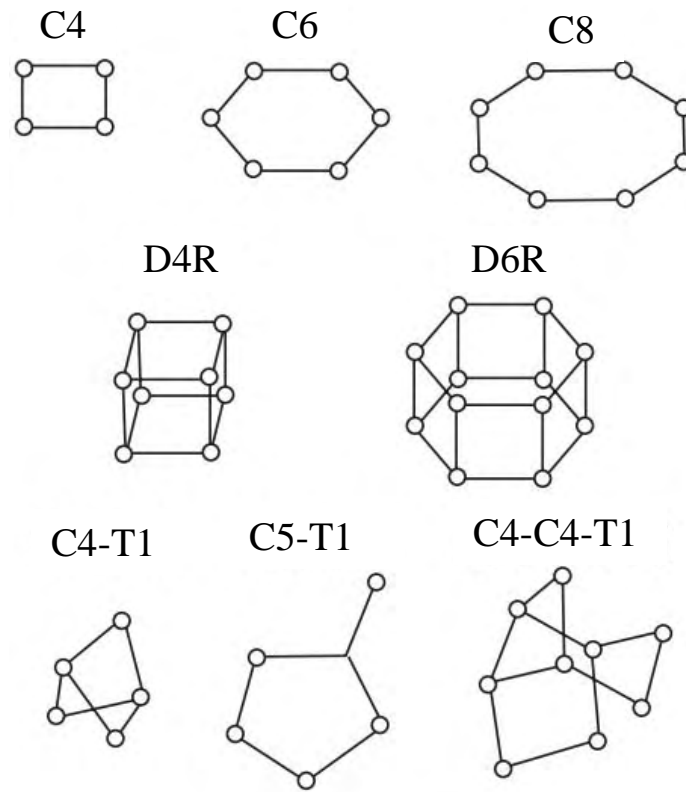


Fonte: MARTINS; CARDOSO (2006).⁴

Em geral, sua fórmula química é $M_{2/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y].zH_2O$ onde n é a valência do cátion M e z podem variar de dois até infinito segundo a regra de **Loewenstein**.

Nas zeólitas naturais, o cátion M frequentemente é sódio, potássio, cálcio, magnésio ou bário. Nas zeólitas sintéticas, uma grande variedade de cátions podem ser encontrados, cátions esses provenientes diretamente da síntese ou por troca iônica posterior (Na^+ , K^+ , H^+ , NH_4^+ , La^{+3} , cátions orgânicos diversos, geralmente usados como direcionadores de estrutura como o cátion tetrapropilamônio). Arranjos tridimensionais variados das unidades básicas de construção resultam em unidades secundárias de construção, Figura 3, posteriormente, unidades poliédricas de construção, Figura 4, e, por fim, superestruturas contendo os canais de dimensões moleculares que caracterizam as peneiras moleculares, Figura 5. O sistema poroso pode ser uni-, bi- ou tridimensional. A dimensionalidade do sistema de canais pode determinar a susceptibilidade de uma zeólita à desativação. A mobilidade das moléculas reagentes no interior de uma zeólita contendo canais em todas as três direções é maior do que em um sistema unidimensional, e, portanto menor a possibilidade de bloqueio dos canais.⁵

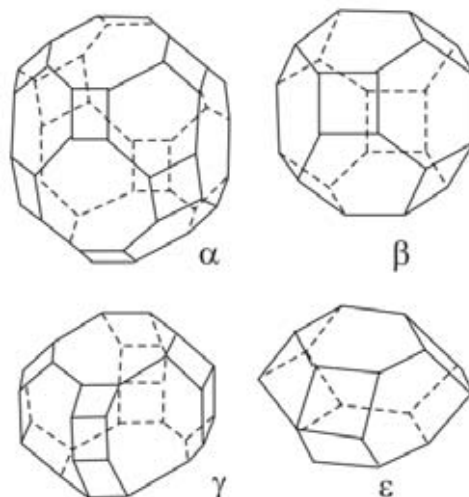
Figura 3 - Unidades secundárias de construção de zeólitas.



As letras C designam ciclos, D significam anéis duplos, dois ciclos unidos e a letra T significa um tetraedro isolado, como em C5-T1, ou que completa outro ciclo, como em C4-T1.

Fonte: MASCARENHAS *et al.* (2001) apud GIANNETTO (1990).⁵

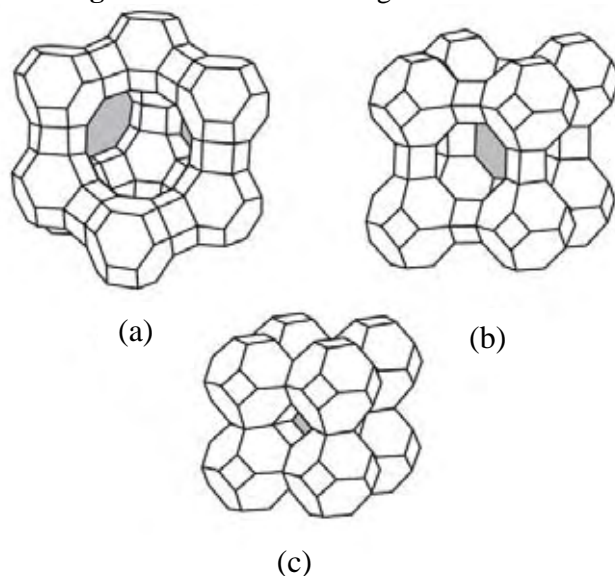
Figura 4 - Algumas unidades poliédricas de construção.



A α -cavidade é um cubo-octaedro truncado e a cavidade β , ou cavidade sodalita, é um octaedro truncado. A γ -cavidade tem também o nome de cavidade gmelinita e a cavidade ϵ é também nomeada cavidade cancrinita.

Fonte: MASCARENHAS *et al.* (2001) apud GIANNETTO (1990).⁵

Figura 5 - Estruturas de algumas zeólitas.



(a) a estrutura da faujasita natural ou das zeólitas X e Y sintéticos; (b) estrutura da zeólita A, sintética; (c) a estrutura da sodalita.

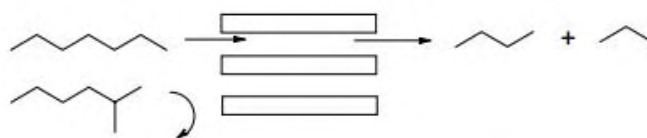
Fonte: MASCARENHAS *et al.* (2001) apud GIANNETTO (1990).⁵

Atualmente as zeólitas são utilizadas como trocadores iônicos em detergentes, adsorventes, separação de gases, agricultura, horticultura e principalmente nas indústrias de refino do petróleo e petroquímica.

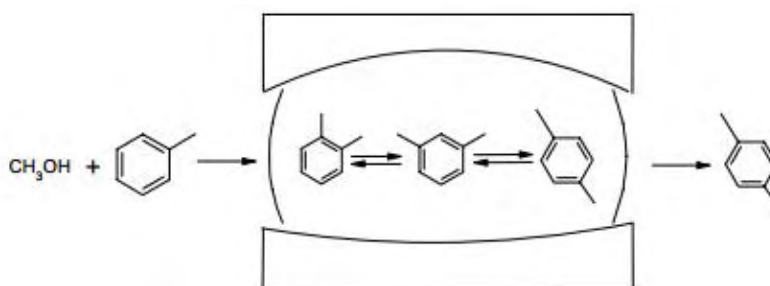
A eficiência das zeólitas em catálise se deve a algumas características peculiares desses materiais. Zeólitas possuem: (a) alta área superficial e capacidade de adsorção (b) propriedades de adsorção que variam num amplo espectro desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas; (c) uma estrutura que permite a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada; (d) tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas das matérias-primas usadas na indústria; e (e) uma complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma, por exemplo, seletividade de reagente, de produto e de estado de transição. A Figura 6 apresenta os esquemas de seletividade das zeólitas.¹

Figura 6 - Esquema de seletividade das zeólitas.

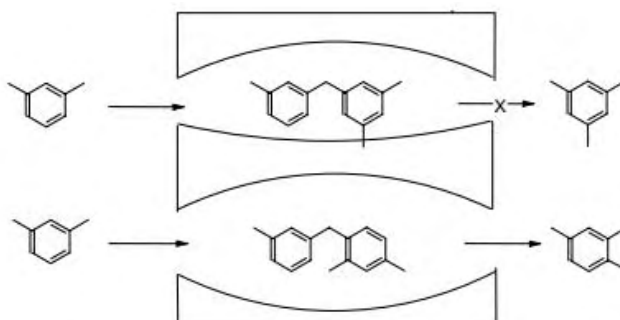
Seletividade a reagentes:



Seletividade de produto:



Seletividade de estado de transição:



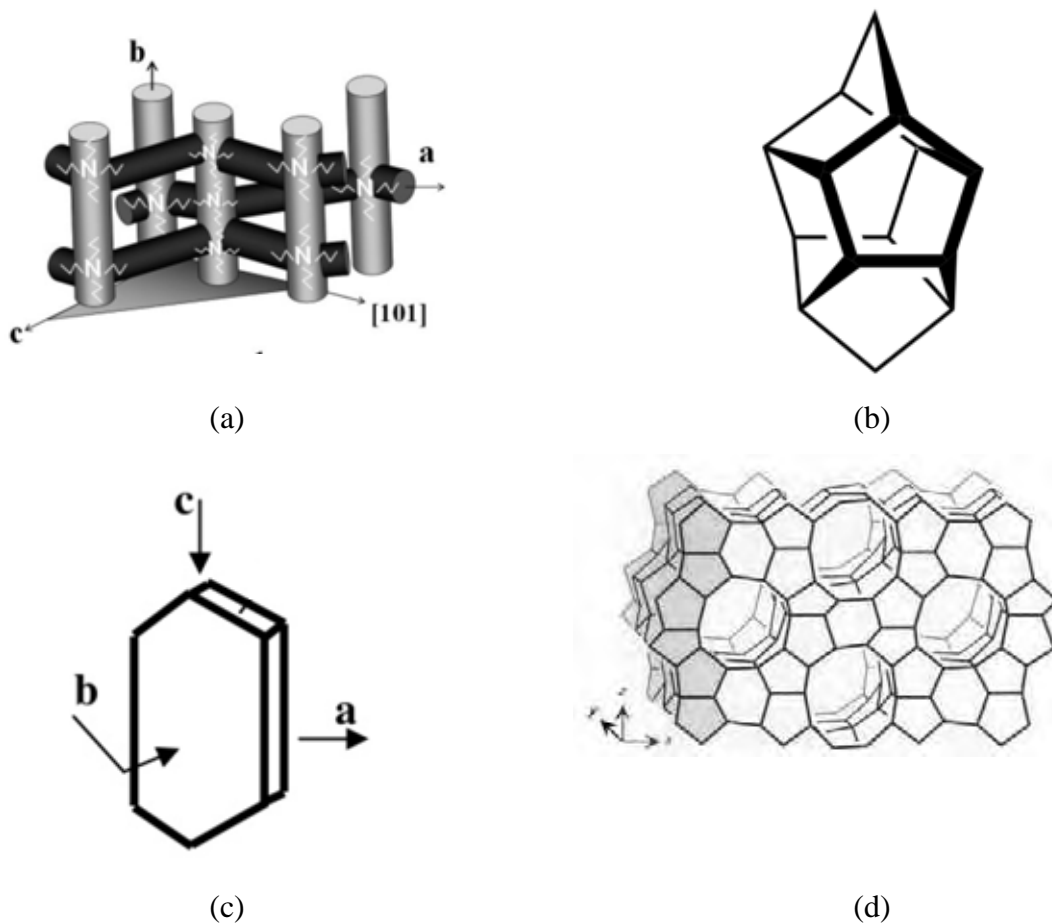
Fonte: LUNA; SCHUCHARDT (2001) apud BALL (1994).²

1.1.1 A zeólita MFI

A estrutura MFI é descrita como a combinação de dois sistemas de canais interconectados. A estrutura de Si/Al forma canais sinusoidais com anéis de 10 membros ao longo de um eixo *a*, interconectado através de outro anel com 10 membros com um eixo *b*. Um caminho tortuoso de poros é apresentado através de um eixo *c*, Figura 7 (a). A estrutura MFI é construída através da unidade pentasil cuja formação é dada por oito anéis de 5 membros. Nesses anéis, os vértices são átomos de Si ou Al e entre os vértices está presente O, Figura 7 (b). A Figura 7 (a) também apresenta o direcionador de

estrutura TPA (tetrapropilamônio) que promove o crescimento dos cristais MFI na forma de um prisma hexagonal, com $L_c > L_a > L_b$, em que L_i é o comprimento do cristal através de um eixo i , como ilustrado na Figura 7 (c). Em (d) há a formação dos planos da zeólita MFI.⁶

Figura 7 - Formação da estrutura zeolítica MFI.



Fonte: DÍAZ *et al.* (2004).⁶

A zeólita MFI foi mais bem conhecida por Argauer e Landolt (1972) que a patentearam denominada ZSM-5 (“Zeolite Socony Mobil of number 5”), que logo demonstrou ser extremamente útil na transformação de compostos orgânicos e no craqueamento catalítico.

1.2. Criação de mesoporos na zeólita MFI: Dessilicação

Com a necessidade do refino de petróleo e com tratamento de matérias-primas renováveis com elevadas massas moleculares, a demanda por zeólitas que possuam melhor acessibilidade aos poros e/ou grandes volumes de poros aumentou drasticamente. Para minimizar limitações de difusão e conseqüentemente o aumento da

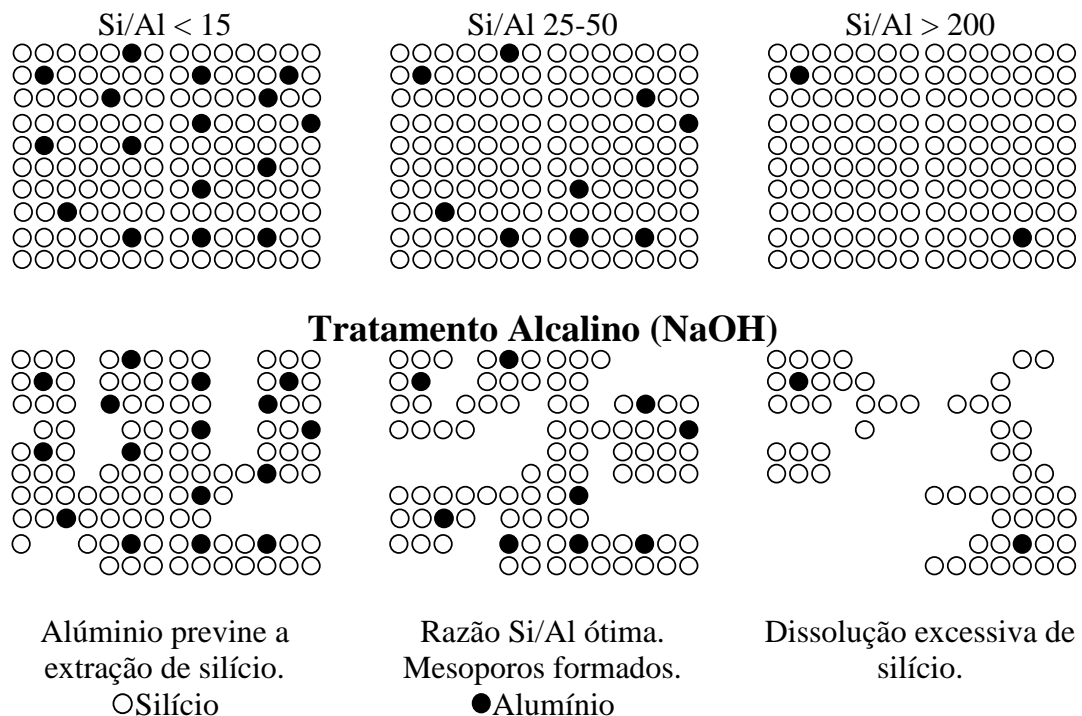
eficiência catalítica há metodologias conhecidas como síntese de zeólitas mesoporosas (diâmetro do poro 2-50 nm). Entretanto, outra estratégia pode ser a obtenção de materiais zeolíticos com mesoporos constituindo sistemas de poros secundários dentro dos cristais microporosos das zeólitas.⁷⁻⁹

Diferentes estratégias podem ser utilizadas para a criação de zeólitas com as combinações de micro- e mesoporos. Uma dessas estratégias é a indução do desenvolvimento de mesoporos a partir da estrutura microporosa através de um tratamento alcalino (dessilicação). A segunda delas é a utilização de moldes mesoporosos em que uma zeólita microporosa pode ser cristalizada sobre esses moldes.¹⁰⁻¹³

1.2.1 Dessilicação por tratamento alcalino:

A dessilicação é uma técnica de demetalização que consiste na extração seletiva de átomos de silício da estrutura zeolítica. A extração de átomos de silício leva a uma quantidade significativa de extra porosidade que é iniciada pelas extremidades do cristal zeolítico e com a preservação da estrutura da zeólita. Entretanto, há uma razão Si/Al ótima para essa metodologia, que no caso da estrutura MFI é na faixa 25-50.

Figura 8 - Formação de mesoporos através da dessilicação em zeólitas MFI com diferentes razões Si/Al.

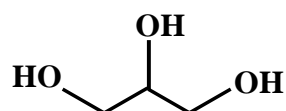


Fonte: VERBOEKEND; RAMÍREZ (2011).⁷-adaptado

1.3. Glicerol

O glicerol (Figura 9) foi primeiramente descoberto em 1779 por Scheele, pelo aquecimento de uma mistura de óxido de chumbo com azeite de oliva. Na época, ele o batizou de “o doce princípio das gorduras”. O glicerol ocorre naturalmente em formas combinadas, como nos triglicerídeos, em todos os óleos graxos animais e vegetais, sendo isolado quando estes óleos são saponificados com hidróxido de sódio ou potássio, no processo de manufatura de sabões. Há a possibilidade da síntese do glicerol pela através do propeno, processo que é conhecido desde 1949. Em 2011, o Brasil assumiu a terceira posição no mundo em produção de glicerol (2,4 bilhões de litros) atrás apenas da Argentina (3,3 bilhões de litros) e dos Estados Unidos (3,1 bilhões de litros).^{14,15} Esse aumento da produtividade brasileira de glicerol deve-se principalmente pela transesterificação de glicerídeos para a produção de biodiesel. Para cada 90 m³ produzidos de biodiesel por transesterificação são gerados, aproximadamente, 10 m³ de glicerol.¹⁵

Figura 9- Estrutura molecular do glicerol



Fonte: MOTA *et al.* .¹⁴

A aplicabilidade do glicerol é extensa, com grande quantidade sendo responsável pela fabricação de remédios, cosméticos, pastas de dentes, espumas de uretano, resinas sintéticas e borrachas de ésteres, fabricação de tabaco e de alimentos. A Figura 10 apresenta a distribuição dos principais setores de uso industrial do glicerol.

Figura 10- Principais setores industriais de utilização do glicerol



Fonte: MOTA *et al.* .¹⁴

O glicerol também ocorre naturalmente em todas as células animais e vegetais na forma de lipídios.

O termo “glicerol” aplica-se somente ao composto químico puro 1,2,3-propanotriol. O termo “glicerina” aplica-se aos produtos comerciais purificados normalmente contendo pureza acima de 95% de glicerol. Vários níveis de glicerina são encontrados comercialmente, diferindo-se no conteúdo de glicerol e em outras características como cor, odor e traços de impureza.

1.3.1 Propriedades do glicerol

O glicerol (1,2,3-propanotriol) é um álcool trihidroxilado, líquido, translúcido, viscoso, de gosto doce e higroscópico. É completamente solúvel em etanol e em água, pouco solúvel em solventes orgânicos como acetato de etila e insolúvel em hidrocarbonetos. Apresenta tendência de superesfriamento e pronunciada depressão do ponto de congelamento quando misturado com água. Uma mistura de 66,7% de glicerol e 33,3% de água forma uma mistura eutética com ponto de fusão de $-46,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. A Tabela 1 mostra as propriedades físico-químicas do glicerol.

Tabela 1- Propriedades físico-químicas do glicerol.

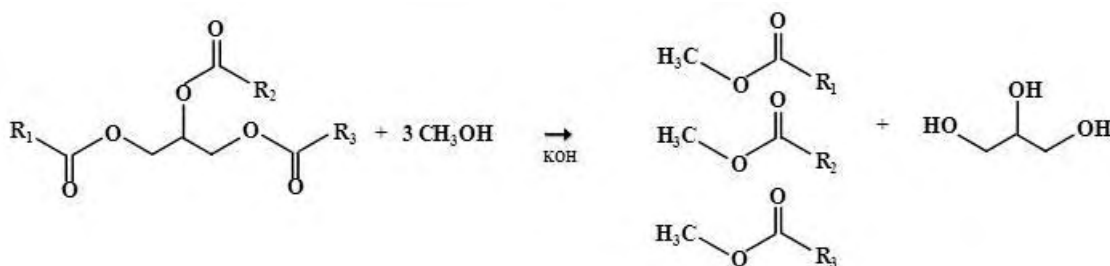
Propriedade	Valor
Ponto de fusão (°C)	18,17
Ponto de ebulição (°C)	
0,53 kPa	14,9
1,33 kPa	166,1
13,33 kPa	222,4
101,3 kPa	290
Densidade específica, 25/25°C	1,2620
Pressão de vapor (Pa)	
50 (°C)	0,33
100 (°C)	526
150 (°C)	573
200 (°C)	6100
Tensão superficial (2 °C, mN/m)	63,4
Viscosidade (20 °C, mPa.s)	1499
Calor de vaporização (J/mol)	
55 °C	88,12
95 °C	76,02
Calor de solubilização para uma diluição infinita (kJ/mol)	5,778
Calor de formação (kJ/mol)	667,8
Condutividade térmica (W/m.K)	0,28
Ponto de fulgor (°C)	
Copo aberto de Cleveland	177
Copo fechado de Pensky-Martens	199
Ponto de inflamação (°C)	204

Fonte: MOTA *et al.* ¹⁴

1.3.2 Glicerol e o Biodiesel

Recentemente, o biodiesel surgiu como uma alternativa viável em termos de combustível renovável. A principal rota de obtenção do biodiesel é a partir da transesterificação de óleos vegetais com álcoois (metanol e etanol), usando catálise básica (Figura 11).¹⁴

Figura 11 - Esquema representativo da transesterificação de triglicerídeos



Fonte: MOTA *et al.* (2009).¹⁴

Do ponto de vista químico, o óleo vegetal usado na produção de biodiesel é um triglicerídeo, ou seja, um triéster derivado da glicerina. Sob a ação de um catalisador básico e na presença de metanol ou etanol, o óleo sofre uma transesterificação formando três moléculas de ésteres metílicos ou etílicos dos ácidos graxos, que constituem o biodiesel em sua essência, e liberando uma molécula de glicerol.

Com o estímulo mundial à produção de substâncias (como o biodiesel) com potencial para suprir o uso das reservas petroquímicas e, no caso do Brasil, com o avanço do programa nacional do biodiesel, em 2011 foram fabricados 2,6 bilhões de litros de biocombustível e a produção estimada para 2020 é de 14,3 bilhões. Com isso o volume de glicerol gerado é enorme e muito acima da demanda, lembrando que 10 % é a produção de glicerol que sobra da produção total de biodiesel. Em 2011 o glicerol atingiu 260 mil toneladas apenas como subproduto do biodiesel, volume quase 8 vezes superior à demanda, estimada em 40 mil toneladas.¹⁵

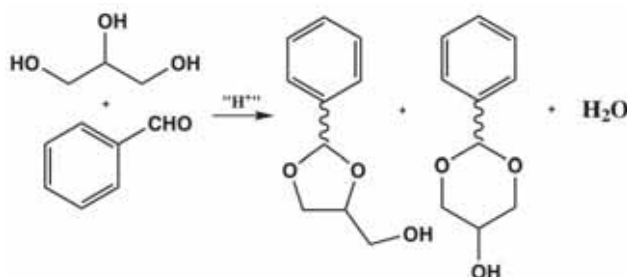
1.3.3 Sínteses envolvendo o glicerol

A quantidade de reações em que glicerol é o precursor e que os produtos são compostos de alto interesse científico e elevado valor econômico é elevada. A seguir estão as reações mais importantes tendo o glicerol como reagente.

1.3.3.1 Síntese de acetais

Acetais e cetais são substâncias obtidas da reação de álcoois com aldeídos ou cetonas, respectivamente, sob a ação de catalisadores ácidos. Os cetais e acetais derivados do glicerol têm aplicações diversas, destacando-se o uso como aditivo para combustíveis surfactantes, flavorizantes e solventes para uso em medicina. Nas reações com benzaldeído são produzidas misturas dos acetais [1,3]-dioxan-5-ol (R e S) e [1,3]-dioxolan-4-metanol (R e S), que são aditivos para combustíveis. A Figura 12 apresenta o esquema de formação de acetais do glicerol.¹⁴

Figura 12 - Esquema de formação de acetais do glicerol

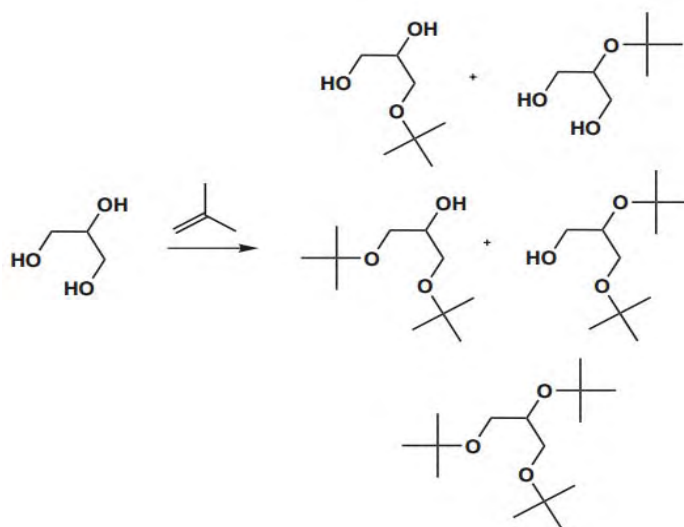


Fonte: DEUTSCH *et al.* (2007).¹⁷

1.3.3.2 Síntese de éteres

A eterificação do glicerol produz compostos de menor polaridade e viscosidade e, por conseguinte, de maior volatilidade. Isto faz com que os éteres do glicerol tenham inúmeras aplicações, sobretudo como aditivos para combustíveis e solventes.¹⁴ A Figura 13 abaixo apresenta o esquema de eterificação do glicerol com isobuteno cujos produtos são aditivos para combustíveis.

Figura 13 - Eterificação do glicerol com isobuteno



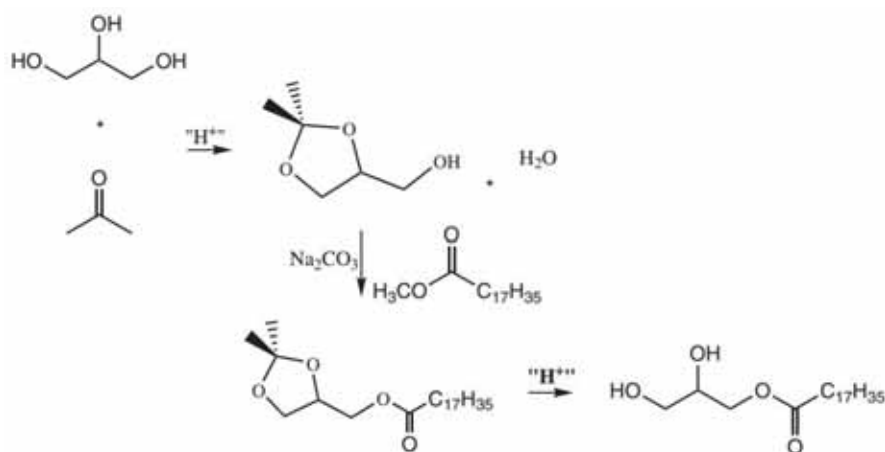
Fonte: KLEPAKOVA *et al.* (2003).¹⁸

1.3.3.3 Síntese de ésteres

Os mono e diésteres do glicerol (mono e diacilgliceróis) ocorrem naturalmente em gorduras que foram parcialmente hidrolisadas. Os de alta massa molecular são solúveis em óleo e insolúveis em água. Os triacilgliceróis são componentes primários das gorduras e óleos vegetais. Os mono e diacilgliceróis são bastante utilizados como

surfactantes. A Figura 14 apresenta a produção seletiva de monoacilgliceróis, que é normalmente realizada em três etapas. Inicialmente duas hidroxilas do glicerol são protegidas pela reação com acetona para formar o cetal. Em seguida, ocorre uma transesterificação com um éster de ácido graxo para funcionalização da hidroxila livre do cetal do glicerol (solketal). Por fim, o cetal é hidrolisado para formar o monoacilglicerol.¹⁴

Figura 14 - Produção seletiva de monoacilgliceróis usando grupo de proteção

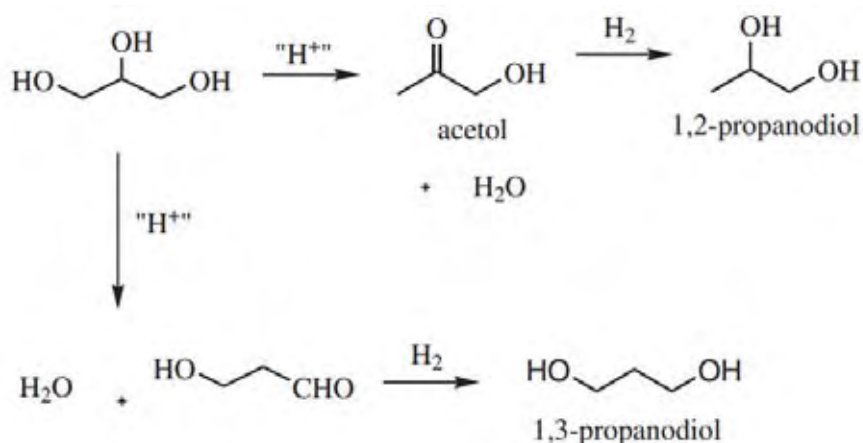


Fonte: MÁRQUEZ-ÁLVARES *et al.* (2004)¹⁹

1.3.3.4 Hidrogenólise do glicerol

Uma das reações de transformação química do glicerol mais estudadas na literatura é a hidrogenólise a 1,2- e 1,3-propanodiol. O primeiro produto, também conhecido como propileno-glicol, tem aplicação como agente anticongelante e na produção de polímeros. Já o 1,3-propanodiol é utilizado na produção de fibras sintéticas de poliésteres.¹⁴ A Figura 15 mostra o esquema de hidrogenólise do glicerol.

Figura 15 - Esquema de hidrogenólise do glicerol

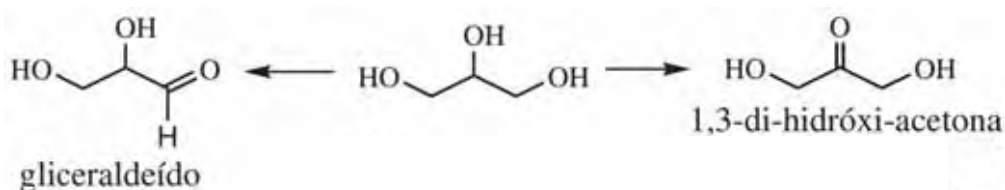


Fonte: CHAMINAND *et al.* (2004).²⁰

1.3.3.5 Oxidação do glicerol

A oxidação do glicerol pode produzir diversos compostos. Dois deles são a 1,3-di-hidróxi-acetona que é utilizada em bronzeadores e também na produção de polímeros e o gliceraldeído, um intermediário no metabolismo de carboidratos. Este pode ser produzido pela oxidação do glicerol sobre catalisadores de platina, que são mais efetivos para a oxidação da hidroxila primária. A Figura 16 mostra o esquema de oxidação do glicerol

Figura 16 - Esquema de oxidação do glicerol a 1,3-di-hidróxi-acetona e a gliceraldeído



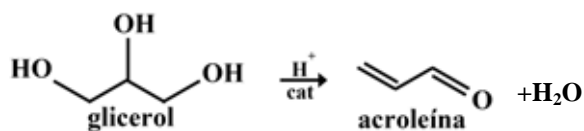
Fonte: BAUER *et al.* (2006).²¹

1.3.3.6 Desidratação do glicerol

A partir da desidratação do glicerol, há possibilidade da síntese de acroleína por uma rota renovável, diminuindo a utilização de fontes petroquímicas como matéria-prima. A acroleína é um intermediário usado na produção do ácido acrílico e, conseqüentemente, resinas acrílicas, como adesivos, superabsorventes além da possibilidade de produção de detergentes.²² A produção comercial de acroleína foi

estabelecida primeiramente em 1942 pela Degussa, através da condensação de formaldeído e acetaldeído. Atualmente, a principal fonte de acroleína é pela oxidação do propeno catalisada por óxidos mistos de bismuto e molibdênio.²³ Um importante avanço tecnológico seria o desenvolvimento de um único processo de produção de ácido acrílico a partir do glicerol. Uma alternativa para esse estudo seria o desenvolvimento de um sistema catalítico de leito duplo com dois catalisadores²⁴ ou, o que seria mais interessante, o desenvolvimento de um catalisador bifuncional que pudesse tanto desidratar o glicerol quanto oxidar a acroleína a ácido acrílico. A Figura 17 apresenta a desidratação do glicerol à acroleína

Figura 17 - Esquema de desidratação do glicerol à acroleína.



Fonte: POSSATO *et al.* (2013).²⁵

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Materiais e Métodos

2.1.1 Catalisadores

As zeólitas comerciais em forma sódica foram adquiridas pela Zeolyst (EUA). Ao longo do trabalho a nomenclatura adotada foi como zeólitas originais MFI15, MFI25 e MFI40 (comerciais) (1) em que o número é relacionado à razão Si/Al. Para as zeólitas dessilicadas a partir da zeólita MFI40: MFIOH_x, em que x a razão molar entre NaOH e silício da zeólita (2). Diferentes tratamentos alcalinos foram realizados em solução aquosa de 0,2 mol/L de NaOH na temperatura de 40 °C. Para isso, 1 g de zeólita foi disposto em um frasco de polipropileno e agitado em um volume específico de solução em que o ajuste volumétrico fornece razão entre hidroxila (NaOH) e silício de 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,2.⁷⁻⁹ A suspensão resultante foi resfriada, centrifugada e lavada com água destilada por 3 vezes. Os produtos secos foram convertidos na forma ácida por três consecutivas trocas iônicas em NH₄NH₃ 0,1 mol/L e calcinadas em atmosfera de ar a 500 °C por 2 h com taxa de aquecimento de 5 °C/min.

2.1.2 Caracterização

A fase cristalina presente nas amostras calcinadas foi analisada por difração de raios X, usando difratômetro Siemens D5000 e radiação Cu K α selecionada por monocromador de grafite. Os dados foram coletados na faixa de 2-theta de 5 a 40 ° usando um tamanho de passo de 0,01 ° e tempo de contagem de 4 s. Para a determinação dos parâmetros de cela unitária, foi usada a base de dados de difração de raios X da Associação Internacional de Zeólitas. Deu-se o refinamento utilizando o cristal monoclinico ($a \neq b \neq c$) da zeólitas em sua forma amoniacal. Os parâmetros de cela foram calculados utilizando em média 10 picos de cada difratograma. Os diferentes ângulos entre as ligações T-O-T (onde T representa átomos de silício ou de alumínio tetraedricamente coordenados) permitem a cada estrutura zeolítica a contração ou expansão em diferentes níveis, dependendo de variáveis como temperatura, composição da estrutura e bem como moléculas presentes nos poros.

As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio foram obtidas em temperatura de nitrogênio líquido e pressões relativas entre 0,001 e 0,998 em Micrometrics (ASAP 2010). As amostras foram dispostas sob vácuo, previamente a 200 °C por 12 h e 1×10^{-5} Pa. O método t-plot foi aplicado para a contribuição individual de meso e microporos e, por BJH, a distribuição de mesoporos foi estimada. O volume de mesoporos foi estimado de acordo com: $V_{\text{meso}} = V_p - V_{\text{micro}}$, em que V_p e V_{micro} são o volume total de poros e o volume de microporos, respectivamente.

O tamanho de cristais das zeólitas e morfologia foram observados por micrografias de varredura eletrônica sobre um microscópio XL30 Philips. As amostras foram previamente depositadas em suporte para amostras de alumínio e recobertas com ouro.

Os espectros RMN ^{27}Al foram registrados usando um espectrômetro Varian INOVA 500 equipado com uma sonda de 7 mm a velocidade de rotação de 4,5 kHz. Os deslocamentos químicos de ^{27}Al foram referentes a uma solução de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 1,0 mol/L. As condições experimentais foram frequência de operação de 78,2 MHz, tempo de aquisição de 15,4 ms, largura de pulso de 2,4 μs , reciclo delay de 0,1 s. Para cada espectro foram adquiridas 256 varreduras.

As propriedades ácidas dos catalisadores foram caracterizadas por dessorção a temperatura programada de amônia (NH_3 -TPD). Em todas as experiências, 150 mg de amostra foram degasadas a 300 °C durante 1 h sob fluxo de hélio (60 mL/min) e em

seguida arrefecidas a 100 °C. Nessa temperatura a amostra foi exposta a um fluxo de 60 mL/min de 1 % de amônia em hélio, durante 1 h. Após atingida a saturação de amônia adsorvida, a amostra foi exposta a 150 °C durante 1 h, com hélio para remover o excesso de amônia, e em seguida a temperatura foi programada com uma rampa de 10 °C/min até 700 °C em fluxo de hélio a 60 mL/min. A quantidade de amônia desorvida por grama de amostra foi monitorada e estimada pelo espectrômetro de massas modelo Balzers Omnistar.

Para a quimissorção de piridina, as amostras foram moldadas em pastilhas, sob pressão de 2 ton/cm² com massas de aproximadamente 20 mg. As amostras foram tratadas a vácuo (0,013 Pa) da temperatura ambiente até 300 °C e manteve-se nessa temperatura por 30 minutos. Houve o resfriamento da amostra para a temperatura ambiente e o espectro da matriz (zeólita) foi traçado. Após isso, injetou-se 2 µL e após 15 min de vácuo um espectro de piridina quimissorvida à temperatura ambiente foi feito. Os espectros apresentados foram adquiridos sob temperatura de 150 °C. O experimento foi realizado pelo instrumento Shimadzu Prestige IR 21 em que a cela de porta amostra é em vidro. A concentração relativa de sítios ácidos de Brønsted e Lewis foi calculada pela intensidade das bandas PiH⁺ e PiL (cerca de 1545 e 1450 cm⁻¹, respectivamente).

A análise termogravimétrica dos catalisadores utilizados após a reação foi realizada sob atmosfera oxidante (100 mL/min) utilizando uma termobalança TA SDT Q600 TGA/DSC em uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e na faixa de 30 900 °C.

2.1.3 Reações Catalíticas - desidratações de glicerol e etanol

A reação de desidratação catalítica foi realizada em fase gasosa a 300 °C^{26,27} sob pressão atmosférica em um reator em leito fluxo de vidro dentro de uma caixa quente a 180 °C para evitar a condensação de produtos. Antes dos testes catalíticos de 100 mg de zeólitas na forma ácida foi aquecida até 300 °C, sob fluxo de nitrogênio (15 mL / min) e mantida a esta temperatura durante 15 minutos para remover a água adsorvida. Depois disso, a válvula *bypass* do sistema de avaliação catalítica foi desativada, permitindo que a mistura de glicerol e de gás de arraste fluísse através do reator (tempo zero). A válvula *bypass* foi iniciada anteriormente para que todo o sistema (tubos e válvulas) tinha sido previamente saturado e operando em estado estacionário. O glicerol foi utilizado tal como recebido (99 % da Sigma-Aldrich). A composição da solução de glicerol alimentada foi de 10 % em água (m/m) em fluxo de 6 mL/h,

controlado por uma bomba de pistão (GILSON 307) e nitrogênio foi utilizado como gás de arraste (15 mL/min). A solução e o gás foram alimentados para o reator através da linha aquecida a 180 °C. O uso de nitrogênio como gás de arraste garante que os reagentes e os produtos formados nos últimos minutos de reação sejam transportados de forma mais eficiente e recolhidos no separador de gás-líquido mantido a 4 ° C. O glicerol é um líquido de ponto de ebulição elevado, não se comportando como a água da solução, por conseguinte, a utilização de nitrogênio contribui para o transporte mais eficiente do glicerol através do reator catalítico. Com a finalidade de confirmar que as precauções adequadas para as experiências de desidratação de glicerol foram realizadas, coletou-se amostras utilizando um reator vazio, isto é, sem catalisador, e foi possível verificar o fluxo em estado estacionário bem como composição constante da solução de glicerol. Os produtos recolhidos foram analisados por cromatografia a gás (Shimadzu GC-2014, equipado com uma coluna capilar RTX-1, 60 m, 0,32 mm 1 µm) e detector FID. Antes de cada análise uma massa conhecida de n-butanol foi adicionada como padrão interno. Os tempos de retenção foram comparados com os compostos conhecidos. A conversão de glicerol e seletividade aos produtos foram calculadas de acordo com as seguintes equações eq.1 e eq.2:

$$\text{Conversão Glicerol}(\%) = \frac{n_{Gl}^{entra} - n_{Gl}^{sai}}{n_{Gl}^{entra}} \times 100 \quad (\text{eq.1})$$

$$\text{Seletividade}(\%) = \frac{n_i}{n_{Gl}^{entra} - n_{Gl}^{sai}} \times \frac{Z_i}{Z_{Gl}} \times 100 \quad (\text{eq.2})$$

onde n_{Gl}^{entra} e n_{Gl}^{sai} são os fluxos molares de glicerol na entrada e de saída; n_i o fluxo molar do produto i ; $Z_{Gl} = 3$ e Z_i representa o número de átomos de carbono na molécula de glicerol e nos produtos, respectivamente.²¹

A conversão de glicerol em tempo zero foi estimada baseada na extrapolação de acordo com o decaimento exponencial do tipo eq.3:

$$X_{glicerol}^0(\%) = A \cdot \exp(-t/B) \quad (\text{eq.3})$$

A desativação relativa dos catalisadores usados na desidratação do glicerol foi calculada de acordo com a eq.4:

$$D (\%) = \frac{(X_{\text{glicerol}})_{\text{notempozer}} - (X_{\text{glicerol}})_{\text{após8h}}}{(X_{\text{glicerol}})_{\text{notempozer}}} \times 100 \quad (\text{eq.4})$$

O balanço molar de carbono ($C_{\text{sai}} / C_{\text{entra}}$) x100 representa a quantidade de átomos de carbono que sai do reator, ou seja, 100 % são para amostras sem depósitos de coque e valores baixos no saldo de carbono representa amostras severamente coqueificadas.

Para o estudo da desativação foi realizada a desidratação do etanol, reação bem estabelecida e que há uma pequena taxa de deposição de carbono. Sob pressão atmosférica, a reação conduziu-se em um reator em leito fluxo de vidro dentro de uma caixa quente a 150 °C para evitar a condensação de produtos. O etanol utilizado foi da marca QHEMIS (99,5 %), em fluxo de 6 mL/h, controlado por uma bomba de HPLC (GILSON 307) e nitrogênio foi utilizado como gás de arraste (15 mL/min). A solução e o gás foram alimentados para o reator através da linha aquecida a 150 °C. Os produtos recolhidos em um coletor frio a 4 °C foram analisados por cromatografia a gás Shimadzu GC-2014, equipado com uma coluna capilar RTX-1, 60 m, 0,32 mm 1 µm acoplado ao detector FID. Antes de cada análise uma massa conhecida de n-butanol foi adicionada como padrão interno. Os tempos de retenção foram comparados com os padrões dos analitos injetados previamente. A conversão de glicerol foi calculada de acordo com as seguintes equações (eq.5):

$$\text{Conversão Etanol}(\%) = \frac{n_{Et}^{\text{entra}} - n_{Et}^{\text{sai}}}{n_{Et}^{\text{entra}}} \times 100 \quad (\text{eq. 5}),$$

em que Et^{entra} e Et^{sai} são os fluxos molares de etanol na entrada e de saída do reator.

2.2 Resultados

2.2.1 Modificação e caracterização dos catalisadores

Os resultados da composição dos catalisadores e as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para as amostras comerciais e para as amostras dessilicadas estão apresentados na Tabela 2. Tais propriedades confirmam que a maioria das zeólitas contém microporos e a quantidade de mesoporos varia de acordo com o grau de dessilicação.

Após tratamento alcalino, as isotermas das amostras apresentaram alterações nas propriedades de adsorção como demonstrado na Figura 18, devido à extração de silício

da estrutura e de formação de mesoporos.¹³ O volume de mesoporos (V_{meso}) aumenta e dos microporos diminui (V_{micro}). A taxa em que ocorre a alteração de um sistema praticamente microporoso para micro- mesoporoso depende do grau de dessilicação.

Os tamanhos dos microporos são relacionados com a estrutura da zeólita MFI, isto é, compostos de 0,55 nm de largura em canais sinusoidais ao longo do eixo “a” e de 0,53 nm de largura em canais retos ao longo do eixo “b”. Os tamanhos de mesoporos criados após a dessilicação concentram-se na faixa de 20-30 nm (Figura 18), apresentando uma distribuição ampla e morfologias irregulares. O volume de mesoporos detectado na amostra MFI40 decorre da consequência de pequenos cristais que agregam-se, levando a uma porosidade intracristalina.

Os difratogramas de raios X, na Figura 19, confirmam que a identidade da estrutura zeolítica é preservada, no entanto, a intensidade das reflexões diminui com o aumento do tratamento alcalino, sugerindo a perda de cristalinidade com condições alcalinas mais severas.

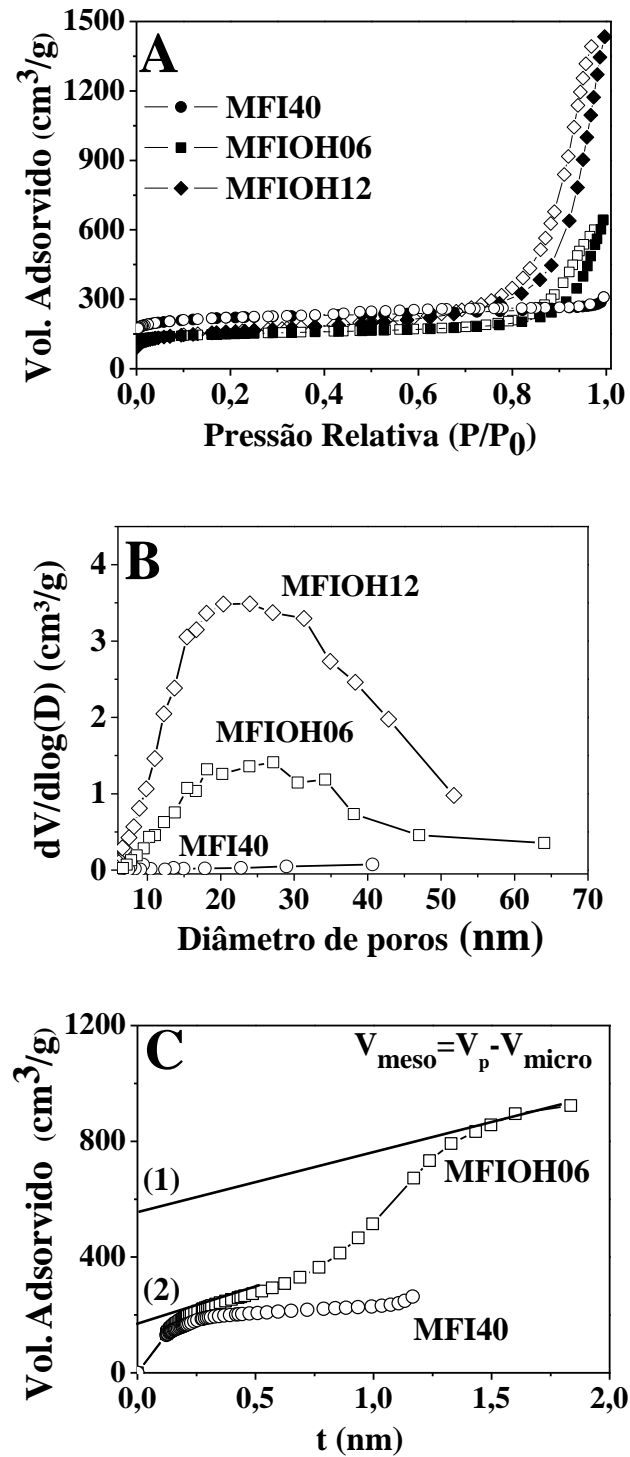
Tabela 2 - Composição química e propriedades físicas de amostras originais e dessilicadas nas formas protônicas. Uma alumina comercial foi incluída como referência.

Tratamento	Amostras	Si/Al _G ¹	Si/Al _R ²	f _{Al} ³	V _{micro} (mL/g)	V _{meso} ⁵ (mL/g)
Zeólitas originais	MFI15	15	...	0,063	0,29	0,23
	MFI25	25	...	0,038	0,29 (0,00) ⁴	0,26 (0,08)
	MFI40	40	40	0,024	0,32	0,16
MFI40 dessilicadas	MFIOH02	34	...	0,029	0,27	0,41
	MFIOH04	29	24	0,033	0,20	0,53
	MFIOH06	18	...	0,053	0,18 (0,03)	0,76 (0,77)
	MFIOH08	11	24	0,083	0,03	1,58
	MFIOH12	08	15	0,111	0,02	2,07
Referência	Al ₂ O ₃	1,000	0	0,89

1. Razão molar Si/Al global; 2. Razão Si/Al de rede estimada por deconvolução do espectro de RMN ²⁷Al; 3. Fração molar de alumínio (Al/(Si + Al)) calculada em base da razão global Si/Al. 4. Entre parênteses estão indicados o volume de micro- e mesoporos em catalisadores após 8 h de reação de desidratação de glicerol. 5. Volume de mesoporos (V_{meso}), que foi calculado de acordo com $V_{\text{meso}} = V_p - V_{\text{micro}}$.

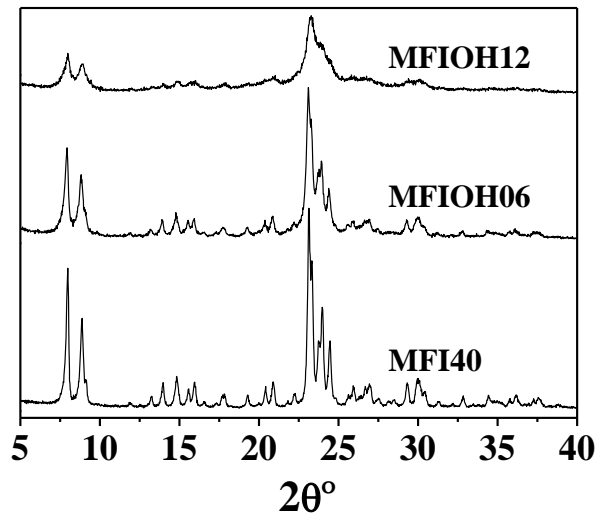
Fonte: O Autor.

Figura 18 - Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio, (B) Distribuição de poros da zeólita original MFI40 e dessilicadas MFIOH06 e MFIOH12 (BJH). Os pontos cheios representam adsorção e pontos vazios representam dessorção. (C) Gráfico t-plot apresentando as regiões usadas para determinar os volumes de microporos (Curva 1) e de mesoporos (Curva 2).



Fonte: O Autor.

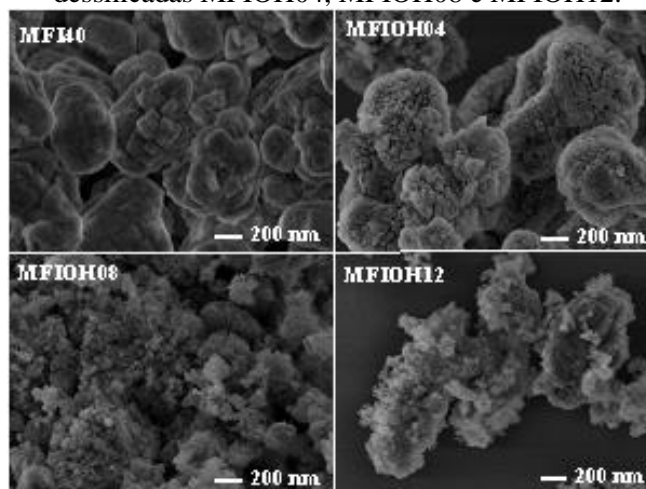
Figura 19 - Difração de raios X da amostra original MFI40 e dessilicadas MFIOH06 e MFIOH12.



Fonte: O Autor.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras MFI40 e MFIOH04, MFIOH08 e MFIOH12 (Figura 20) revelam que após o tratamento alcalino a dimensão global e morfologia da superfície exterior dos cristais das zeólitas são significativamente afetadas. Isto corrobora com a distribuição de tamanho de poros, indicando o aumento no volume de nitrogênio adsorvido pelas zeólitas com o progresso do grau de dessilicação. Inicialmente, a amostra original MFI40 consiste em cristais nanométricos agregados e de dimensão na faixa de micrômetros, a desaglomeração das partículas ocorre nos limites do cristal, devido à dissolução do silício. Isto pode ser evidenciado pela observação da zeólita MFIOH12, cujos cristais são ásperos, formando uma topologia esponjosa, completamente distinguível da zeólita MFI40 original.

Figura 20 - Microscopias eletrônicas de varredura para a amostra original MFI40 e dessilicadas MFIOH04, MFIOH08 e MFIOH12.



Fonte: O Autor.

Para a investigação do processo de dessilicação, as amostras foram examinadas por RMN ^{27}Al no estado sólido, uma vez que o alumínio é removido de maneira involuntária da estrutura zeolítica durante a dessilicação.

De acordo com o espectro, o alumínio tetra-coordenado da estrutura zeolítica apresenta um sinal com deslocamento químico ao redor de 60 ppm (identificado como AlO_4 I na Figura 21), que é evidente na amostra original MFI40. Entretanto, para amostras dessilicadas, esse pico é menos intenso e alarga-se devido à contribuição de espécies de alumínio que não fazem parte da estrutura zeolítica.²⁸ Embora o propósito seja remover silício da estrutura, alumínio também pode ser removido dependendo de quão severo for o tratamento alcalino. Por exemplo, picos de ressonância muito amplos e sobrepostos na amostra MFIOH12 (Figura 21B) é uma característica associada às espécies de Al extra-rede com diferentes tamanhos oligoméricos, neutras ou até mesmo iônicas que contenham carga efetiva negativa, reduzindo a quantidade e a força de sítios ácidos. A estimativa das intensidades relativas dos sinais dos picos correspondentes às espécies de alumínio estão listadas na Tabela 3 e permitem o cálculo aproximado da razão silício/alumínio de rede (Si/Al_R), presentes na Tabela 1. A Figura 21B indica a deconvolução dos picos que foram integrados na amostra MFIOH12. Os picos relacionados com a família de espécies de alumínio hexa-coordenados (AlO_6) são atribuídos a agregados oxi-hidroxi de composição polimérica indefinida. Ambas as famílias de espécies de alumínio AlO_6 influenciam negativamente a catálise realizada por zeólitas se os poros estão bloqueados e a acessibilidade aos sítios ativos está impedida.^{27,30} Além disso, espécies iônicas também podem trocar prótons (acidez de Brønsted) e compensar a carga, resultando em um quadro de menor densidade de sítios ácidos. Tratou-se a amostra MFIOH06 em solução 0,5 mol/L oxálico por 1 h sob refluxo, e a contribuição das espécies isoladas de alumínio hexacoordenado diminuiu 23,5-15,2 %, provavelmente devido à lixiviação de espécies iônicas.²³

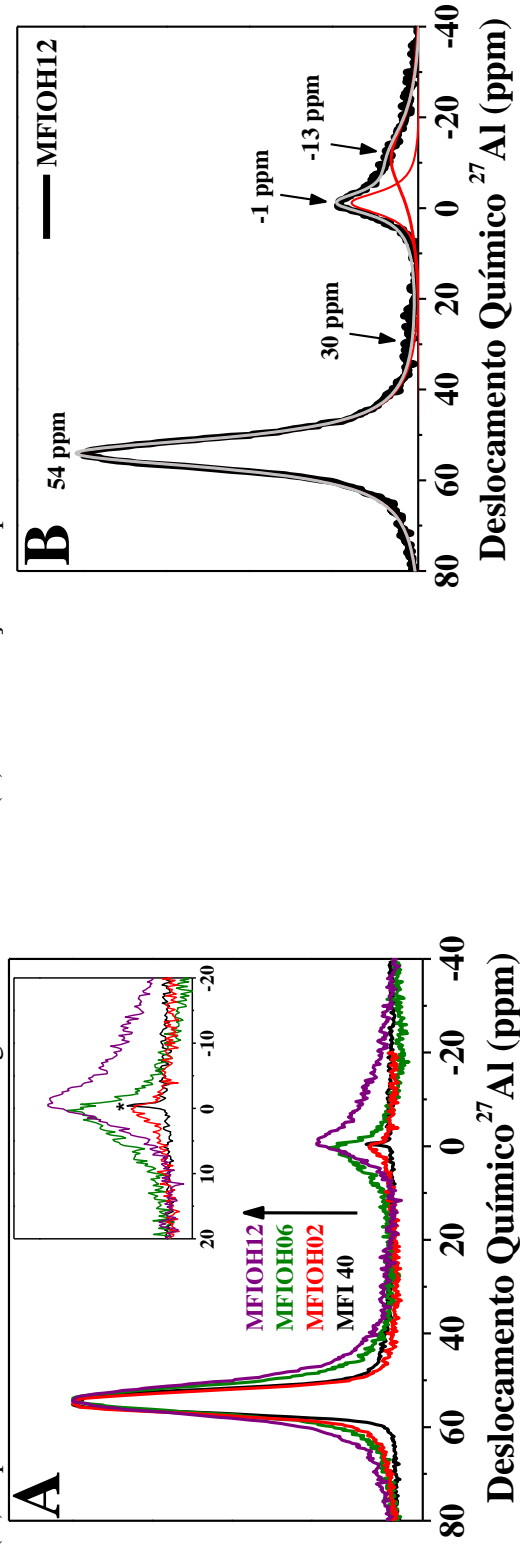
Tabela 3 - Distribuição da população relativa de espécies de alumínio na amostra original MFI40 e nas amostras dessilicadas. Cada família foi integrada separadamente após a deconvolução de seus respectivos espectros de RMN ^{27}Al .

Coordenação	δ (ppm) ¹	Distribuição de espécies de ^{27}Al (%)							
		MFI40	MFIOH02	MFIOH04	MFIOH06	MFIOH08	MFIOH12		
AlO ₄	54 ²	98,8 (5,4) ³	96,3 (5,6)	83,6 (6,1)	76,5 (6,6)	65,8 (6,1)	71,7 (8,0)		
AlO ₅	30	0	0	0	0	0	1,3		
AlO ₆ -I	5	1,2	3,7	8,8	9,7	4,4	0		
AlO ₆ -II	-1	0	0	7,6	13,9	11,1	10,8		
AlO ₆ -III	-13	0	0	0	0	18,6	16,2		

1. Média de deslocamento químico; 2. Esse sinal corresponde ao alumínio de rede; 3. Largura a meia altura do pico, que alarga-se com o grau de dessilicção.

Fonte: O Autor.

Figura 21 - (A) Espectro de RMN ^{27}Al da amostra original e dessilicadas e (B) deconvolução do espectro da amostra MFIOH12.



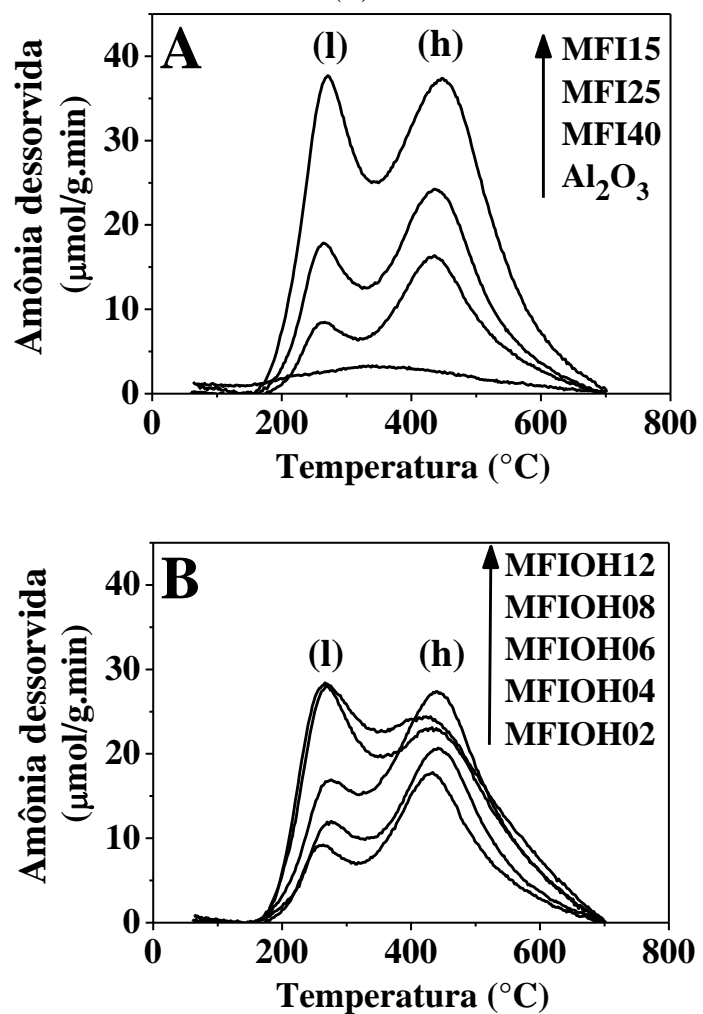
Fonte: O Autor.

2.2.2 Medidas de acidez

Além da estrutura de poros, a quantidade e a força de sítios ácidos também são fatores decisivos que determinam as funções catalíticas das zeólitas. A esse respeito, analisou-se a acidez dos materiais pela dessorção a temperatura programada de amônia (NH₃-TPD) e quimissorção de piridina por espectroscopia na região do infravermelho (Pi-TF-IV), seguidamente a dessorção de espécies fracamente ligadas na estrutura, antes e após o tratamento alcalino. Considerando-se que o método TPD tem vários problemas para induzir a interpretação de propriedades ácidas, tais como readsorção de amônia, sobreposição de picos, forte influência da microporosidade e efeito de confinamento de amônia fisissorvida, a quimissorção de piridina também foi usada como caracterização complementar.

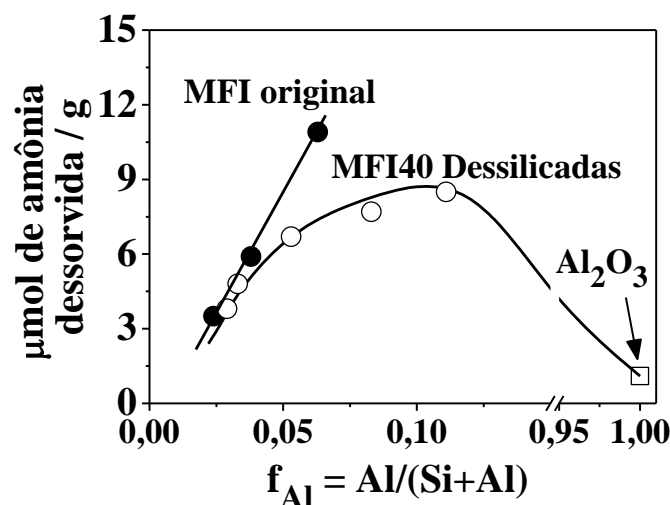
As curvas típicas de TPD das zeólitas tanto originais quanto dessilicadas estão demonstradas na Figura 22A. As curvas têm dois picos de dessorção, denominados pico-l e pico-h (temperaturas de baixa e alta, respectivamente). De acordo com várias referências, na forma ácida as amostras de zeólitas com alta cristalinidade, apresenta o pico-h relacionado à dessorção de amônia quimissorvida em alumínio de rede. Por outro lado, o pico-l é encontrado mesmo em zeólitas na forma sódica, além da sua presença poder corresponder a moléculas de amônia fortemente fisissorvidas nos microporos.²⁵ A interpretação dos dados de TPD é um pouco complexa e não linear. Por exemplo, alguns autores sugerem também que o pico-l está associado tanto à concentração mais elevada de espécies de alumínio extra-rede ou de grupos silanol na superfície externa dos cristais zeolíticos. As amostras originais apresentam aumento na área de TPD com o aumento da fração de alumínio (Figura 22A). Isso é uma consequência do aumento da presença de sítios ácidos de Brønsted nas amostras originais. Para as amostras dessilicadas a quantidade de amônia quimissorvida passa por um máximo, e nas amostras mais dessilicadas, o aumento da quimissorção na região do pico-l é relacionado ao aumento das espécies ácido de Lewis, especialmente de alumina fora da rede (Figura 22B). A alumina de referência, que apresentou baixa quimissorção de amônia e ampla temperatura de dessorção, reforça as características fracas de sítios ácidos de Lewis.

Figura 22 - Perfis de dessorção a temperatura programada de amônia (A) zeólitas originais e alumina de referência e (B) zeólitas dessilicadas.



Fonte: O Autor.

Figura 23 - Relação da quantidade total de amônia dessorvida em função da fração de alumínio no sólido (alumínio de rede e extra-rede estão inclusos nos cálculos).



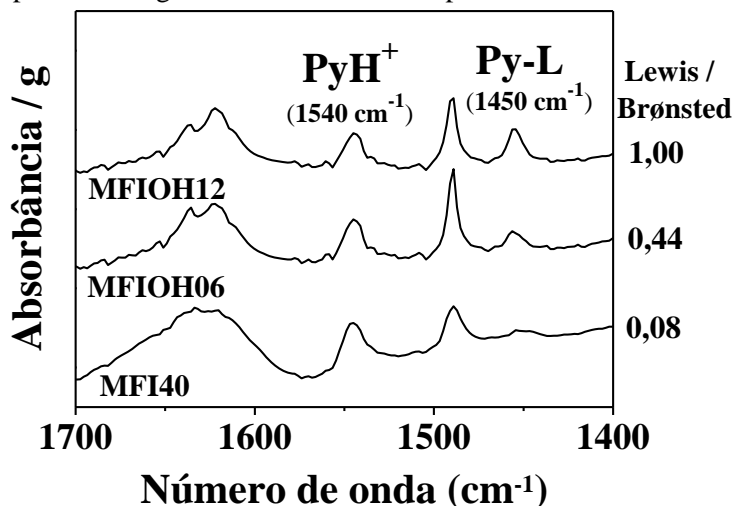
Os pontos cheios correspondem às amostras originais contendo somente alumínio tetra-coordenado e os pontos vazios correspondem às zeólitas dessilicadas em diferentes volumes da solução de NaOH.

Fonte: O Autor.

Uma determinação mais qualitativa dos sítios ácidos de Brønsted e de Lewis foi realizada utilizando as bandas de IV em 1540 cm^{-1} (PiH^+) e 1450 cm^{-1} (Pi-L) após a adsorção de piridina, respectivamente (Fig. 24)^{32,33}. Essas bandas de IV são as bandas características para a molécula sonda de piridina que interage com os sítios ácidos. Após o tratamento alcalino, a concentração total de sítios ácidos de Brønsted foi diminuída devido à dessilicação da estrutura. Notavelmente, as mudanças mais significativas na relação Lewis/Brønsted ocorreram mais fortemente na zeólita MFIOH12, que apresentou intensidade relativa entre sítios de 1,0. Na zeólita MFI40, praticamente apenas sítios de Brønsted estão presentes. Esse resultado apoia que as zeólitas originais apresentam mais sítios ácidos de Brønsted, ou seja, fortes grupos ácidos (hidroxila), em comparação com as zeólitas dessilicadas, porém em uma análise realista das aplicações industriais desses materiais, a difusão lenta em termos de cristais puramente microporosos de zeólita pode levar a uma menor seletividade ao produto desejado e a baixa durabilidade devido a problemas de difusão e a formação de coque.

Ao combinar os resultados nas Figuras 22 e 23, podemos concluir que as zeólitas dessilicadas possuem força ácida um pouco menor do que as zeólitas originais que apresentam a mesma fração de alumínio, mas uma estrutura de poros bem estabelecida pode permitir uma rápida difusão e conseqüentemente melhorar a cinética da reação como medida pela desidratação catalítica do glicerol.

Figura 24 - Espectros na região do infravermelho de piridina adsorvida em zeólitas a 150 °C.



A intensidade relativa de piridina quimissorvida entre sítios de Lewis e Brønsted está indicada.

Fonte: O Autor.

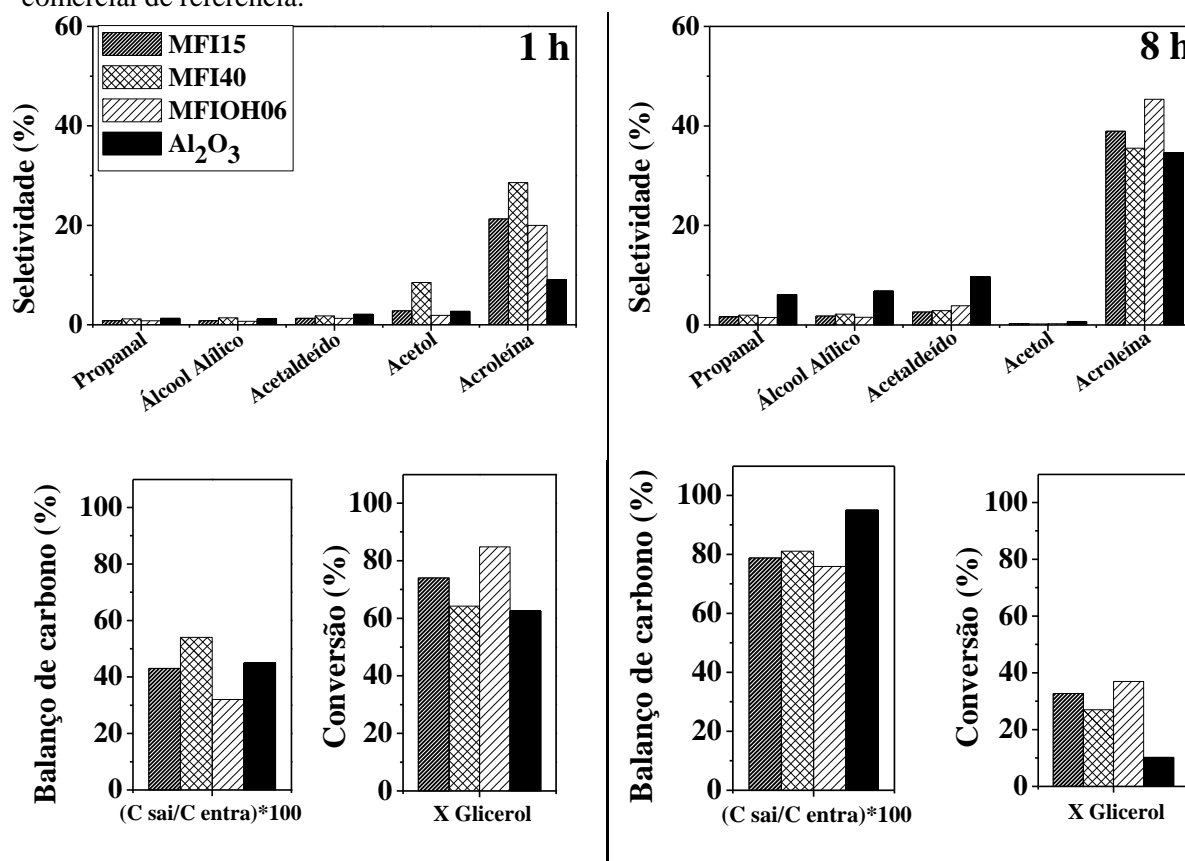
2.2.3 Desidratação do glicerol: atividade, seletividade a acroleína e desativação catalítica

Os catalisadores utilizados neste trabalho não possuem melhor seletividade para acroleína quando comparados com outros catalisadores cuja seletividade geralmente vai além de 80%. Obviamente, isto depende das condições da reação. Por exemplo, neste estudo de uma mistura de glicerol em água (10% m/m) utilizada para alimentar eficientemente glicerol no reator, no entanto a água pode fortemente adsorver sobre os sítios ácidos superficiais dos catalisadores ácidos sólidos e perturbar a adsorção dos reagentes. A contribuição mais importante deste estudo é comparar os catalisadores para revelar que, além da acidez, a conversão de glicerol e a durabilidade do catalisador são efetivamente influenciados pela estrutura e pelas propriedades texturais dos sólidos.

O principal produto encontrado durante a reação de desidratação do glicerol é acroleína, além de produtos como acetaldeído, acetol, álcool alílico, propanal e compostos carbonáceos depositados sobre o catalisador (coque), que não foram identificados, mas foram quantificadas através do equilíbrio de carbono ($C_{\text{sai}} / C_{\text{entra}}$ Figura 25). A falta de carbono nessa relação também pode ser devida a alguns compostos desconhecidos e detectados pela cromatografia. Não foi detectada a formação de ácido acético ou ácido acrílico, os produtos resultantes da desidratação oxidativa do glicerol. A reforma do glicerol na temperatura de reação de 300 °C é totalmente descartada.

O baixo balanço de carbono durante a reação catalítica e o escurecimento dos catalisadores utilizados sugeriu a significativa formação de coque, influenciando negativamente a seletividade para acroleína. Se apenas os produtos voláteis que fluem para fora do reator fossem considerados, a contribuição para o rendimento seria maior. A desativação foi confirmada e quantificada por experiências realizadas sob condições isotérmicas a 300 ° C durante 8 h.

Figura 25 - Efeito do tempo de reação no comportamento catalítico (conversão de glicerol, seletividade de produtos e balanço de carbono) das zeólitas MFI15, MFI40, MFIOH06 e da alumina comercial de referência.



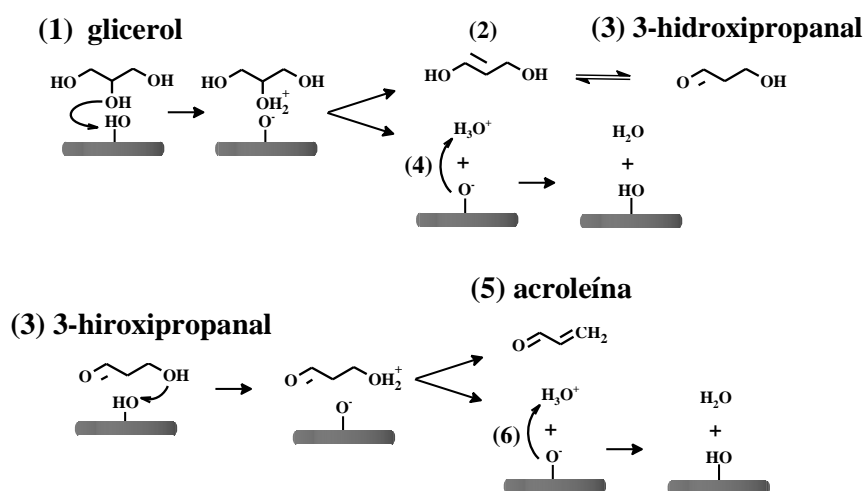
Fonte: O Autor.

A Figura 26 mostra um esquema para explicar a desidratação de glicerol em sítios ácidos de Brønsted e de Lewis para a produção de acroleína, além dos principais co-produtos revelados na Figura 23. Nos sítios de Brønsted, há dois eventos de desidratação, que estão em série. A hidroxila secundária do glicerol é protonada na etapa (1). Subsequentemente, há a formação de um intermediário, 1,3 dihidroxipropeno (2), e depois disso, um rearranjo ceto-enólico leva a 3 hidroxipropanal (3). No passo (4) o catalisador é regenerado. Após a formação de 3-hidroxipropanal (3) a desidratação ocorre através da segunda protonação do grupo hidroxila restante para produzir acroleína (5). No passo 6, o catalisador é regenerado. Há a desidratação do glicerol por

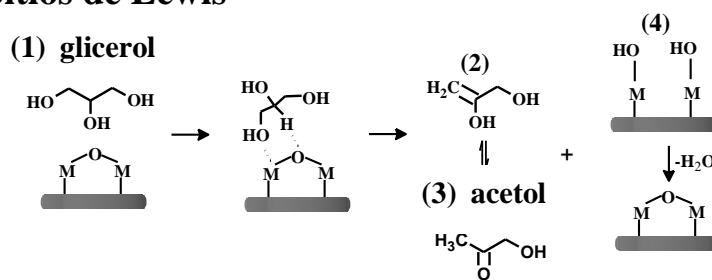
uma rota paralela a de Brønsted que ocorre nos sítios ácidos de Lewis (1) através da interação do grupo hidroxila terminal do glicerol com o sítio ativo. Em seguida, ocorre a formação de 2,3 dihidroxipropeno (2) e o rearranjo ceto-enólico permite a produção de acetol (3).²⁴ As origens do restante de subprodutos não são tão claras. Uma explicação óbvia é que todos esses compostos podem ser derivados a partir da modificação química ou cisão de ligações dos produtos mencionados anteriormente.

Figura 26 - Etapas prováveis e simplificadas de reação durante a desidratação do glicerol em sítios ácidos de Brønsted e em sítios ácidos de Lewis, que correspondem a uma rede de reações em série e em paralelo, respectivamente.

Sítios de Brønsted



Sítios de Lewis



Fonte: O Autor.

A desidratação do glicerol foi realizada nas amostras originais e nas amostras dessilicadas, sendo que a relação do tempo de reação com a conversão do glicerol para os principais catalisadores está disposta na Figura 27A. Para não considerar o efeito da desativação na interpretação das atividades catalíticas, os resultados presentes na Figura 27C estão dispostos de modo que a conversão presente é a relacionada extrapolada ao

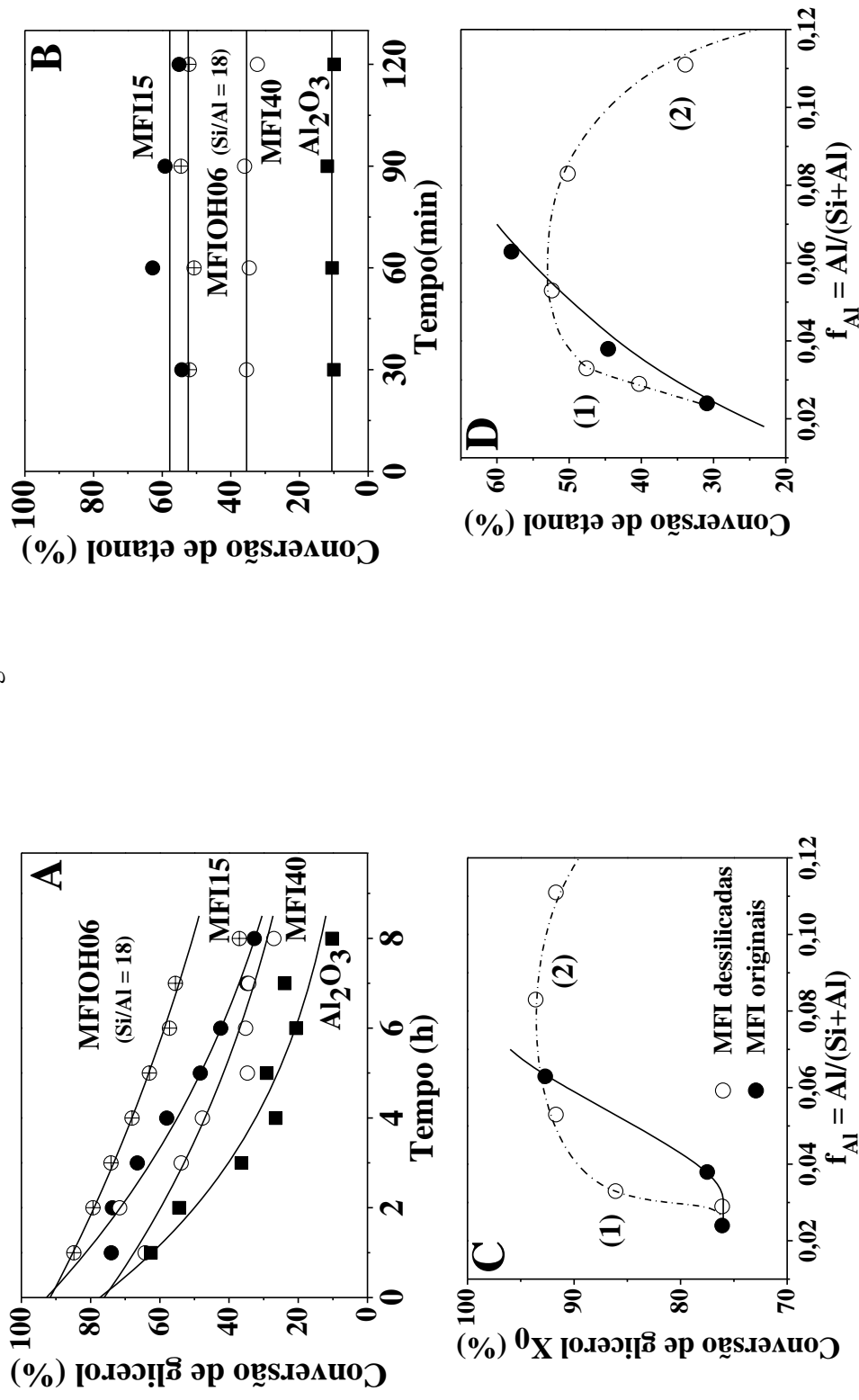
tempo = 0 de reação da Figura 27A. Em um esforço adicional, para explorar o efeito da porosidade e excluir a influência da desativação pela deposição de coque, fora realizada a desidratação do etanol sobre os catalisadores. Essa reação é amplamente conhecida e caracterizada pela praticamente nula desativação.³⁵

As curvas das figuras 27C e 27D claramente apresentam que a atividade catalítica das amostras dessilicadas apresenta um máximo - similar ao comportamento relatado na dessorção de amônia para os mesmos catalisadores. Há, no entanto, outro fator que contribui para a atividade catalítica, além da quantidade variável de sítios ácidos, que é provavelmente causada pelo aumento do volume de mesoporos nos cristais das zeólitas dessilicadas. As Figuras 27C e 27D foram separadas em duas regiões: região 1 corresponde a zeólitas dessilicadas que possuem maior atividade catalítica quando comparadas com as zeólitas originais na mesma fração de alumínio e região 2, que corresponde a zeólitas severamente dessilicadas e com estrutura cristalina comprometida, resultando em uma menor atividade catalítica. Nota-se o aumento da conversão na MFIOH04 em relação a MFI40. Há um máximo de conversão em MFIOH06 que posteriormente cai com a dessilicação aumentando até MFIOH12, que pode ser explicado pela degradação da estrutura da zeólita com o forte tratamento básico. Um comportamento semelhante é também detectado na desidratação de etanol, reforçando a observação de que a combinação adequada de acidez superficial e estrutura de poros bem estabelecida permite uma rápida difusão e, conseqüentemente, a melhora da conversão de reagentes.

A Figura 27C mostra que, como esperado, o aumento da quantidade de alumínio nos catalisadores originais aumenta a conversão de glicerol, como uma consequência da maior quantidade de sítios ácidos. Com a intenção de verificar a atividade intrínseca dos sítios ácidos de cada amostra, a taxa de conversão de glicerol por mol de alumínio presente no catalisador foi estimada (TOF - "*turnover frequency*", ou frequência de reação, na Tabela 4) e um aumento regular no TOF com teor decrescente de alumínio nas zeólitas foi encontrado. O número TOF aumentando à medida que diminui teor de alumínio é uma propriedade conhecida para as zeólitas e está relacionada com uma densidade de carga negativa mais baixa na estrutura zeolítica, que contribui para a atividade de sítios ácidos mais fortes. Comparando a mesma quantidade de alumínio, as zeólitas micro-mesoporosas são mais ativas com base nos números TOF. A mudança na abundância relativa de sítios ácidos de Lewis e de Brønsted é uma das razões prováveis para as diferentes seletividades de acroleína e acetol, porque, como mencionado e

discutido na Figura 26, a desidratação pode ocorrer através de diferentes processos mecanísticos. A Tabela 4 indica que, para as zeólitas dessilicadas há a diminuição na seletividade para acroleína e aumento para o acetol. Esse resultado correlacionou-se com a seletividade de acroleína mais de 30% em MFI40 e com a máxima seletividade de acetol de 3,4% em MFIOH12. A seletividade muito baixa de acroleína (e razão molar acetol / acroleína alta), utilizando a alumina como catalisador de referência reforça essa observação. A relação molar de acetol/acroleína aumenta regularmente de 0,01 a 0,23. Entretanto, o aumento da formação de acetol não é proporcional à quantidade relativa de sítios de Lewis/Brønsted. Por exemplo, ao contrário de que a amostra MFIOH12 apresenta a relação Lewis/Brønsted igual a 1,0, como revelado pela quimissorção de piridina, a seletividade a acetol é cinco vezes menor comparado à acroleína. A interpretação desse comportamento e o uso de alumina como catalisador de referência reforça a característica de sítios ácidos fracos de Lewis para a conversão de glicerol a acetol. Predominantemente para as zeólitas comerciais a razão molar acetol/acroleína foi diferente às zeólitas dessilicadas (na faixa entre 0,13 e 0,30). Nesse caso atribuiu-se à presença de uma quantidade muito pequena de alumínio extra-rede nas amostras comerciais que são facilmente lixiviados na presença de poucos mililitros da solução de hidróxido de sódio usada para a dessilicação.

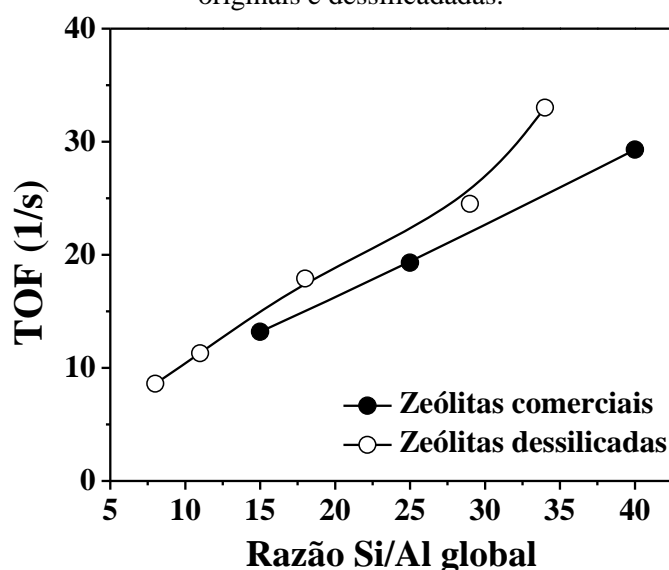
Figura 27 - (A) Conversão de glicerol (B) conversão de etanol (C) conversão de glicerol (X_0) das zeólitas originais e dessilicadas (D) conversão de etanol das zeólitas originais e dessilicadas.



Fonte: O Autor.

A Figura 28 apresenta que altos valores de TOF para a mesma razão Si/Al são atribuídos à criação de mesoporosidade nos cristais zeolíticos tendo maior acessibilidade aos sítios ácidos que auxilia o aumento da transferência de massa e maior atividade catalítica. A diferença entre as zeólitas comerciais são mais evidentes para as zeólitas menos dessilicadas, porque a estrutura zeolítica é preservada e os sítios ácidos de Brønsted são mais abundantes. Para amostras com tratamentos alcalinos mais severos, como MFIOH08 e MFIOH12, os valores de TOF são mais baixos em relação às amostras comerciais, pela existência de menos sítios ácidos de Lewis e ocasionalmente o bloqueio dos microporos devido à presença de alumínio extra-rede.

Figura 28 - TOF calculado baseado na conversão de glicerol para as amostras originais e dessilicadas.



Fonte: O Autor.

A comparação ilustrada na Figura 25 para dois tempos de reação de vários catalisadores (1 e 8 h), confirma a diminuição da seletividade para o coque. Esse fato é geralmente atribuído a uma diminuição na conversão de glicerol, conduzindo a uma menor contribuição de reações consecutivas, e significando que os compostos pesados são formados principalmente por reações de condensação dos produtos. A Figura 25 revela também que, durante a reação de desidratação, a seletividade para a acroleína aumenta. A razão é que este produto é formado a partir de sítios ácidos fortes (Brønsted), enquanto outros, tais como acetol e acetaldeído são formados em locais de ácido fraco (Lewis), que são rapidamente desativados por deposição de coque. A elevada desativação de alumina, composta por sítios ácidos de Lewis, na Tabela 4, explica esse resultado.

Tabela 4 - Principais resultados obtidos para desidratação de glicerol em amostras originais e dessilicadas: TOF, seletividade a acroleína e a acetol e desativação dos catalisadores após 8 h de reação.

Tratamento	Amostra	Si/Al	TOF ₀ ¹ (1/s)	S ₀ acroleína (%)	S ₀ acetol (%)	acetol/acroleína razão molar	Desativação 8h (%) ²
Originais	MFI15	15	13,2	21,3	2,8	0,13	64,9
	MFI25	25	19,3	18,4	3,3	0,18	68,5
	MFI40	40	29,3	28,6	8,5	0,30	61,9
MFI40 dessilicadas	MFIOH02	34	33,0	20,1	0,2	0,01	61,8
	MFIOH04	29	24,5	20,4	1,0	0,02	58,5
	MFIOH06	18	17,9	20,0	1,9	0,10	44,9
	MFIOH08	11	11,3	26,2	2,4	0,09	61,7
	MFIOH12	08	8,6	15,1	3,4	0,23	60,1
Referência	Al ₂ O ₃	9,1	2,7	0,30	82,7

1. TOF₀: Frequência de reação extrapolada ao tempo zero, baseada na conversão de glicerol extrapolada ao tempo zero. 2. Desativação estimada nas conversões inicial e final de glicerol.

Fonte: O Autor.

Uma comparação entre catalisadores revela que, além da acidez, a diminuição da conversão de glicerol é também influenciada pela estrutura e pelas propriedades texturais dos sólidos. A desativação, a qual foi estimada com base na conversão de glicerol inicial e final após 8 h de reação, mostrou um valor mínimo centrado na zeólita MFIOH06 com poros e sítios ativos mais acessíveis às moléculas de glicerol.

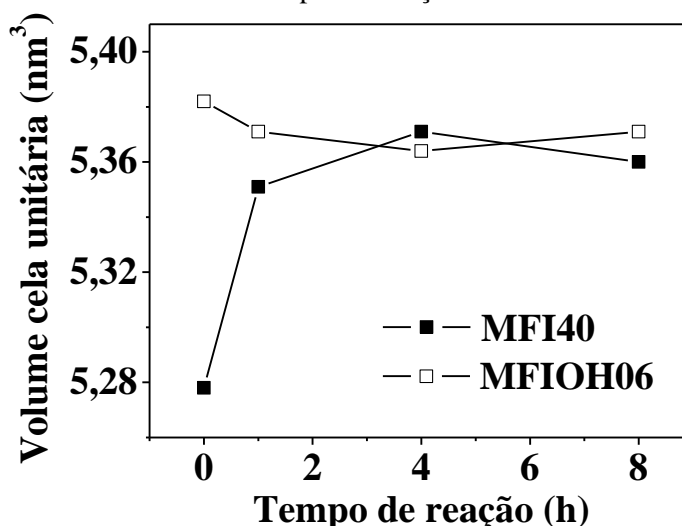
A combinação de medidas dos parâmetros estruturais na Figura 29 e na Tabela 5 e as curvas termogravimétricas na Figura 30 fornecem suporte a uma explicação para os resultados que permite apresentar uma imagem microscópica da desativação por deposição de coque no sistema hierárquico de canais criado entre os micro - e mesoporos.

Os parâmetros estruturais presentes na Tabela 5 apresentam que os cristais de MFI expandem com o avanço do tempo de reação devido a deposição de moléculas de coque nos microporos, determinadas por medidas realizadas por difração de raios X em diferentes tempos de reação. Na verdade, o volume de microporos diminui drasticamente na amostra MFI25, passando de 0,29 para 0,00 mL/g (Tabela 1). Essas observações levam ao raciocínio de que o coque é essencialmente depositado dentro dos microporos. O estudo da difração de raios X sugere uma taxa contínua da flexibilidade da estrutura zeolítica durante a formação de coque.³⁶ O volume de cela unitária para a zeólita MFI40 aumenta de 5,278 para 5,371 nm³ após 8 h de reação, atingindo saturação a 5,377 nm³. As três direções da cela unitária da zeólita expande igualmente. Isso sugere que o depósito de carbono não ocorre em uma direção preferencial no cristal zeolítico. Tanto nos canais retos do cristal, representados ao longo de um eixo “b”, quanto nos canais sinusoidais, representados ao longo de um eixo “a”, há coque depositado. Os parâmetros calculados na zeólita MFIOH06 antes da reação, revelado por baixos valores de β (°), mostram menores distorções da rede cristalina e maiores defeitos superficiais, comparados com a amostra original. Curiosamente, a zeólita MFIOH06 não expande seu sistema cristalino após diferentes tempos de reação, possivelmente devido ao menor bloqueio efetivo de microporos do sistema MFI, de acordo com a baixa desativação de 44,9 % registrada na desidratação do glicerol e decaimento do volume de microporos menos intenso, revelado pela adsorção de nitrogênio no catalisador após a reação. No entanto, um resultado muito contrastante e intrigante foi observado para essa amostra, apesar da menor desativação uma maior quantidade de depósitos carbonáceos foi detectada em comparação com as zeólitas originais. A partir dos resultados de análise termogravimétrica das amostras após a desidratação catalítica do glicerol, foi possível

estabelecer a relação entre o volume de mesoporos e da quantidade de compostos carbonáceos depositados sobre o catalisador (Figura 30B). Como mostrado na Figura 30A, a zeólita original MFI40 apresenta um decaimento de massa de aproximadamente 15%, enquanto que a amostra mais dessilicada, MFIOH12, perde 30% da massa. A alumina de referência mostra a maior quantidade de depósito de carbono.

O esquema da Figura 31 fornece uma imagem microscópica simplificada da desativação por deposição de coque sobre os diferentes catalisadores: (1) no caso de zeólitas puramente microporosas o coque é essencialmente depositado dentro microporos retos e sinusoidais, e seu efeito sobre o desempenho catalítico é mais pronunciado, mesmo para baixa quantidade de coque depositada, causando bloqueio dos poros e obstruindo o acesso de glicerol para canais estreitos localizados no interior dos cristais, (2) no caso de zeólitas micro e mesoporosas as grandes moléculas de coque não entram nos microporos estreitos, fato confirmado a partir de alterações insignificantes nos parâmetros cristalográficos da zeólita, mas são preferencialmente localizadas em bolsões intra-cristalinos criados por meio da dessilicção. Este comportamento tem origem na mudança da localização da maior parte dos sítios ativos, bem como a partir da mais fácil de retenção de moléculas de coque em ambientes não confinados, típicos em zeólitas puramente microporosas.

Figura 29 - Progressão da expansão do volume de cela unitária em catalisadores após a reação devido a deposição de coque nos microporos, medidas de raios X em diferentes tempos de reação.²⁵



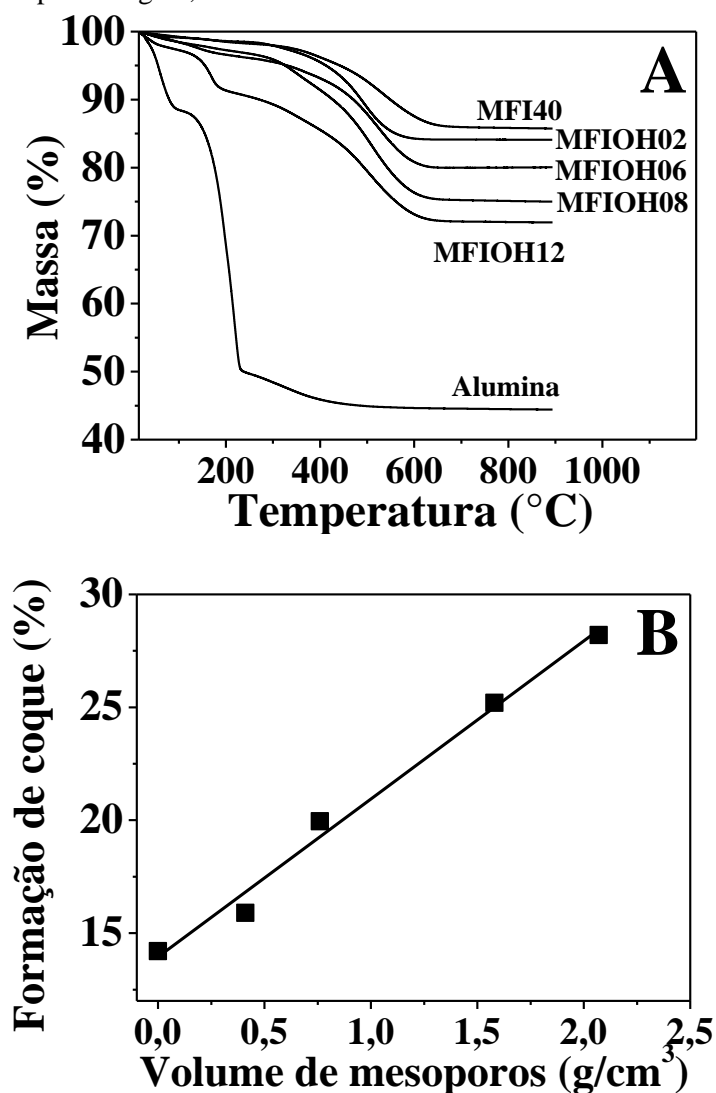
Fonte: O Autor.

Tabela 5 - Comparação de parâmetros estruturais das zeólitas MFI antes e após a reação.

Parâmetros	Antes da reação (0 h)			Após a reação (8 h)		
	MFI40	MFI25	MFIOH06	MFI40	MFI25	MFIOH06
β (°)	90,176	90,176	90,050	90,307	90,129	90,202
a (nm)	1,984	1,984	2,005	1,997	2,003	2,009
b (nm)	1,992	1,992	2,005	2,005	2,001	1,992
c(nm)	1,336	1,335	1,339	1,339	1,342	1,342
V (nm ³)	5,278	5,278	5,382	5,360	5,377	5,371

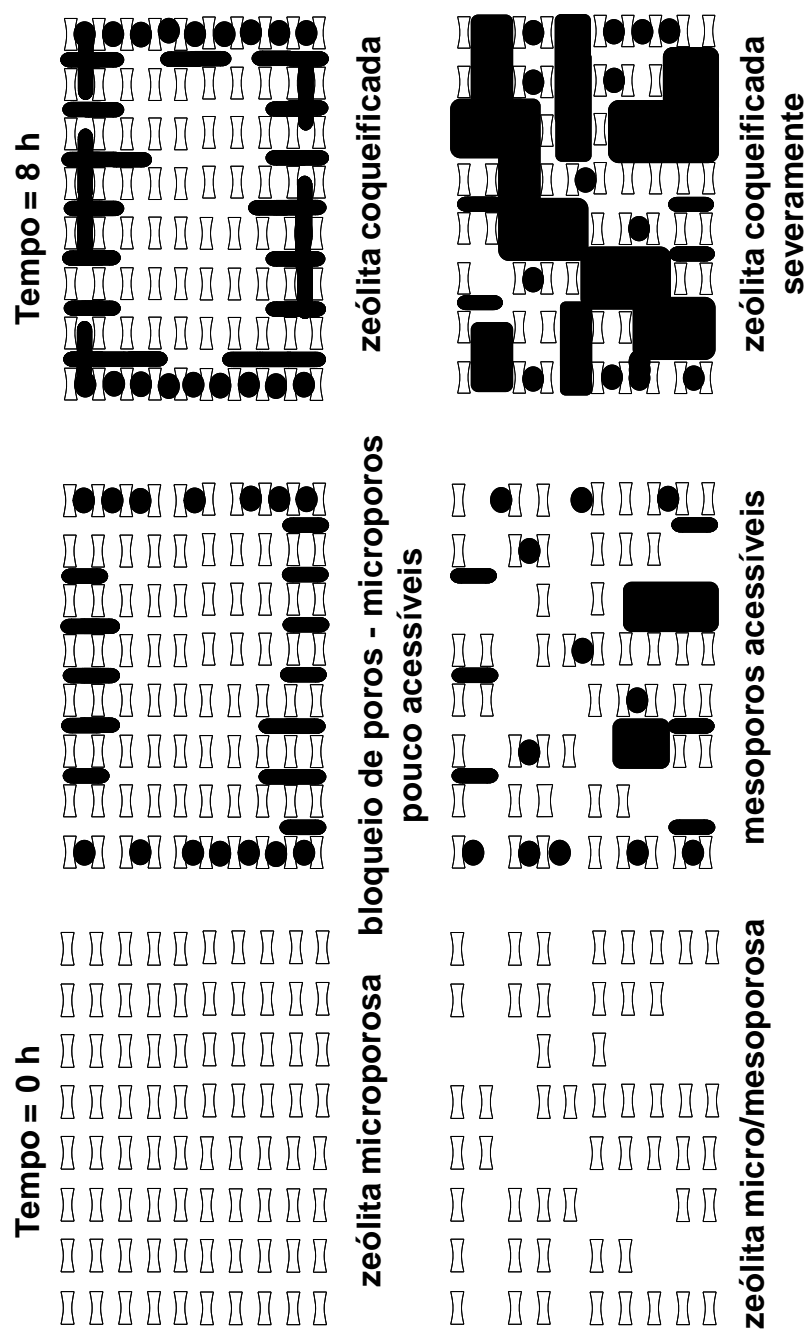
Fonte: O autor

Figura 30 - (A) Curvas termogravimétricas de catalisadores após 8 h de desidratação do glicerol e em (B) correlação do volume de mesoporos e a perda de massa dos catalisadores, em porcentagem, na faixa de 150 a 700 °C.



Fonte: O Autor.

Figura 31 - Representação esquemática dos domínios da deposição de coque e localização de poros durante a desidratação do glicerol em zeólitas puramente microporosas e micro- mesoporosas.



Fonte: O Autor.

3 CONCLUSÃO

Buscou-se durante o presente trabalho demonstrar o efeito da dessilicação na conversão de glicerol, a distribuição dos produtos e também o controle das limitações de difusão e de desativação pela diferente localização da formação de coque nos poros. Para as zeólitas tratadas em meio alcalino, a atividade catalítica em desidratação do glicerol passou por um máximo, em função do grau de dessilicação. Esse comportamento pode ser explicado pela combinação de propriedades antagônicas: diminuição da força ácida de superfície e aumento de mesoporosidade e acessibilidade de glicerol aos sítios ativos. As técnicas de caracterização de TPD de amônia e de IV de piridina mostraram a presença de sítios ácidos de Brønsted nas amostras originais e o aumento da quantidade de espécies de ácido de Lewis em zeólitas severamente dessilicadas. No caso de zeólitas micro-mesoporosas, as grandes moléculas de coque são preferencialmente depositadas em bolsões intra-cristalinos criados por meio da dessilicação, resultando em catalisadores mais estáveis. Este estudo demonstra que tanto a porosidade quanto a acidez devem ser consideradas na avaliação da atividade total dos catalisadores porosos preparados por processos semelhantes.

Perspectivas de trabalhos futuros: A desidratação oxidativa do glicerol

A reação de interesse neste projeto é a desidratação oxidativa do glicerol, que possui como produto majoritário o ácido acrílico. Para ilustrar a complexidade do sistema reacional a Figura 1 mostra a quantidade de reações químicas secundárias possíveis de ocorrer além da formação indesejada de oligômeros do glicerol e coque, responsáveis pela desativação do catalisador.²⁵ Em destaque estão os produtos da desidratação do glicerol e o ácido acrílico, que é obtido pela oxidação da acroleína.

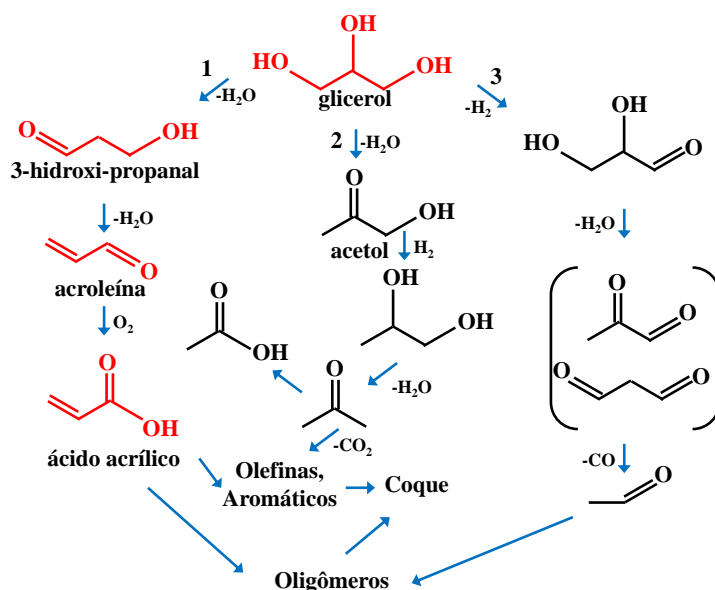


Figura 1. Esquema geral de reações secundárias série-paralela partindo da desidratação do glicerol, em destaque a rota reacional de interesse.³⁷

O estudo da desidratação do glicerol está mais bem estabelecido, ao contrário da desidratação oxidativa que é um desafio e um tema incipiente. Curiosamente, após longa busca na literatura poucos trabalhos foram encontrados sobre a desidratação oxidativa e dois deles são publicações de grupos brasileiros. No primeiro trabalho que se refere a uma patente depositada em 2008, de um grupo da UFMG, a reação de conversão de glicerol em ácido acrílico foi realizada utilizando um catalisador de óxido de nióbio modificado, na presença de H₂O₂ ou O₂ molecular como agente oxidante.³⁸ Os resultados mostraram que houve a conversão do glicerol para ácido acrílico, acroleína e compostos com massas molares oriundas da condensação do glicerol. O segundo trabalho publicado agora em 2013, de um grupo da UFRJ, a desidratação oxidativa do glicerol a ácido acrílico foi estudada com o uso de zeólita BEA impregnada com óxidos de vanádio.³⁹ Os catalisadores foram preparados por impregnação úmida do metavanadato de amônio sobre a zeólita BEA na forma amoniacal, seguida de

calcinação em ar. A acroleína foi o principal produto formado, tendo também sido observados acetaldeído e hidróxi-acetona. O ácido acrílico foi formado com aproximadamente 25% de seletividade sobre as zeólitas impregnadas. Este trabalho não menciona qualquer aspecto sobre o estado de oxidação do vanádio, distribuição de tamanho de partículas, acidez da zeólita e a interação das espécies de vanádio com os poros e sítios ativos da zeólita, ou seja, é um trabalho exploratório que demonstra a potencialidade do tema.

Deleplanque e colaboradores em 2010²³ estudaram a desidratação oxidativa do glicerol sobre o óxido misto Mo-V-Te-Nb, com 28 % de seletividade ao ácido acrílico. Este é um dos resultados mais animadores encontrado na literatura para essa reação que ainda apresenta acroleína, acetaldeído e ácido acético como coprodutos. Outros catalisadores como óxidos mistos de vanádio e pirofosfatos apresentam conversão de glicerol próxima a 100 %, entretanto, não mais de 1 % de seletividade a ácido acrílico⁴⁰. Ulgen e Hoelderich^{26,41} e Soriano e colaboradores⁴² estudaram a mesma reação com óxidos de tungstênio, mas também com baixa seletividade a ácido acrílico. Em 1997, Joseph Tichy⁴³ estudou a oxidação da acroleína a ácido acrílico sobre óxidos mistos do tipo VMo_3O e destacou que é imprescindível que o estado de oxidação do vanádio seja 4+. Em seu estudo sistemático, Tichy apresentou que uma mistura binária entre MoO_3 e V_2O_4 (3 % em mol de V_2O_4) apresenta baixa atividade catalítica ao passo que na faixa de 7-30 % apresenta alta formação de ácido acrílico. Para concentrações molares acima de 40 % de vanádio a oxidação da acroleína foi completa.

Um aspecto parece ser bastante desafiador neste projeto: a alimentação do gás de arraste do glicerol ao reator deve ser rica em oxigênio para promover a oxidação da acroleína, no entanto isto poderá interferir negativamente na mudança do estado de oxidação do vanádio, passando de 4+ para 5+ com diminuição da seletividade máxima a ácido acrílico.

REFERÊNCIAS

- 1 FLANIGEN, E. M. Zeolites and molecular sieves: an historical perspective. In: BEKKUM, H.; FLANIGEN, E. M. V.; JACOBS, P. A.; JANSEN, J. C. **Introduction to zeolite science and practice**. Amsterdam: Elsevier, 2011. p. 11-35.
- 2 LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 885-892, 2001.
- 3 GUISET, M.; RIBEIRO, F. R. **Zeólitos: um nanomundo a serviço da catálise**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004. p. 17-40.
- 4 MARTINS, L.; CARDOSO, D. Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 258-364, 2006.
- 5 MASCARENHAS, A. J. S.; OLIVEIRA E. C.; PASTORE, H. O. Peneiras moleculares, selecionando as moléculas por seu tamanho. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, p. 25-34, maio 2001. Ed. especial.
- 6 DIAZ, I. et al. Surface structure of zeolite (MFI) crystals. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 25, p. 5226-5232, 2004.
- 7 VERBOEKEND, D.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Design of hierarchical zeolite catalysts by desilication. **Catalysis Science & Technology**, v. 1, n. 6, p. 879-890, 2011.
- 8 GROEN, J. C.; MOULIJN, J. A.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Desilication: on the controlled generation of mesoporosity in MFI zeolites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, n. 22, p. 2121-2131, 2006.
- 9 GROEN, J. C. et al. Direct demonstration of enhanced diffusion in mesoporous ZSM-5 zeolite obtained via controlled desilication. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 2, p. 355-360, 2007.
- 10 GROEN, J. C. et al. Optimal aluminum-assisted mesoporosity development in MFI zeolites by desilication. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 35, p. 13062-13065, 2004.
- 11 GROEN, J. C. et al. Creation of hollow zeolite architectures by controlled desilication of Al-zoned ZSM-5 crystals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 31, p. 10792-10793, 2005.
- 12 GROEN, J. C. et al. Mechanism of hierarchical porosity development in MFI zeolites by desilication: the role of aluminium as a pore-directing agent. **Chemistry: A European Journal**, v. 11, n. 17, p. 4983-4994, 2005.
- 13 GROEN, J. C.; MOULIJN, J. A.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Decoupling mesoporosity formation and acidity modification in ZSM-5 zeolites by sequential desilication-dealumination. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 87, n. 2, p. 153-161, 2005.

- 14 MOTA, C. J.; SILVA, C. X. D.; GONÇALVES, V. L. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 639-648, 2009.
- 15 VASCONCELOS, Y. Resíduos bem-vindos: subproduto do biodiesel pode ser usado para suprir poeira de vagão de minérios. **Pesquisa Fapesp**, n. 196, p. 58-63, jun. 2012.
- 16 KNOTHE, G. **Manual do biodiesel**. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.
- 17 DEUTSCH, J.; MARTIN, A.; LIESKE, H. Investigations on heterogeneously catalysed condensations of glycerol to cyclic acetals. **Journal of Catalysis**, v. 245, n. 2, p. 428-435, 2007.
- 18 KLEPÁŘOVÁ, K. et al. Etherification of glycerol. **Petroleum and Coal**, v. 45, p. 1-2, 2003.
- 19 MÁRQUEZ-ALVAREZ, C.; SASTRE, E.; PÉREZ-PARIENTE, J. Solid catalysts for the synthesis of fatty esters of glycerol, polyglycerols and sorbitol from renewable resources. **Topics in Catalysis**, v. 27, n. 1/4, p. 105-117, 2004.
- 20 CHAMINAND, J. et al. Glycerol hydrogenolysis on heterogeneous catalysts. **Green Chemistry**, v. 6, n. 8, p. 359-361, 2004.
- 21 BAUER, R.; HEKMAT, D. Development of a transient segregated mathematical model of the semicontinuous microbial production process of dihydroxyacetone. **Biotechnology Progress**, v. 22, n. 1, p. 278-284, 2006.
- 22 JIA, C. J. et al. Small-sized HZSM-5 zeolite as highly active catalyst for gas phase dehydration of glycerol to acrolein. **Journal of Catalysis**, v. 269, n. 1, p. 71-79, 2010.
- 23 DELEPLANQUE, J. et al. Production of acrolein and acrylic acid through dehydration and oxydehydration of glycerol with mixed oxide catalysts. **Catalysis Today**, v. 157, n. 1, p. 351-358, 2010.
- 24 WITSUTHAMMAKUL, A.; SOOKNOI, T. Direct conversion of glycerol to acrylic acid via integrated dehydration-oxidation bed system. **Applied Catalysis A: General**, v. 413, p. 109-116, 2012.
- 25 POSSATO, L. G. et al. A comparative study of glycerol dehydration catalyzed by micro/mesoporous MFI zeolites. **Journal of Catalysis**, v. 300, p. 102-112, 2013.
- 26 ULGEN, A.; HOELDERICH, W. F. Conversion of glycerol to acrolein in the presence of WO₃/TiO₂ catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 400, n. 1, p. 34-38, 2011.
- 27 LOURENÇO, J. P.; MACEDO, M. I.; FERNANDES, A. Sulfonic-functionalized SBA-15 as an active catalyst for the gas-phase dehydration of glycerol. **Catalysis Communications**, v. 19, p. 105-109, 2012.

- 28 KIM, Y. T.; JUNG, K. D.; PARK, E. D. A comparative study for gas-phase dehydration of glycerol over H-zeolites. **Applied Catalysis A: General**, v. 393, n. 1, p. 275-287, 2011.
- 29 MIHÁLYI, R. M. et al. Effect of extra-framework Al formed by successive steaming and acid leaching of zeolite MCM-22 on its structure and catalytic performance. **Applied Catalysis A: General**, v. 417/418, p. 76-86, 2012.
- 30 XIA, J. et al. Dealumination of HMCM-22 by various methods and its application in one-step synthesis of dimethyl ether from syngas. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 91, n. 1, p. 33-39, 2006.
- 31 OHGUSHI, T. et al. Behavior and sitting of sodium ion in ZSM-5 zeolite. **Microporous Materials**, v. 8, n. 5, p. 231-239, 1997.
- 32 YODA, E.; OOTAWA, A. Dehydration of glycerol on H-MFI zeolite investigated by FT-IR. **Applied Catalysis A: General**, v. 360, n. 1, p. 66-70, 2009.
- 33 JIN, F.; LI, Y. A FTIR and TPD examination of the distributive properties of acid sites on ZSM-5 zeolite with pyridine as a probe molecule. **Catalysis Today**, v. 145, n. 1, p. 101-107, 2009.
- 34 KATRYNIOK, B. et al. Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol. **Green Chemistry**, v. 12, n. 12, p. 2079-2098, 2010.
- 35 MARTINS, L. et al. Efficiency of ethanol conversion induced by controlled modification of pore structure and acidic properties of alumina catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 398, n. 1, p. 59-65, 2011.
- 36 MARTINS, L.; BOLDO, R. T.; CARDOSO, D. Ion exchange and catalytic properties of methylammonium FAU zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 98, n. 1, p. 166-173, 2007.
- 37 EGEBLAD, K. et al. Mesoporous zeolite and zeotype single crystals synthesized in fluoride media. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 101, n. 1, p. 214-223, 2007.
- 38 SILVA, A. C. et. al. Processo de transferência de tecnologia da universidade para a indústria: estudo de caso envolvendo a conversão de glicerol. **Química Nova**, v. 34, n. 10, p. 1852-1855, 2011.
- 39 PESTANA, C. F. et. al. Oxidative dehydration of glycerol to acrylic acid over vanadium-impregnated zeolite beta. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, n. 1, p. 100-105, 2013.
- 40 WANG, F.; DUBOIS, J. L.; UEDA, W. Catalytic performance of vanadium pyrophosphate oxides (VPO) in the oxidative dehydration of glycerol. **Applied Catalysis A: General**, v. 376, n. 1, p. 25-32, 2010.

- 41 ULGEN, A.; HOELDERICH, W. Conversion of glycerol to acrolein in the presence of WO_3/ZrO_2 catalysts. **Catalysis Letters**, v. 131, n. 1/2, p. 122-128, 2009.
- 42 SORIANO, M. D. et. al. Tungsten-vanadium mixed oxides for the oxidehydration of glycerol into acrylic acid. **Green Chemistry**, v. 13, n. 10, p. 2954-2962, 2011.
- 43 TICHÝ, J. Oxidation of acrolein to acrylic acid over vanadium-molybdenum oxide catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 157, n. 1, 363-385, 1997.
- 44 CEJKA, J.; VAN BEKKUM, H. **Zeolites and ordered mesoporous materials: progress and prospects**. Amsterdam: Elsevier, 2005. v. 157.
- 45 LLEWELLIN, P. L. et. al. **Characterization of porous solids**. Amsterdam: Elsevier, 2007. v. 160.
- 46 KATRYNIOK, B. et al. Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol. **Green Chemistry**, v. 12, n. 12, p. 2079-2098, 2010.
- 47 SERAFIM, H. et al. Valorization of glycerol into fuel additives over zeolites as catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 178, p. 291-296, 2011.
- 48 SUPRUN, W. et al. Catalytic activity of bifunctional transition metal oxide containing phosphated alumina catalysts in the dehydration of glycerol. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 342/343, p. 91-100, 2011.
- 49 ACIDS, I. S. Their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions Corma, A. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3, p. 559-614, 1995.
- 50 SHELDON, R. A.; DOWNING, R. S. Heterogeneous catalytic transformations for environmentally friendly production. **Applied Catalysis A: General**, v. 189, n. 2, p. 163-183, 1999.
- 51 CHAL, R. et. al. Overview and industrial assessment of synthesis strategies towards zeolites with mesopores. **ChemCatChem**, v. 3, n. 1, p. 67-81, 2011.
- 52 KATADA, N.; NIWA, M. Analysis of acidic properties of zeolitic and non-zeolitic solid acid catalysts using temperature-programmed desorption of ammonia. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 8, n. 3, p. 161-170, 2004.

APÊNDICES

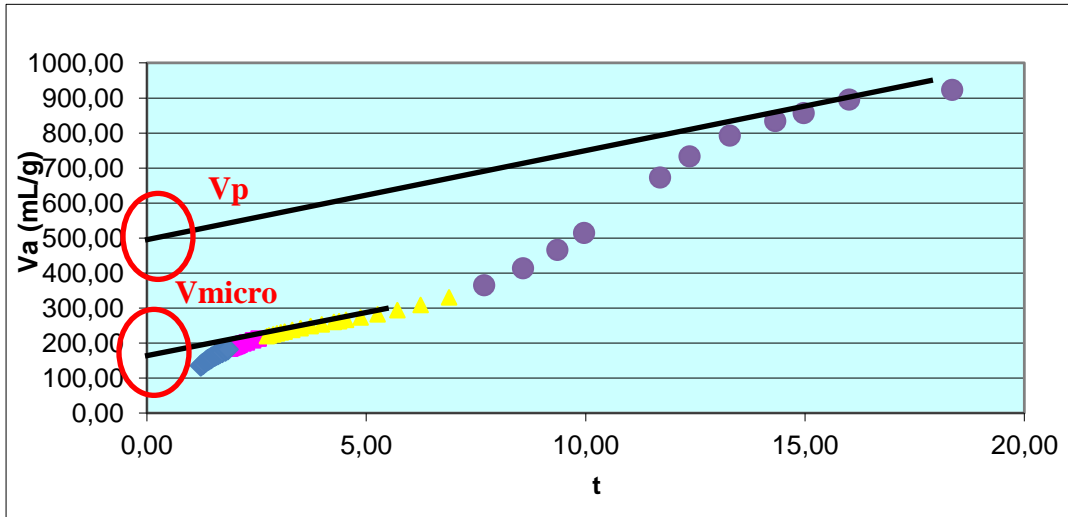
APÊNDICE 1- Determinação de volume de microporos e mesoporos através do método *t*-plot. Exemplo MFIOH06.

Pt	Va (mL/g)	P/P ₀	P ₀ /P	t (Å)
1	134,97	0,00	10450,41	1,23
2	139,02	0,00	5996,82	1,27
3	141,74	0,00	4202,51	1,29
4	147,20	0,00	2105,17	1,35
5	150,66	0,00	1379,11	1,39
6	152,99	0,00	1044,01	1,42
7	156,39	0,00	703,56	1,46
8	159,13	0,00	517,51	1,49
9	162,85	0,00	345,78	1,54
10	165,61	0,00	258,65	1,58
11	168,17	0,01	198,88	1,62
12	170,89	0,01	151,84	1,66
13	174,35	0,01	108,28	1,72
14	178,16	0,01	77,17	1,79
15	181,36	0,02	58,20	1,85
16	184,00	0,02	46,87	1,90
17	185,84	0,02	40,51	1,94
18	187,98	0,03	34,66	1,98
19	190,15	0,03	29,47	2,02
20	192,17	0,04	25,54	2,07
21	194,55	0,05	21,83	2,12
22	198,33	0,06	17,23	2,20
23	201,81	0,07	14,16	2,28
24	207,54	0,10	10,48	2,42
25	212,64	0,12	8,28	2,55
26	219,67	0,16	6,20	2,74
27	221,26	0,17	5,84	2,79
28	224,37	0,19	5,20	2,88
29	227,13	0,21	4,72	2,97
30	229,82	0,23	4,32	3,06
31	232,36	0,25	3,98	3,14
32	237,01	0,29	3,45	3,31
33	242,04	0,33	3,02	3,51
34	247,61	0,38	2,63	3,74
35	253,46	0,43	2,33	3,99
36	259,64	0,48	2,09	4,26
37	262,28	0,50	2,00	4,38
38	265,90	0,53	1,90	4,55
39	273,05	0,57	1,74	4,88
40	281,96	0,62	1,60	5,26
41	293,20	0,67	1,48	5,72
42	308,23	0,72	1,38	6,24
43	330,07	0,77	1,30	6,89
44	364,38	0,82	1,22	7,69
45	413,41	0,86	1,17	8,58
46	465,99	0,88	1,13	9,36
47	514,67	0,90	1,11	9,97
48	672,57	0,93	1,07	11,70
49	732,79	0,94	1,06	12,37
50	792,12	0,96	1,05	13,29
51	833,41	0,97	1,03	14,33
52	856,58	0,97	1,03	14,98
53	895,08	0,98	1,02	16,01
54	923,27	0,99	1,01	18,36

A equação de t :

$$t = \sqrt{\frac{13,99}{\ln(P_0/p) + 0,034}}$$

$$V_{\text{meso}} = V_p - V_{\text{micro}}$$



Fonte: O autor

V_a = Volume de adsorvente (nitrogênio)

t = Espessura estatística (empírica)

Obs.: V_a é obtido nas condições normais de temperatura e pressão

Para o cálculo de do volume de microporos ou volume de poros total utilizou-se o valor obtido em cada intersecção, calculando o número de mol/massa de nitrogênio na CNTP (a) e posteriormente relacionando o volume de gás com o volume de nitrogênio na fase líquida, ou seja, o volume real de nitrogênio que preenche os poros.

$$n_{N_2} = \text{Volume}_{\text{intersecção}} / (82,05 \times 273,15)$$

$$m_{N_2} = n_{N_2} / 28,014$$

$$V_{\text{micro}} = m_{N_2} / 0,809$$

Valor obtido da intersecção = **134** mL/g

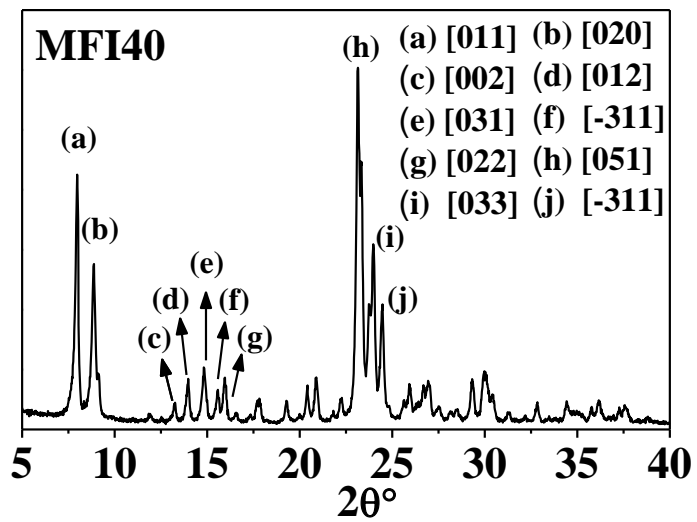
n_{N_2} =	0,00598	moles
m_{N_2} =	0,16749	g
V-micro =	0,2070	mL/g

APÊNDICE 2 - Determinação dos parâmetros de cela a, b, c e β . Como exemplo a zeólita MFIOH06.

$\lambda = 0,15418$ nm										
Ponto	h	k	l	2θ	d (nm)	d_{hkl} (nm)	Desvio	a	2,005	nm
1	0	1	1	7,94	1,113	1,113	0,0000	b	2,005	nm
2	0	2	0	8,82	1,003	1,003	0,0000	c	1,339	nm
4	0	1	2	13,9	0,637	0,635	0,0021	β	90,050	°
5	0	3	1	14,78	0,599	0,598	0,0013	V	5,382	nm ³
6	-3	1	1	15,46	0,573	0,573	0,0000			
7	0	2	2	15,94	0,556	0,557	0,0007			
8	0	5	1	23,1	0,385	0,384	0,0009			
9	0	3	3	23,94	0,372	0,371	0,0005			
10	-3	1	3	24,38	0,365	0,365	0,0000			
Soma*100							0,5620			
Comprimento ligação										
Si-O	0,162	nm								
Al-O	0,175	nm								
			$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} - \left(\frac{2 \cdot h \cdot l}{a \cdot c} \right) \cdot \cos \beta \right) \cdot \frac{1}{\sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2}}}$							

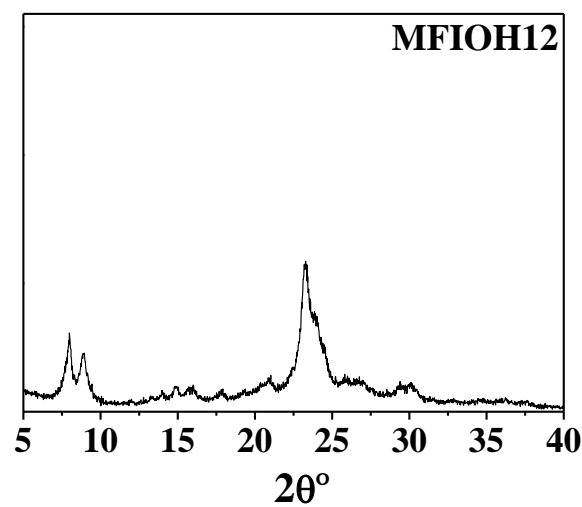
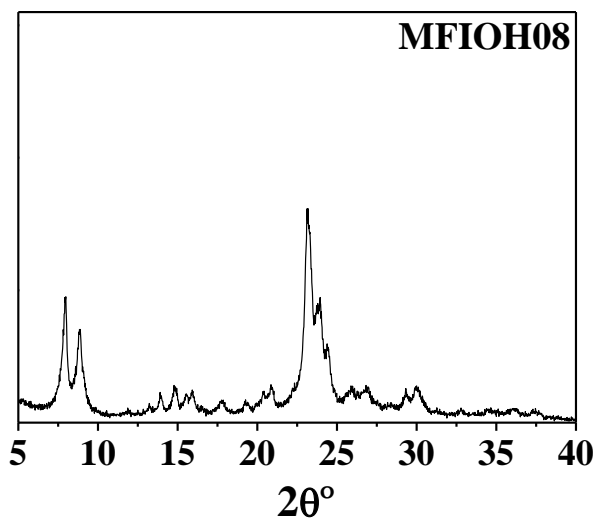
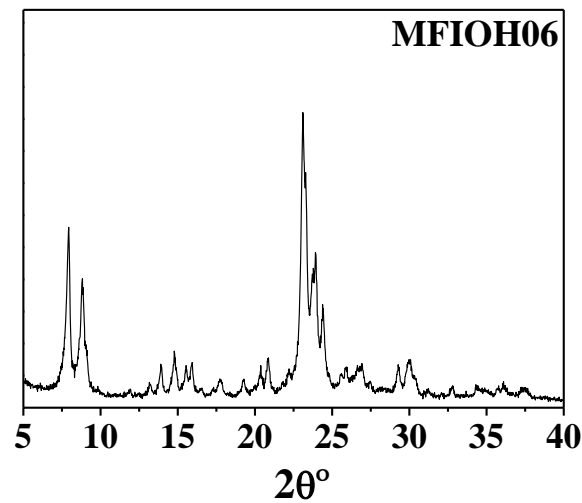
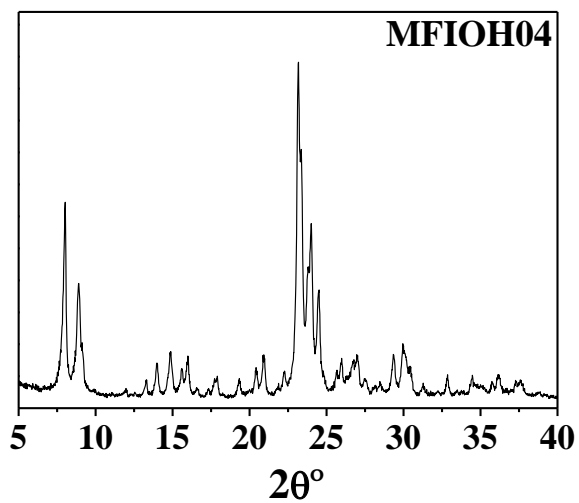
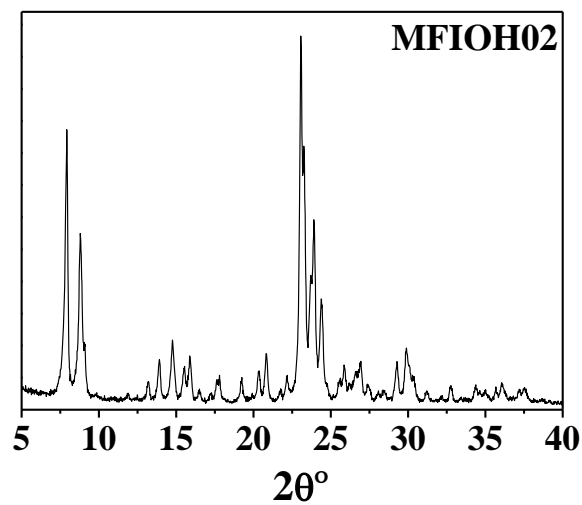
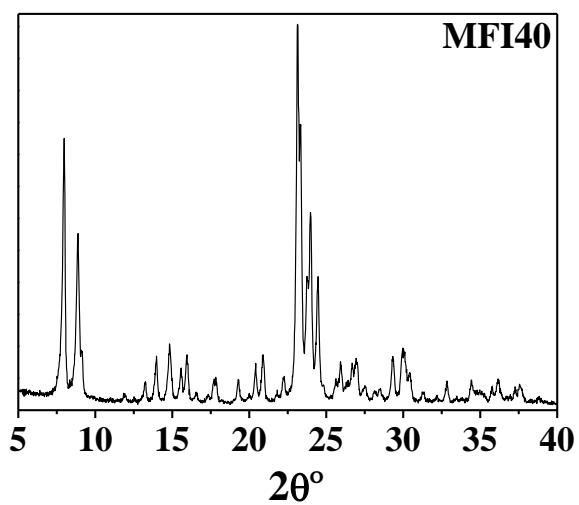
Fonte: O autor

Para tal avaliação foram escolhidos os 10 picos de difração com maior intensidade. Na tabela acima cada “Ponto” é a um pico com seu respectivo plano cristalográfico [hkl]. O valor de 2θ é o valor máximo de cada pico de difração analisado no cromatograma. d (nm) é o cálculo das distâncias entre os planos através da **Lei de Bragg**. d_{hkl} (nm) é o cálculo das distâncias interplanares com base nos parâmetros de hkl. Utilizou-se a equação para sistema **monoclíco**. A comparação entre d (nm) e d_{hkl} (nm) para o cálculo de **a, b, c e β** foi estimada através do método de mínimos quadrados da ferramenta *Solver* do *Excel*. A figura abaixo representa o difratograma da zeólita MFI40 com seus picos indicados com os respectivos planos cristalográficos utilizados.

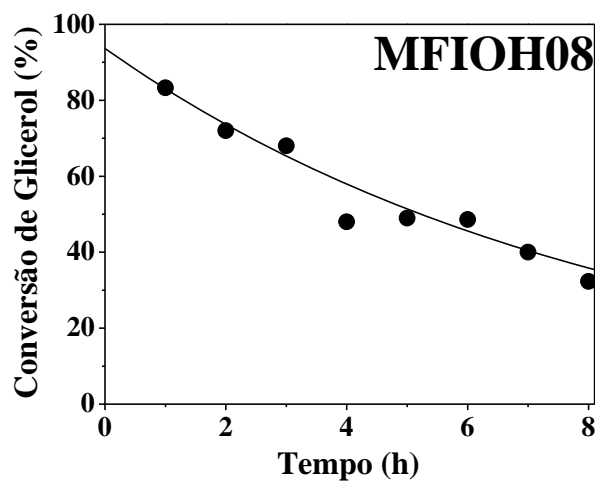
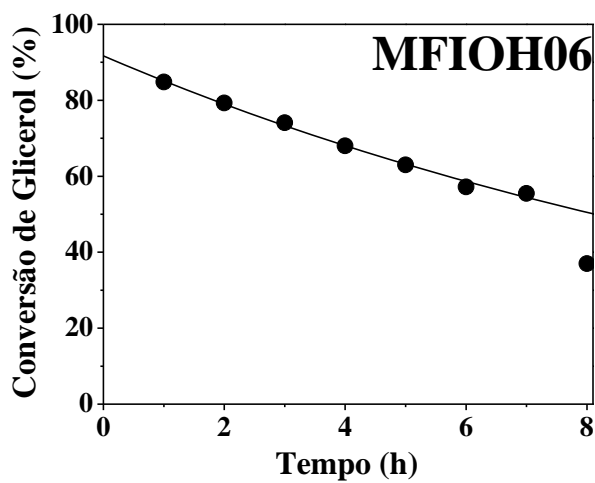
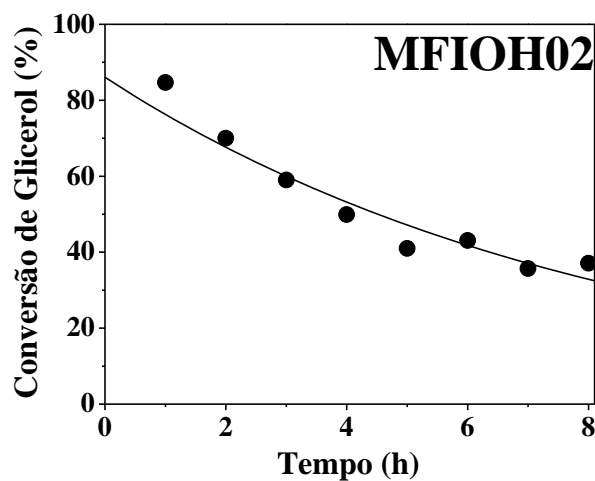
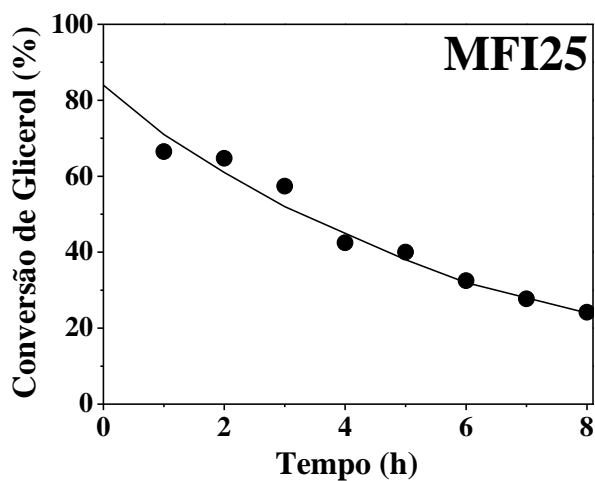
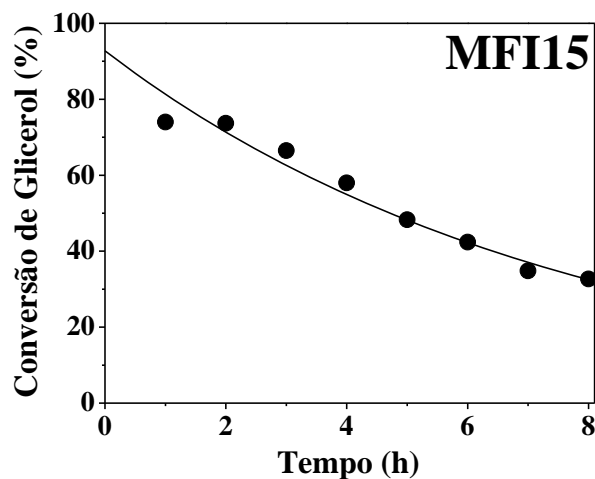
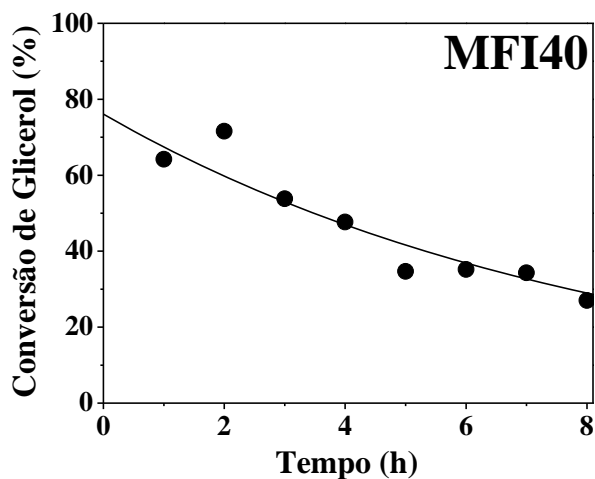


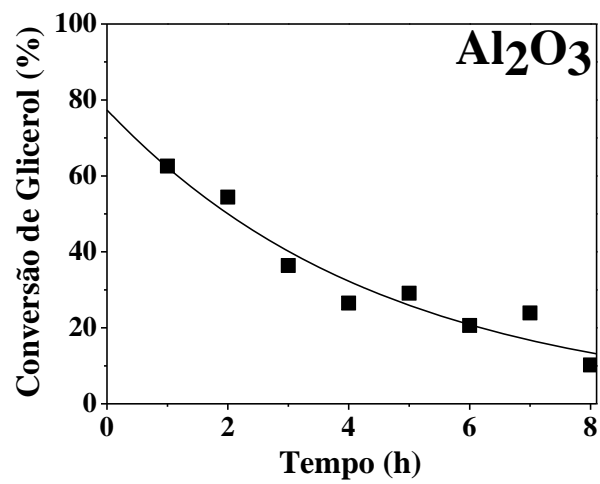
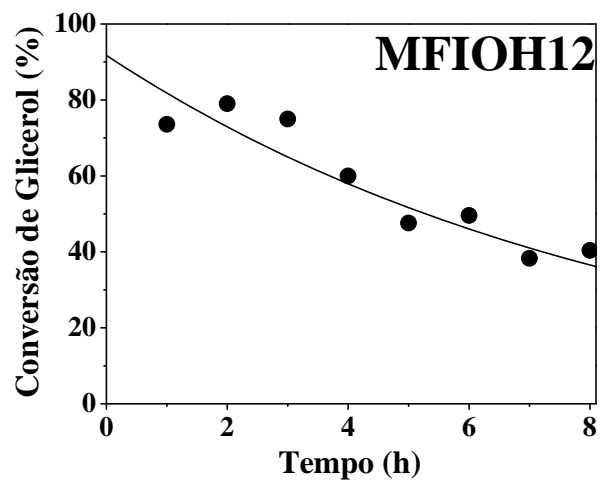
Fonte: O autor

APÊNDICE 3 - Difratogramas raios-X dos catalisadores utilizados no trabalho.



APÊNDICE 4 - Conversão de glicerol em função do tempo.





APÊNDICE 5 - TOF, seletividade (%) e balanço de carbono (%).

MFI40

Tempo (h)	molC ₃ H ₈ O ₃ /sítio (mol/s.mol) (TOF)	molAcetol*10 ⁻⁶	molAcroleína*10 ⁻⁶	Seletividade Acetaldeído	Seletividade Acetol	Seletividade Acroleína	Seletividade Propanal	Seletividade Alifático	Balanco Massa (Sai/Entra)
1	29,3	0,100	0,34	1,8	8,5	28,6	1,2	1,4	0,54
2	32,6	0,001	0,30	1,3	0,1	22,7	0,9	1,0	0,41
3	18,3	0,001	0,25	3,3	0,2	52,0	2,2	2,6	0,71
4	21,7	0,00	0,33	2,0	0,1	37,1	1,4	1,5	0,66
5	15,8	0,00	0,30	2,5	0,2	46,5	1,8	1,9	0,78
6	16,0	0,00	0,27	2,5	0,2	41,1	1,6	1,9	0,76
7	15,7	0,00	0,23	2,4	0,2	35,7	1,7	1,8	0,75
8	12,3	0,00	0,18	2,9	0,2	35,5	2,0	2,2	0,81

MFI25

Tempo (h)	molC ₃ H ₈ O ₃ /sítio (mol/s.mol) (TOF)	molAcetol*10 ⁻⁶	molAcroleína*10 ⁻⁶	Seletividade Acetaldeído	Seletividade Acetol	Seletividade Acroleína	Seletividade Propanal	Seletividade Alifático	Balanco Massa (Sai/Entra)
1	19,28	0,041	0,23	1,6	3,3	18,4	1,1	0,9	0,5
2	18,78	0,002	0,29	1,2	0,2	24,0	0,8	0,9	0,5
3	16,41	0,002	0,23	1,4	0,2	21,8	0,9	1,0	0,5
4	12,32	0,00	0,20	1,6	0,2	25,6	1,0	1,2	0,7
5	11,60	0,00	0,20	1,6	0,2	27,3	1,0	1,2	0,7
6	9,44	0,00	0,17	2,2	0,3	27,5	1,4	1,7	0,8
7	8,03	0,00	0,15	2,5	0,3	29,2	1,6	1,9	0,8
8	7,02	0,00	0,17	4,0	1,0	38,7	2,2	2,5	0,9

MFI15

Tempo (h)	molC ₃ H ₈ O ₃ /sítio (mol/s.mol) (TOF)	molAcetol*10 ⁻⁶	molAcroleína*10 ⁻⁶	Seletividade Acetaldeído	Seletividade Acetol	Seletividade Acroleína	Seletividade Propanal	Seletividade AlAIflico	Balanco Massa (Sai/Entra)
1	13,2	0,038	0,29	1,3	2,8	21,3	0,8	0,8	0,43
2	13,2	0,003	0,31	1,2	0,2	22,9	0,7	0,8	0,39
3	12,0	0,002	0,30	1,4	0,2	23,9	0,8	0,9	0,45
4	10,4	0,00	0,26	1,5	0,2	24,3	0,9	1,0	0,53
5	8,6	0,00	0,21	1,6	0,2	23,2	0,9	1,1	0,60
6	7,6	0,00	0,20	1,9	0,2	25,4	1,1	1,3	0,66
7	6,2	0,00	0,22	2,3	0,3	34,6	1,3	1,5	0,74
8	5,8	0,00	0,24	2,6	0,3	38,9	1,6	1,8	0,79

MFI0H02

Tempo (h)	molC ₃ H ₈ O ₃ /sítio (mol/s.mol) (TOF)	molAcetol*10 ⁻⁶	molAcroleína*10 ⁻⁶	Seletividade Acetaldeído	Seletividade Acetol	Seletividade Acroleína	Seletividade Propanal	Seletividade AlAIflico	Balanco Massa (Sai/Entra)
1	32,98	0,003	0,32	1,6	0,2	20,1	1,0	0,7	0,3
2	31,67	0,001	0,26	1,2	0,1	17,1	0,8	0,7	0,3
3	23,28	0,001	0,26	1,6	0,1	23,1	1,1	1,1	0,5
4	19,45	0,00	0,25	1,9	0,1	27,2	1,1	1,2	0,6
5	15,97	0,00	0,23	2,3	0,1	30,2	1,3	1,5	0,7
6	16,78	0,00	0,20	2,0	0,1	25,3	1,2	1,3	0,7
7	13,91	0,00	0,19	2,4	0,1	29,2	1,3	1,5	0,7
8	14,47	0,00	0,17	2,3	0,1	24,8	1,3	1,5	0,7

MFIOH04

Tempo (h)	molC ₃ H ₈ O ₃ /sítio (mol/s.mol) (TOF)	molAcetol*10 ⁻⁶	molAcroleína*10 ⁻⁶	Seletividade Acetaldeído	Seletividade Acetol	Seletividade Acroleína	Seletividade Propanal	Seletividade AlAIflico	Balanco Massa (Sai/Entra)
1	24,51	0,014	0,63	1,9	1,0	46,0	1,4	1,0	0,5
2	23,13	0,002	0,55	1,6	0,1	42,5	1,2	1,1	0,5
3	20,86	0,001	0,53	1,7	0,1	45,7	1,1	1,1	0,6
4	22,52	0,00	0,50	1,6	0,1	40,4	1,0	1,1	0,5
5	12,02	0,00	0,44	2,7	0,2	66,7	1,9	2,1	0,8
6	13,53	0,00	0,42	2,6	0,2	55,9	1,6	1,6	0,8
7	14,23	0,00	0,41	2,4	0,2	51,8	1,4	1,5	0,7
8	19,02	0,00	0,37	1,7	0,1	35,1	1,0	1,1	0,6

MFIOH06

Tempo (h)	molC ₃ H ₈ O ₃ /sítio (mol/s.mol) (TOF)	molAcetol*10 ⁻⁶	molAcroleína*10 ⁻⁶	Seletividade Acetaldeído	Seletividade Acetol	Seletividade Acroleína	Seletividade Propanal	Seletividade AlAIflico	Balanco Massa (Sai/Entra)
1	17,93	0,031	0,32	1,3	1,9	20,0	0,8	0,7	0,32
2	16,77	0,003	0,35	1,3	0,2	24,1	0,8	0,7	0,35
3	15,79	0,002	0,43	1,6	0,1	30,8	0,9	0,8	0,42
4	14,38	0,00	0,41	2,1	0,2	32,7	1,0	1,0	0,49
5	13,33	0,00	0,42	2,4	0,2	36,1	1,2	1,1	0,54
6	12,10	0,00	0,39	2,4	0,2	36,7	1,1	1,2	0,58
7	11,74	0,00	0,37	2,3	0,2	35,9	1,1	1,1	0,59
8	7,83	0,00	0,31	3,8	0,2	45,3	1,5	1,5	0,76

MFIOH08

Tempo (h)	molC ₃ H ₈ O ₃ /sítio (mol/s.mol) (TOF)	molAcetol*10 ⁻⁶	molAcroleína*10 ⁻⁶	Seletividade Acetaldeído	Seletividade Acetol	Seletividade Acroleína	Seletividade Propanal	Seletividade AlAIflico	Balanco Massa (Sai/Entra)
1	11,13	0,013	0,41	2,9	0,9	26,2	1,2	0,8	0,3
2	9,62	0,001	0,47	3,8	0,1	34,8	1,3	1,0	0,5
3	9,18	0,001	0,42	3,9	0,1	32,7	1,2	1,0	0,5
4	6,42	0,00	0,40	5,7	0,1	44,5	1,6	1,4	0,7
5	5,05	0,00	0,36	7,3	0,1	50,7	1,8	1,9	0,8
6	6,49	0,00	0,34	5,5	0,1	37,4	1,4	1,3	0,7
7	7,59	0,00	0,32	4,8	0,1	30,3	1,2	1,2	0,6
8	4,32	0,00	0,30	8,1	0,2	49,4	1,9	1,9	0,8

MFIOH12

Tempo (h)	molC ₃ H ₈ O ₃ /sítio (mol/s.mol) (TOF)	molAcetol*10 ⁻⁶	molAcroleína*10 ⁻⁶	Seletividade Acetaldeído	Seletividade Acetol	Seletividade Acroleína	Seletividade Propanal	Seletividade AlAIflico	Balanco Massa (Sai/Entra)
1	8,16	0,046	0,21	3,3	3,4	15,1	0,9	0,7	0,4
2	8,77	0,004	0,33	4,4	0,3	22,7	1,2	0,8	0,4
3	8,32	0,002	0,29	5,0	0,1	20,9	1,2	0,9	0,4
4	7,95	0,00	0,28	5,5	0,2	21,0	1,0	0,9	0,4
5	5,28	0,00	0,25	8,0	0,2	28,2	1,4	1,3	0,6
6	5,50	0,00	0,24	8,1	0,2	26,5	1,3	1,2	0,6
7	4,24	0,00	0,23	11,1	0,3	32,2	1,7	1,7	0,7
8	4,48	0,00	0,23	11,1	0,2	30,8	1,4	1,5	0,7

Al₂O₃

Tempo (h)	molC₃H₈O₃/sítio (mol/s.mol) (TOF)	molAcetol*10⁻⁶	molAcroleína*10⁻⁶	Seletividade Acetaldeído	Seletividade Acetol	Seletividade Acroleína	Seletividade Propanal	Seletividade AlAlílico	Balanco Massa (Sai/Entra)
1	0,00	0,032	0,11	2,1	2,7	9,1	1,3	1,2	0,45
2	0,00	0,008	0,10	2,3	0,9	11,1	1,4	1,5	0,52
3	0,00	0,002	0,10	3,0	0,3	14,7	1,8	2,0	0,69
4	0,00	0,00	0,09	4,1	0,3	19,1	2,6	2,7	0,79
5	0,00	0,00	0,09	3,6	0,3	15,9	2,2	2,4	0,76
6	0,00	0,00	0,08	5,3	0,4	21,9	3,5	3,6	0,85
7	0,00	0,00	0,07	4,3	0,3	16,4	2,6	3,0	0,81
8	0,00	0,00	0,07	9,7	0,7	34,6	6,1	6,8	0,95

APÊNDICE 6 - Planilha de cálculos: (exemplo da zeólita MFIOH06).

Amostra	Dessilicada 0,6												
Si/Al	18												
n	5,05												
g/mol	5765,85												
Massa	0,1002 g												
Mol sítios/g	8,76E-04 mol/g												
Mol sítios	8,78E-05 mol												
Massa água =	449,93												
Massa glicerol =	50,01												
Vazao volumetrica=	6 mL/h												
Densidade mistura glicerol/água =	1,03 g/mL												
Fração Massica =	0,100												
Vazao massica glicerol =	0,6159 g/h												
M. molecular acetaldeido =	44,05 g/mol												
M. molecular acetol =	74,09												
M. molecular acroleina =	56,06												
M. molecular propanal =	58,09												
M. molecular Al. Alílico =	58,09												
M. molecular glicerol =	92,09												
Massa água =	25,0 mol glicerol												
Massa glicerol =	0,5												
Vazao volumetrica=	2,13 % molar de glicerol												
Densidade mistura glicerol/água =	6,7 mmol/h de glicerol												
Fração Massica =													
Vazao massica glicerol =													
M. molecular acetaldeido =													
M. molecular acetol =													
M. molecular acroleina =													
M. molecular propanal =													
M. molecular Al. Alílico =													
M. molecular glicerol =													
AreaAcetaldeido (2,98 min)	15512,5	AreaAcroleina (4,73 min)	768013,7	AreaPropanal (4,99 min)	15658,7	AreaAlAlílico (6,11 min)	5713,7	AreaButanol (7,92 min)	3266090,1	AreaGlicerol (12,24 min)	598567,8	AreaOutros	861284,9
1	5,435	0,1947	60	144710,2	151100,4	16089,6	5147,2	3729476,5	677356,2	126020,2			
2	5,435	0,1947	60	123879,9	13435,0	14874,3	4583,5	3035687,9	576010,2	104896,1			
3	5,435	0,1947	60										
Média 1													
DesvPad													

Area						
Acetaldeido/Butanol	Acetol/Butanol	Acroleina/Butanol	Propanal/Butanol	Alilico/Butanol	Glicero/Butanol	outros/Butanol
0,005	0,044	0,235	0,005	0,002	0,183	0,264
0,004	0,041	0,216	0,004	0,001	0,182	0,034
0,004	0,041	0,211	0,005	0,002	0,190	0,035

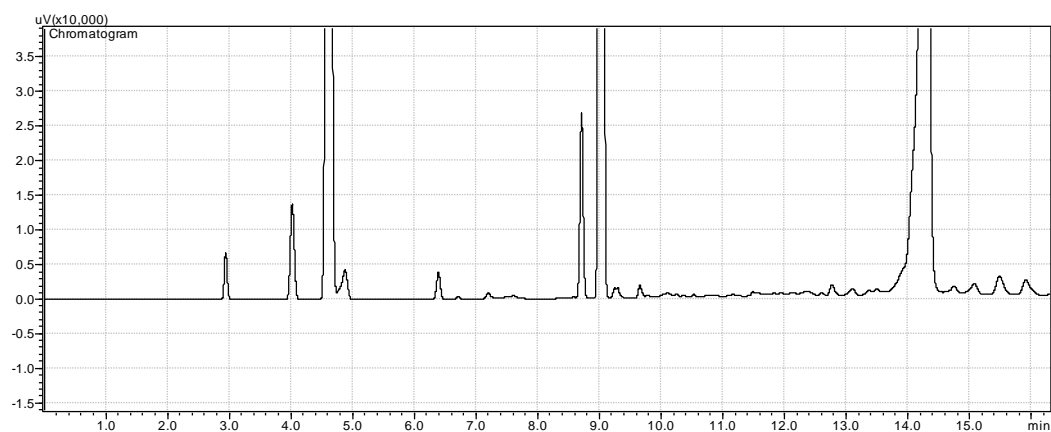
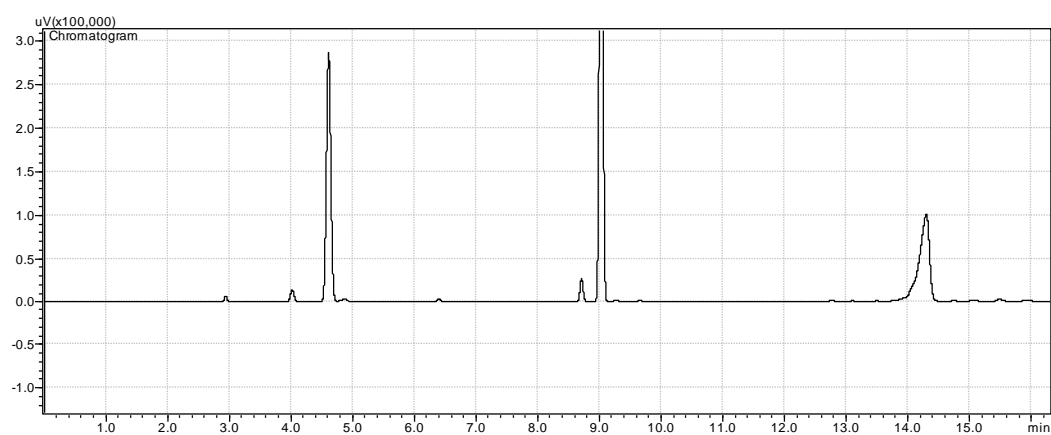
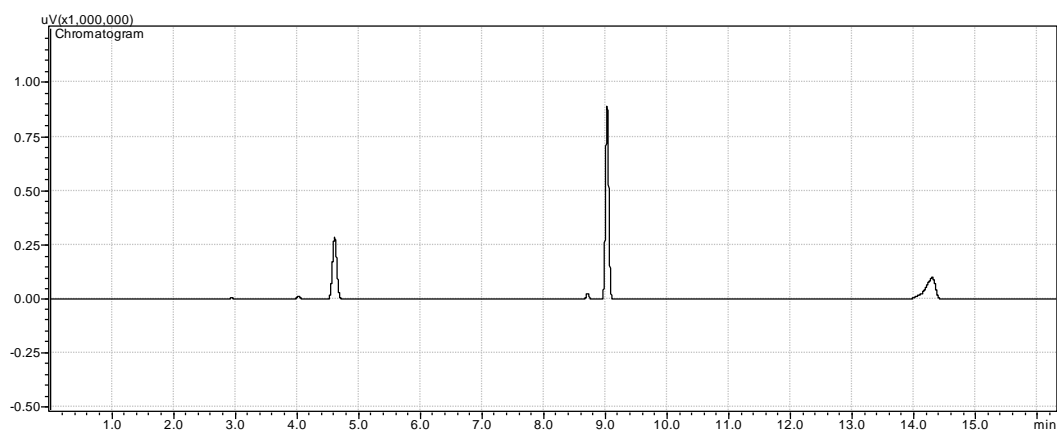
Massa						
Acetaldeido/Butanol	Acetol/Butanol	Acroleina/Butanol	Propanal/Butanol	Alilico/Butanol	Glicero/Butanol	outros/Butanol
0,017	0,044	0,348	0,014	0,011	0,478	0,264
0,016	0,041	0,320	0,013	0,011	0,474	0,034
0,016	0,041	0,313	0,014	0,011	0,495	0,035

Saida (g)					
Acetaldeido (g)	Acetol (g)	Acroleina (g)	Propanal (g)	Alilico (g)	Outros (g)
0,003	0,009	0,068	0,003	0,002	0,093
0,003	0,008	0,062	0,003	0,002	0,092
0,003	0,008	0,061	0,003	0,002	0,096

Saida (mol)						
Balanço Massa (Sai/Entra)	% Outros (em massa)	Acetaldeido	Acetol	Acroleina	Propanal	Glicero
0,30	5,72	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001
0,29	7,77	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001
0,29	8,03	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001
0,29						
0,00						

X(%)	Seletividade (%)									
	micromolGlicerolConvertido/s	micromolAcetolformado/s	micromolAcroleínaformado/s	Acetaldeído	Acetol	Acroleína	Propanal	Al. Alílico	Outros	
84,88	1,58	0,03	0,34	1,31	2,05	21,32	0,84	0,67	73,81	
85,02	1,58	0,03	0,31	1,23	1,87	19,54	0,80	0,65	75,91	
84,36	1,57	0,03	0,30	1,27	1,90	19,27	0,85	0,66	76,05	
84,75	1,57	0,03	0,32	1,27	1,94	20,04	0,83	0,66	75,25	
0,35	0,01	0,00	0,02	0,04	0,10	1,11	0,03	0,01	1,25	

APÊNDICE 7 - Cromatogramas



Tempo (min)	Composto
2,958	Acetaldeído
4,040	Acetol
4,633	Acroleína
4,899	Propanal
6,406	Álcool Alílico
9,040	Butanol (Padrão)
14,300	Glicerol