



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Tese de doutorado

**Sínteses e caracterizações de cromosilicatos e sua aplicação como catalisadores na
reação de conversão do glicerol em produtos de química fina**

Discente: Roberto Antonio Luizon Filho

Orientador: Prof. Dr. José Geraldo Nery

São José do Rio Preto, 10 de Agosto de 2017.

Roberto Antonio Luizon Filho

**Sínteses e caracterizações de cromosilicatos e sua aplicação como catalisadores na
reação de conversão do glicerol em produtos de química fina**

Tese apresentada ao programa de pós-graduação
em Biofísica Molecular da Universidade Estadual
Paulista, como requisito parcial para a obtenção
de título de Doutor em Biofísica.

Orientador: Prof. Dr. José Geraldo Nery

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. José Geraldo Nery
Professor Assistente Doutor
UNESP – São José do Rio Preto
Orientador

Prof. Dr. Leandro Martins
Professor Assistente Doutor
UNESP - Araraquara

Prof. Dr. Eduardo Ferreira Molina
Professor Assistente Doutor
Universidade de Franca

Profa. Dra. Iêda Aparecida Pastre Fertonani
Professora Assistente Doutora
UNESP – São José do Rio Preto

Prof. Dr. Marcelo de Freitas Lima
Professor Assistente Doutor
UNESP – São José do Rio Preto

Luizon Filho, Roberto Antonio.

Sínteses e caracterizações de cromosilicatos e sua aplicação como catalisadores na reação de conversão do glicerol em produtos de química fina / Roberto Antonio Luizon Filho. -- São José do Rio Preto, 2017
103 f. : il., tabs.

Orientador: José Geraldo Nery

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Biologia molecular. 2. Biofísica. 3. Catálise. 4. Silicatos. 5. Glicerina. 6. Zeólitas. 7. Ciência dos materiais. I. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. II. Título.

CDU – 541.128

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do IBILCE
UNESP - Câmpus de São José do Rio Preto

AGRADECIMENTOS

À Deus por me dar a saúde necessária para aproveitar a vida, encarar novos desafios e ter a oportunidade de aprender com eles.

À minha família, pelo apoio, incentivo, compreensão e confiança.

Ao Prof. Dr. José Geraldo Nery pela orientação, pela oportunidade de me deixar fazer parte de seu grupo de pesquisa e pela confiança em meu trabalho.

A todos os amigos que fazem e fizeram parte do LaCET, por toda a ajuda, apoio e por todos os agradáveis momentos de descontração que passamos juntos.

A CAPES e a UNESP pelo incentivo à pesquisa.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

RESUMO

A conversão de glicerol em produtos de maior valor econômico tornou-se atrativa devido à grande produção deste composto na indústria de biodiesel, onde ele é gerado como co-produto. As zeólitas (aluminosilicatos) e os materiais mistos (zeólitas contendo metais de transição) têm sido amplamente estudados como potenciais catalisadores para as reações de transformação do glicerol em outros produtos. No presente trabalho cromosilicatos cristalinos com estrutura MFI foram sintetizados, caracterizados e utilizados como catalisadores em reações de transformação do glicerol em acetaldeído e acroleína em uma única etapa. Os resultados experimentais mostraram que o catalisador possui espécies de cromo que atuam como sítios catalíticos ácidos e oxidantes. A conversão de glicerol foi de 97% e as reações envolvidas foram à desidratação, oxidação do glicerol e compostos intermediários, além do craqueamento, levando a formação dos principais produtos, o acetaldeído (30%) e a acroleína (10%). Foi proposto um caminho reacional para a formação dos intermediários observados e um mecanismo reacional envolvendo o ciclo catalítico dos sítios oxidantes do catalisador. O uso do cromosilicato apresentou vantagens em relação ao aluminosilicato, além de maior rendimento de acetaldeído, menor formação de coque foi também observada, destacando a importância da combinação de sítios ácidos e oxidantes no catalisador.

Palavras chave: zeólitas; cromosilicatos; glicerol; acetaldeído.

ABSTRACT

Glycerol conversion into more valuable products became attractive due to large glycerol production from the biodiesel industry, where it is generated as a byproduct. Zeolites (aluminum silicates) and mixed materials (zeolites containing transition metals) have been widely studied as potential catalysts for reactions of glycerol transformation into other products. In this work, crystalline chromium silicates with MFI structure were synthesized, characterized and used as catalysts in the one step glycerol transformation into acetaldehyde and acrolein. Experimental results have shown that the catalyst possess chromium species that act as acid and oxidizing catalytic sites. Glycerol conversion was of 97% and the reactions involved were dehydration, oxidation of glycerol and intermediate compounds, and cracking, leading to the formation of the main products, acetaldehyde (30%) and acrolein (10%). A reaction pathway was proposed for the formation of observed intermediates and also a reaction mechanism involving the oxidative sites catalytic cycle. Chromium silicate use presented advantages when compared to aluminum silicate, besides the higher acetaldehyde yield, it was also observed lower coke formation, highlighting the importance of oxidation and acid sites combination in the catalyst.

Keywords: zeolite; chromium silicate; glycerol; acetaldehyde.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Possíveis reações para a conversão catalítica do glicerol em produtos de maior valor agregado. ¹²	15
Figura 2 - Desidratação do álcool terc-butílico: um exemplo de desidratação de álcool terciário.....	17
Figura 3 - Desidratação do etanol: um exemplo de desidratação de álcool primário.....	17
Figura 4 - Mecanismo da desidratação do glicerol em sítios ácidos de Brønsted e de Lewis e principais produtos formados. ¹⁷	18
Figura 5 - Mecanismo geral de oxidação de um álcool formando aldeído ou cetona, onde, X representa um grupo de saída, B representa uma base e R ₁ e R ₂ são radicais, representando um átomo de hidrogênio ou um átomo de carbono ou outras espécies químicas.....	19
Figura 6 - Mecanismo de formação do gemdiol em meio ácido, mostrando a protonação do oxigênio da carbonila, o que torna o carbono da carbonila mais suscetível ao ataque de um nucleófilo, neste caso representado pela água.	20
Figura 7 - Mecanismo de formação do gemdiol em meio neutro, mostrando o ataque de um nucleófilo (representado pela água) ao carbono da carbonila.	20
Figura 8 - Mecanismo geral de oxidação de um aldeído formando ácido carboxílico mostrando a etapa preliminar, e fundamental, de formação do gemdiol, onde, X representa um grupo de saída, B representa uma base e R um radical, podendo ser um átomo de hidrogênio, um átomo de carbono, ou outra espécie química.....	21
Figura 9 - Equilíbrio entre óxido de cromo (VI) e ácido crômico em meio aquoso.	21
Figura 10 - Mecanismo de formação do ácido crômico a partir de uma fonte de cromo (VI) em meio ácido.....	22
Figura 11 - Um possível mecanismo para a reação de oxidação de alcoóis com cromo envolvendo a protonação do grupo oxo ligado ao cromo.....	22
Figura 12 - Um possível mecanismo para a reação de oxidação de alcoóis com cromo sem protonação do grupo oxo ligado ao cromo. ²³	23
Figura 13 - Possíveis caminhos de reação e produtos formados na reação de oxidação do glicerol. ¹²	24
Figura 14 - Caminhos de reação propostos por Corma et al. (2008) ¹³ para a transformação do glicerol.....	26
Figura 15 - Caminhos de reação proposto por Martinuzzi et al. (2014) ³¹ para a transformação do glicerol.....	27

Figura 16 - Caminhos de reação para a desidratação e subsequente oxidação do glicerol a ácido acrílico.....	28
Figura 17 - Oxidesidratação do glicerol a ácido acrílico. ^{18; 34}	29
Figura 18 - Representação da fórmula química da zeólita.	31
Figura 19 - Unidades primárias de construção das zeólitas, mostrando A um tetraedro constituído por um átomo de silício no centro e átomos de oxigênio nos vértices, e B um tetraedro no qual o átomo de Al substituindo o Si, ligando-se a um cátion monovalente que balanceia a diferença de carga entre o Si e o Al.	32
Figura 20 - Unidades secundárias de construção.	32
Figura 21 - Unidades poliédricas de construção: 4 anéis (A), 6 anéis (B) , gaiola δ (C), gaiola 4-4 (D), 8 anéis (E) , gaiola ε (F) , gaiola γ (G) , gaiola 6-6 (H) , gaiola sodalítica (I) , gaiola levina (J) , gaiola chabazita (K), gaiola α (L) , gaiola erionita (M) , supergaiola faujasita (N).	33
Figura 22 - Ilustração da gaiola de sodalita e formação estrutural das zeólitas sintéticas A e Y. ⁵³	33
Figura 23 - Modelos moleculares tridimensionais dos tipos de estrutura das zeólitas MFI, GIS e FAU, vistas ao longo dos eixos [010], [100] e [111] respectivamente. ⁵⁵	34
Figura 24 - Processo de formação de zeólitas sintéticas. ⁵⁶	35
Figura 25 - Cromo na rede cristalina de zeólitas de acordo com Kuchеров et al. (1995). ⁶⁵	36
Figura 26 - Cromo na superfície de sílica de acordo com Liu e Terano (2001). ⁶⁸	36
Figura 27 - Espécies de Cr (VI) mono-oxo (b) e di-oxo (a) em superfície de sílica de acordo com Handzlik, Grybos e Tielens (2013). ⁶⁷	37
Figura 28 - Um possível mecanismo de oxidação de alcoóis por cromo imobilizado na superfície de zeólitas em meio ácido.	39
Figura 29 - Um possível mecanismo de oxidação de alcoóis por cromo imobilizado na superfície de zeólitas em meio neutro.	39
Figura 30 - Comparação das análises de difração de raios X do cromosilicato após síntese hidrotermal, CrMFI; calcinado para remoção do agente direcionador de estrutura, CrMFI-cal; submetido a processo de lavagem com água destilada a 100°C, CrMFI-lav; após processo de troca iônica com solução de NH ₄ Cl, CrMFI-NH ₄ ; após calcinação para geração de sítios ácidos, CrMFI-H e após a reação de transformação de glicerol em fase gasosa, CrMFI-usado.	47

Figura 31 - Detalhe do padrão de difração do material sólido recuperado após o processo de lavagem e de amostras do cromosilicato como sintetizado (CrMFI), calcinado (CrMFI-cal), após lavagem (CrMFI-lav) e após utilização como catalisador (CrMFI-H-usado).....	48
Figura 32 - Espectros de ^{29}Si -NMR dos cromosilicatos CrMFI, CrMFI-H e CrMFI-H-usado.	49
Figura 33 - Sobreposição dos espectros das amostras de cromosilicatos: a) região das principais vibrações das ligações T-O-T presentes em materiais zeolíticos; b) detalhe das vibrações referentes a presença de íon NH_4^+ (1400 cm^{-1}), ligações Cr-O-Cr (1470 cm^{-1}) e H-O-H (1630 cm^{-1}).	51
Figura 34 - Espectro de FTIR da análise de dessorção térmica programada de piridina realizada com o cromosilicato em sua forma ácida (CrMFI-H).	53
Figura 35 - Análise de XPS do catalisador antes (CrMFI-H) e após seu uso na reação de transformação do glicerol (CrMFI-H-usado).	54
Figura 36 - Espécies de cromo presentes no cromosilicato.....	54
Figura 37 - Possível mecanismo para a formação de espécies de cromo no catalisador relacionadas com a energia de ligação do composto $\text{Cr}(\text{OH})_2$	55
Figura 38 - Formas características das isotermas de adsorção/dessorção de gases mostrando uma isoterma do tipo IV e um “loop” de histerese do tipo H3, classificado de acordo com dados reportados na literatura. ¹¹⁹	56
Figura 39 - (a) Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 no cromosilicato CrMFI-H e (b) curva de distribuição de tamanho de poros do material CrMFI-H.	57
Figura 40 - Microscopia eletrônica de varredura do CrMFI-H.	57
Figura 41 - Análise termogravimétrica do cromosilicato CrMFI.....	58
Figura 42 - Detalhe de um evento de ganho de massa observado na análise de TGA.....	59
Figura 43 - Conversão de glicerol e rendimentos de acetaldeído, acroleína e piruvaldeído.	61
Figura 44 - Caminhos de reação para a transformação do glicerol em acroleína, piruvaldeído e acetaldeído, mostrando as reações de desidratação, oxidação e craqueamento; juntamente com cálculos teóricos das energias livres de Gibbs (em kcal.mol^{-1}) para os compostos químicos envolvidos.	62
Figura 45 - Ciclo catalítico das reações de oxidação envolvendo Cr(3) e Cr(2) e regeneração do catalisador com participação de moléculas de H_2O e par de elétrons do Cr(2).	63

Figura 46 - Caminhos de reação proposto para a formação de 3-hidroxiopropanal, gliceraldeído, acetol, piruvaldeído, malondialdeído e acetaldeído a partir do glicerol. ^{13, 30}	64
Figura 47 - Caminhos de reação proposto para a formação de 3-hidroxiopropanal, gliceraldeído, dihidroxiacetona, acetol, piruvaldeído, malondialdeído e acetaldeído a partir do glicerol, envolvendo reações de oxidação.	65
Figura 48 - Difratoograma de raios X do cromosilicato URP1 e da zeólita MFI.	65
Figura 49 - FTIR do Cromosilicato URP1 na região 400- 2000 cm ⁻¹	70
Figura 50 - SEM do cromosilicato URP1 em diferentes ampliações.	71
Figura 51 - Curvas de adsorção/dessorção de N ₂ e curva de distribuição de tamanho de poros para o cromosilicato URP1.	72
Figura 52 - Analise termogravimétrica do cromosilicato URP1.	72
Figura 53. Conversão de glicerol e rendimento de acetaldeído e acroleína no teste catalítico de conversão de glicerol com o catalisador URP1 durante 3 horas de reação.	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação entre as linhas de difração de raios X do novo cromosilicato e da zeólita MFI ⁵² mostrando os espaços interplanares (d_{hkl}) e as intensidades relativas (I/I_0) das reflexões.....	66
Tabela 2 - Comparação entre as linhas de difração de raios X do novo cromosilicato (URP1) e do cromosilicato sintetizado por Klotz (1983) ⁶³ mostrando os espaços interplanares (d_{hkl}) e as intensidades relativas (I/I_0) das reflexões.....	67
Tabela 3 - Comparação entre as linhas de difração de raios X do novo cromosilicato (URP1) e do cromosilicato sintetizado por Klotz (1983) ⁶³ mostrando os espaços interplanares (d_{hkl}) e as intensidades relativas (I/I_0) das reflexões.....	68
Tabela 4. Comparação entre as linhas de difração de raios X do novo cromosilicato (URP1) e do cromosilicato sintetizado por Klotz (1983) mostrando os espaços interplanares (d_{hkl}) e as intensidades relativas (I/I_0) das reflexões.	69

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

MFI: tipo de estrutura de zeólitas

CrMFI: cromosilicato sintetizado com estrutura MFI

XRD: difração de raios X

ICP-OES: espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente

XPS: Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

FTIR: espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

TGA: Análise termogravimétrica

SEM: microscopia eletrônica de varredura

^{29}Si -NMR: ressonância magnética do núcleo ^{29}Si

TPD: dessorção a temperatura programada

BAS: sítio ácido de Brønsted

LAS: sítio ácido de Lewis

SDA: agente direcionador de estrutura

URP1: Unesp Rio Preto 1, cromosilicato sintetizado sem o uso de DAS

TPABr: brometo de tetrapropilamonio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
2.1 A química do glicerol.....	15
2.2 A reação de desidratação de alcoóis.....	16
2.3 Desidratações do glicerol	18
2.4 A reação de oxidação de alcoóis	19
2.4.1 Oxidação de alcoóis com cromo.....	21
2.5 Oxidações do glicerol.....	24
2.6 Conversões catalíticas do glicerol.....	25
2.7 Acetaldeído	29
2.8 Zeólitas.....	30
2.8.1 Estrutura e classificação das zeólitas	31
2.8.2 Síntese hidrotermal de zeólitas	34
2.8.3 Cromosilicatos.....	35
3 OBJETIVOS	40
3.1 Objetivos Gerais	40
3.2 Objetivos Específicos.....	40
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
4.1 Sínteses dos cromosilicatos CrMFI.....	41
4.1.1 Etapas de preparo do catalisador CrMFI-H.....	41
4.2 Sínteses dos cromosilicatos URP1	42
4.3 Catalisadores MFI-H.....	43
4.4 Técnicas utilizadas na caracterização físico-química dos materiais: ICP-OES, XRD, XPS, FTIR, TGA, SEM-FEG, ²⁹ Si-NMR, TPD de piridina, adsorção/dessorção de N ₂	43
4.5 Conversões catalíticas do glicerol em fase gasosa.....	45
4.6 Cálculos teóricos de energia livre.....	45

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
5.1 Cromosilicatos CrMFI	47
5.1.1 Difração de raios X – XRD	47
5.1.2 Ressonância magnética nuclear de Si - ²⁹ Si-NMR	49
5.1.3 Espectrometria de infravermelho – FTIR.....	50
5.1.4 Medida de acidez – TPD de piridina.....	52
5.1.5 Análise de XPS	53
5.1.6 Análise de adsorção/dessorção de N ₂	55
5.1.7 Microscopia eletrônica de varredura - SEM.....	57
5.1.8 Análise química - ICP-OES	58
5.1.9 Análise termogravimétrica – TGA.....	58
5.1.10 Testes catalíticos.....	60
5.2 Cromosilicatos URP1	65
5.2.1 Difração de raios X – XRD	65
5.2.2 Espectrometria de infravermelho – FTIR.....	70
5.2.3 Microscopia eletrônica de varredura - SEM.....	70
5.2.4 Análise de adsorção/dessorção de N ₂	71
5.2.5 Análise termogravimétrica – TGA.....	72
5.2.6 Testes catalíticos.....	73
6 CONCLUSÕES	73
7. PERSPECTIVAS FUTURAS	74
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, houve um grande aumento do consumo das reservas de petróleo, gerado pelo rápido aumento da população e da industrialização em todo o mundo. Este fato acarretou o surgimento de problemas relacionados com a segurança energética e questões ambientais relacionadas ao aquecimento global. Além disso, pela primeira vez em muitos anos, previsões futuras que apontam para um possível esgotamento das reservas de petróleo de fácil extração começaram a ser discutidas. Este cenário incentivou a busca por substitutos para os derivados do petróleo, tão necessários para a sociedade atual, principalmente os combustíveis. Esta constante busca por combustíveis alternativos tem estimulado e intensificado o esforço da comunidade científica em criar novas tecnologias para fazer uso de biomassa barata e disponível como uma matéria-prima para a produção de energia menos poluente e o mais importante, renovável. Neste aspecto, o biodiesel tem um papel importante porque é uma forma de energia renovável e biodegradável, constituída por uma mistura de ésteres monoalquílicos com longa cadeia de ácidos graxos.¹

O processo de produção de biodiesel que está atualmente mais tecnologicamente estabelecido é o que envolve a transesterificação (ou alcoólise) de óleos vegetais. Nesta reação química entre triglicerídeos e um álcool na presença de um catalisador, o óleo é transformado em ésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel) e glicerina bruta é gerada como co-produto (a qual pode ser refinada para gerar o glicerol). Os tipos de catalisadores e processos envolvidos na produção de biodiesel e a co-geração de glicerol já foram amplamente discutidos na literatura.²⁻⁷ Com o crescimento da produção de biodiesel cresce também a produção de glicerol. Com esta grande produção o glicerol acaba inundando o mercado e por consequência apresentando um baixo custo.⁸

Com o objetivo de reduzir os futuros problemas ambientais por acumulação de glicerol e tornar a produção de biodiesel financeiramente mais rentável, a aplicação de estratégias tecnológicas que utilizam o glicerol como única fonte de carbono para obtenção de produtos de maior valor agregado vem sendo estudada como uma alternativa promissora de solução para este problema e também como forma de tornar a produção de biodiesel mais favorável financeiramente.

A disponibilidade desta molécula altamente funcionalizada atraiu atenção para a possibilidade de sua utilização como material de partida para produzir compostos químicos de maior valor agregado, com aplicação nas indústrias química, petroquímica e farmacêutica. Este cenário destaca a importância da busca por catalisadores e condições reacionais para a

transformação do glicerol nestes produtos desejados.⁹⁻¹³ Neste ponto, zeólitas surgiram como bons candidatos para catalisar seletivamente a transformação do glicerol em um determinado produto desejado devido a já descrita seletividade destes materiais como catalisadores heterogêneos.¹⁴⁻¹⁸

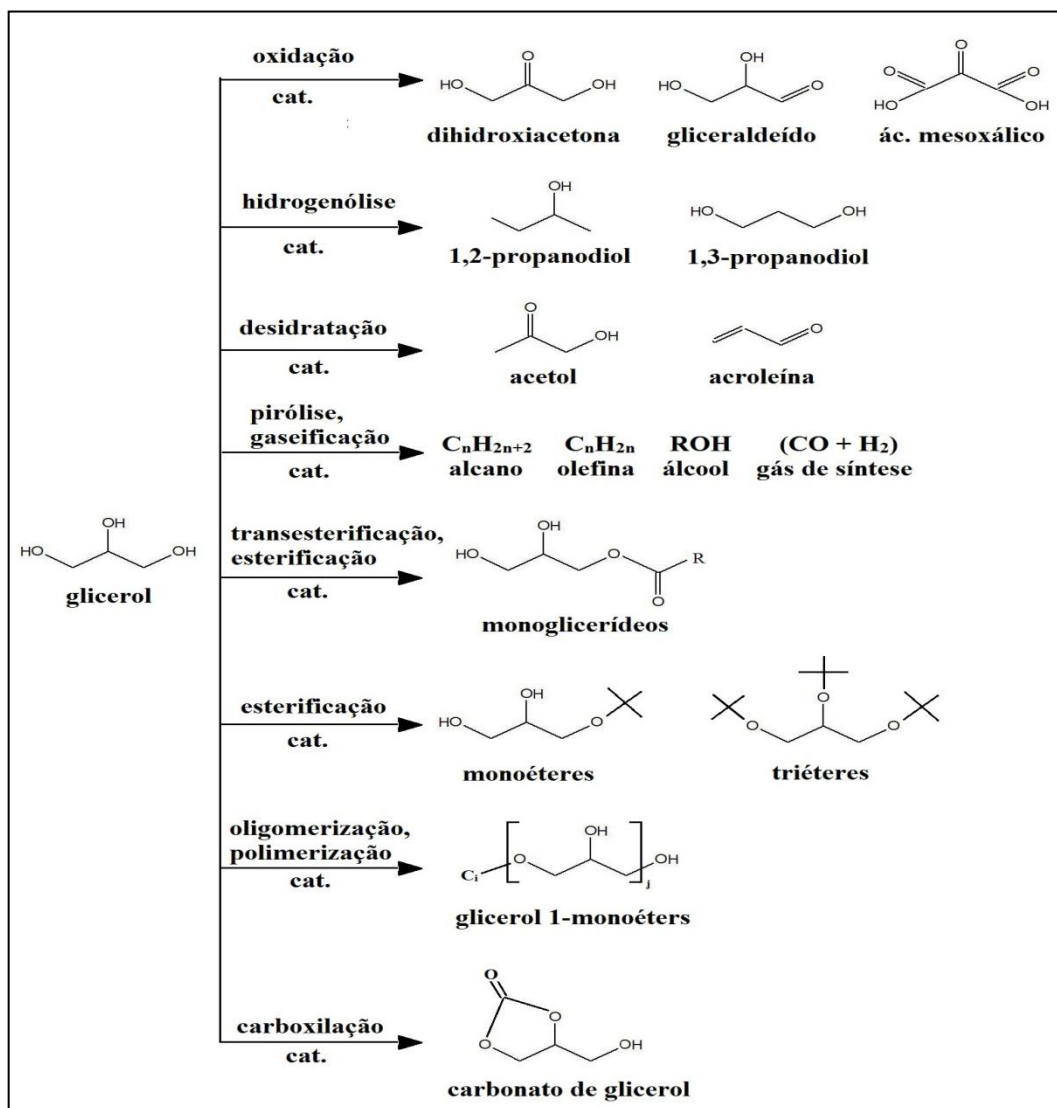
A motivação do presente trabalho foi a síntese de novos materiais e o estudo de possíveis aplicações destes materiais como catalisadores heterogêneos. Foram estudadas a síntese e caracterização de cromosilicatos cristalinos e sua aplicação como catalisador heterogêneo em reações de transformação de glicerol em produtos de maior valor agregado que podem ser utilizados prontamente ou como intermediários para produção de outros produtos por indústrias químicas. Cromosilicatos cristalinos foram obtidos por síntese hidrotermal e utilizados como catalisadores heterogêneos na transformação de glicerol em acetaldeído e acroleína em uma única etapa. As reações envolvidas foram a desidratação, oxidação e o craqueamento. A caracterização estrutural do catalisador mostrou que os átomos de cromo estão presentes em posições terminais na superfície e também incorporados na rede cristalina do material. Este fato possibilitou a criação de sítios de oxidação e sítios ácidos no catalisador.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A química do glicerol

O glicerol (1,2,3-propanotriol) pode ser utilizado na síntese de compostos químicos de alto valor econômico. Para isso, o glicerol pode ser submetido a vários processos químicos de transformação, entre eles, oxidação, hidrogenólise, desidratação, pirólise (gaseificação), transesterificação, esterificação, polimerização e carboxilação, como pode ser visto no resumo apresentado na Figura 1.¹²

Figura 1 - Possíveis reações para a conversão catalítica do glicerol em produtos de maior valor agregado.¹²



Fonte: ZHOU, C.-H.; BELTRAMINI, J. N.; FAN, Y.-X.; LU, G. Q. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. Chemical Society Reviews, v. 37, n. 3, p. 527-549, 2008.

Essas transformações geram derivados químicos do glicerol que são utilizados em larga escala nas indústrias química, de cosméticos, de fármacos e de detergentes. Dentre os derivados químicos obtidos pela oxidação do glicerol, por exemplo, está o ácido mesoxálico, que pode ser utilizado na indústria farmacêutica (produção de droga anti HIV), o ácido glicérico, que pode ser utilizado na produção de compostos de química fina e indústria farmacêutica, a 1,3-diidroxiopropano-2-ona (dihidroxiacetona) que é utilizada na indústria farmacêutica para a produção de bronzeadores e também utilizada na indústria de polímeros e o ácido hidroxipirúvico, que pode ser utilizado para a produção de aminoácidos.¹⁹

Como pode ser visto na Figura 1, há necessidade do uso de catalisadores para a transformação do glicerol. No presente trabalho, zeólitas contendo cromo foram utilizadas como catalisador. Durante o trabalho será explicado o que é uma zeólita e o tema cromosilicatos (zeólitas contendo cromo) será abordado. Porém, primeiro, serão mostrados com mais detalhes as reações de oxidação e desidratação de glicerol, incluindo uma breve revisão sobre oxidação e desidratação de alcoóis. O texto também mostrará uma breve revisão bibliográfica, citando referências atuais, sobre alguns dos processos catalíticos e catalisadores utilizados atualmente em reações de transformação de glicerol em produtos de maior valor agregado. A intenção não é fazer uma completa revisão sobre o tópico, mas sim, mostrar o estado da arte no tocante ao uso do glicerol como matéria prima para a obtenção de produtos de maior valor agregado assim como os caminhos de reação propostos nos relatos da literatura para obtenção dos principais produtos relatados.

2.2 A reação de desidratação de alcoóis

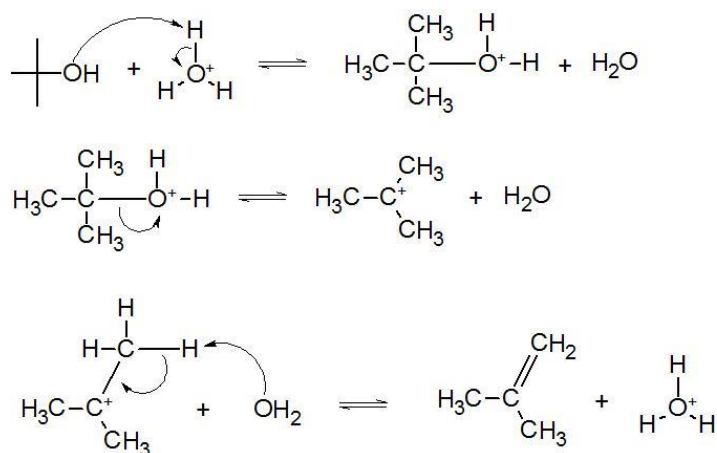
A reação de desidratação de um álcool nada mais é do que a perda de uma molécula de água com formação de um alceno e é normalmente feita com aquecimento em meio ácido. A reação é uma eliminação, sendo favorecida em elevadas temperaturas, uma vez que, estas reações possuem elevadas energias de ativação. Os ácidos mais utilizados em solução aquosa são os ácidos de Brønsted (doadores de prótons) como sulfúrico ou fosfórico enquanto que em fase gasosa são utilizados ácidos de Lewis (receptores de elétrons), e.g. alumina (Al_2O_3).^{20, 21}

A susceptibilidade de alcoóis a desidratação esta relacionada com a estrutura da molécula de álcool e conseqüentemente com o tipo de carbocátion (espécie intermediária) que será formado durante a reação, sendo que a ordem de reatividade é a seguinte: alcoóis 3^{ários} > alcoóis 2^{ários} > alcoóis 1^{ários}. A espécie intermediária é uma etapa importante para a reação, tanto que, em alguns casos, com alcoóis primários e secundários, pode ocorrer migração de

um grupo metila com conseqüente formação de um carbocátion mais estável (ordem de estabilidade de carbocátions é: 3º > 2º > 1º > Metil).^{20, 21}

O mecanismo da desidratação de alcoóis 2º e 3º é mostrado na figura 2. Trata-se de uma reação E1 que se inicia com a protonação da hidroxila do álcool (formação do íon alquioxônio), que pode ser considerada uma reação ácido-base, sendo a etapa geral da reação de alcoóis com ácidos fortes.^{20, 21}

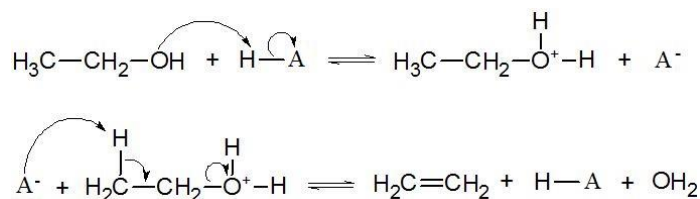
Figura 2 - Desidratação do álcool terc-butílico: um exemplo de desidratação de álcool terciário.



Ainda na Figura 2 pode-se observar que a etapa seguinte a protonação é o rompimento heterolítico da ligação carbono-oxigênio com a liberação de uma molécula de água que leva os elétrons da ligação, formando assim o carbocátion (etapa lenta, endotérmica). Por fim, o carbocátion transfere um próton para uma molécula de água formando um íon hidroxônio e o alceno resultante. A dupla ligação é formada pelo par de elétrons deixado para trás na remoção do próton do grupo metila (carbono beta).^{20; 21}

A desidratação de álcool primário não ocorre da mesma forma, como pode ser visto na Figura 3.

Figura 3 - Desidratação do etanol: um exemplo de desidratação de álcool primário.



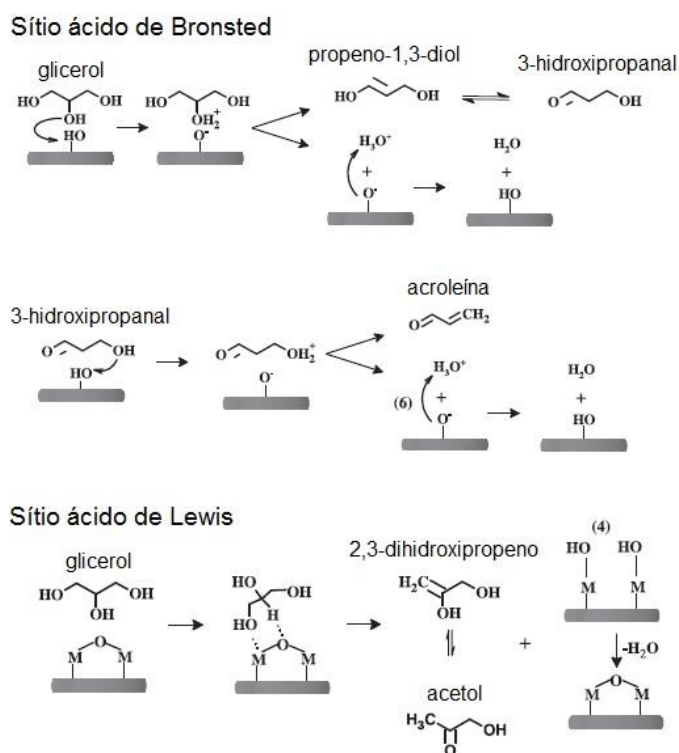
A formação do carbocátion primário demanda grande quantidade de energia, isso faz com que a desidratação ocorra por um mecanismo E2, sem a formação de um carbocátion. A

protonação da hidroxila ocorre da mesma forma como no caso de alcoóis secundários e terciários. A diferença está no fato de que a saída do grupo retirante (água) e o ataque a um próton do carbono beta ocorrem simultaneamente, com conseqüente formação do alceno e de água.^{20, 21}

2.3 Desidratações do glicerol

As reações de desidratação do glicerol são realizadas, na maioria dos casos, em condições ácidas e em temperaturas elevadas, pois se trata de reações endotérmicas. A principal molécula obtida pela desidratação do glicerol é a acroleína, esta molécula é um importante intermediário químico para a produção de ácido acrílico entre outros produtos.^{12, 13} Outros produtos deste tipo de reação são o formaldeído e acetaldeído, que são produtos obtidos do craqueamento do 3-hidroxiopropanal.^{9, 13, 17} Diferentes tipos de catalisadores sólidos ácidos já foram utilizados na desidratação do glicerol. Relatos da literatura mostram que zeólitas que possuem sítios ácidos de Brønsted e de Lewis são bons catalisadores para este tipo de reação.^{17, 22} O mecanismo da desidratação de glicerol com o uso de um catalisador sólido ácido que possui sítios ácidos de Brønsted e de Lewis pode ser visto na Figura 4.

Figura 4 - Mecanismo da desidratação do glicerol em sítios ácidos de Brønsted e de Lewis e principais produtos formados.¹⁷



Fonte: 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.

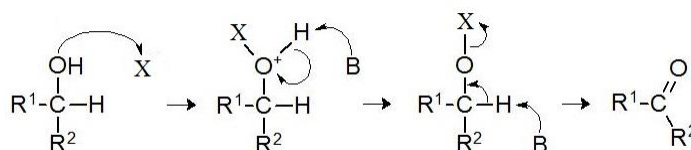
Nos sítios ácidos de Brønsted, o grupo hidroxila secundário do glicerol é prontamente protonado. Em seguida, ocorre a formação de um intermediário, o 1,3-dihidroxiopropeno e após isso ocorre um rearranjo ceto-enólico levando a formação do 3-hidroxiopropanal. Por fim, o catalisador é regenerado. O 3-hidroxiopropanal é bastante reativo e pode sofrer desidratação formando acroleína. Após a formação do 3-hidroxiopropanal ocorre a segunda desidratação por meio da protonação do grupo hidroxila remanescente produzindo assim a acroleína. Ao final o catalisador é regenerado.

A reação que ocorre nos sítios ácidos de Lewis acontece via interação de um grupo hidroxila terminal e acontece a transferência de um próton secundário para átomos de oxigênio da superfície do catalisador. Então, ocorre a formação de 2,3-di-hidroxiopropeno, e subsequente rearranjo ceto-enólico para formação de acetol e, por fim, o catalisador é regenerado.

2.4 A reação de oxidação de alcoóis

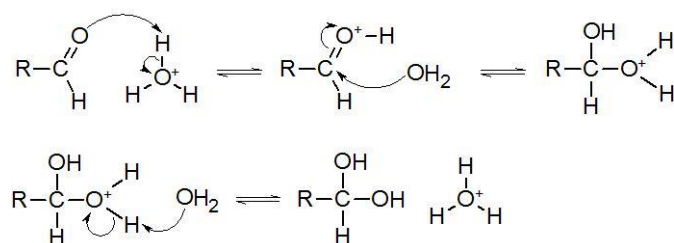
A transformação de alcoóis em compostos carbonilados por meio da reação de oxidação é considerada uma das reações mais importantes envolvendo esse grupo de compostos orgânicos. Ao serem oxidados, os alcoóis primários geram aldeídos ou ácidos carboxílicos e os alcoóis secundários geram cetonas. Normalmente, considera-se que a oxidação de alcoóis terciários não ocorre. Isso se deve a ausência de um átomo de hidrogênio ligado ao carbono da carbonila (hidrogênio alfa), essencial para a reação de oxidação, que ocorre após o rompimento da ligação C-H com conseqüente formação da ligação C=O ^{20, 21}, como ilustrado na Figura 5.

Figura 5 - Mecanismo geral de oxidação de um álcool formando aldeído ou cetona, onde, X representa um grupo de saída, B representa uma base e R₁ e R₂ são radicais, representando um átomo de hidrogênio ou um átomo de carbono ou outras espécies químicas.



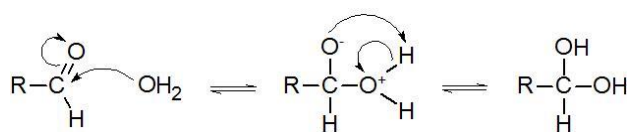
A oxidação de alcoóis primários a ácidos carboxílicos envolve uma etapa importante que é a formação de um hidrato de aldeído ou gemdiol, que é formado pela reação da molécula de aldeído com água (Figura 6). É possível interromper a oxidação de alcoóis primários no aldeído se a reação for realizada na ausência de água, de forma a impedir (ou dificultar) a formação do gemdiol. A etapa do ataque da água ao carbono da carbonila é a parte lenta. A protonação do oxigênio da carbonila torna este ataque mais favorável. Por isso, a oxidação de alcoóis a ácidos carboxílicos é realizada em meio ácido.^{20, 21}

Figura 6 - Mecanismo de formação do gemdiol em meio ácido, mostrando a protonação do oxigênio da carbonila, o que torna o carbono da carbonila mais suscetível ao ataque de um nucleófilo, neste caso representado pela água.



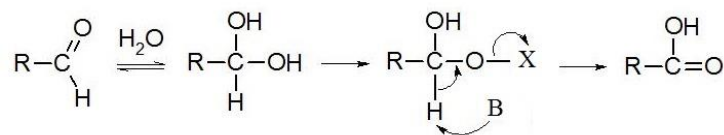
A formação do gemdiol pode ocorrer sem que antes ocorra a protonação do oxigênio da carbonila (Figura 7). Porém, será um processo dificultado em relação ao que ocorre em meio ácido.

Figura 7 - Mecanismo de formação do gemdiol em meio neutro, mostrando o ataque de um nucleófilo (representado pela água) ao carbono da carbonila.



A reação geral de formação de ácidos carboxílicos a partir de aldeídos é mostrada na Figura 8.

Figura 8 - Mecanismo geral de oxidação de um aldeído formando ácido carboxílico mostrando a etapa preliminar, e fundamental, de formação do gemdiol, onde, X representa um grupo de saída, B representa uma base e R um radical, podendo ser um átomo de hidrogênio, um átomo de carbono, ou outra espécie química.

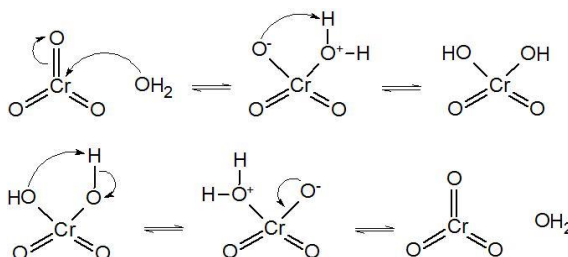


A oxidação de alcoóis com compostos de cromo é um dos mecanismos mais estudados neste tópico da química orgânica. Dentre os catalisadores de cromo utilizados para a oxidação de alcoóis a ácidos carboxílicos podemos citar o ácido crômico ou reagente de Jones e entre os catalisadores de cromo utilizados para a oxidação branda de alcoóis, somente a aldeídos e cetonas podemos citar o reagente de Collins e o reagente chamado PCC (Piridina cloro cromo).

2.4.1 Oxidação de alcoóis com cromo

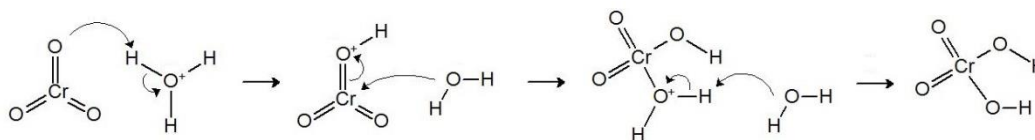
Existem diferentes maneiras de representar a participação de cromo como catalisador em uma reação química, no entanto, a espécie que atuará como catalisador da reação será sempre a mesma, o ácido crômico, que será gerado no meio reacional (Figura 9).^{20; 21}

Figura 9 - Equilíbrio entre óxido de cromo (VI) e ácido crômico em meio aquoso.



O ácido crômico é geralmente feito “in situ” (no frasco da reação) pela adição de ácido a uma fonte de cromo (e.g., dicromato ou cromato de sódio ou potássio ou trióxido de cromo)^{20; 21}. Podem ser utilizadas diferentes fontes de cromo e diferentes ácidos, porém, no final, o ácido crômico será gerado (Figura 10).^{20; 21}

Figura 10 - Mecanismo de formação do ácido crômico a partir de uma fonte de cromo (VI) em meio ácido.



O ácido crômico (também chamado de reagente de Jones) é um ácido forte e um reagente para oxidar alcoóis a cetona e ácidos carboxílicos. Por razões de segurança e conveniência é usual que esse ácido seja produzido no meio reacional ao invés de ser preparado previamente e mantido em estoque. Após a formação do ácido crômico a reação ocorre de maneira bem direta: ele converte alcoóis primários (e aldeídos) a ácidos carboxílicos e alcoóis secundários a cetonas. O álcool e o ácido crômico formam um éster cromato, por meio da adição do oxigênio do álcool ao cromo, o que torna este um bom grupo de saída que pode interagir tanto intra quanto intermolecularmente na presença de água (ou uma base) gerando o composto carbonilado correspondente, pela remoção de um próton do carbono alfa, formando uma nova ligação π C-O e quebrando a ligação O-Cr (Figuras 11 e 12). A formação do gemdiol propicia a oxidação de aldeídos a ácidos carboxílicos.^{20; 21}

Figura 11 - Um possível mecanismo para a reação de oxidação de alcoóis com cromo envolvendo a protonação do grupo oxo ligado ao cromo.

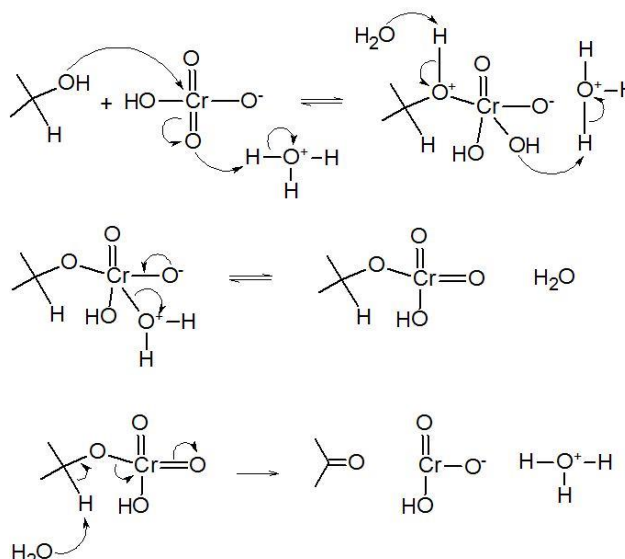
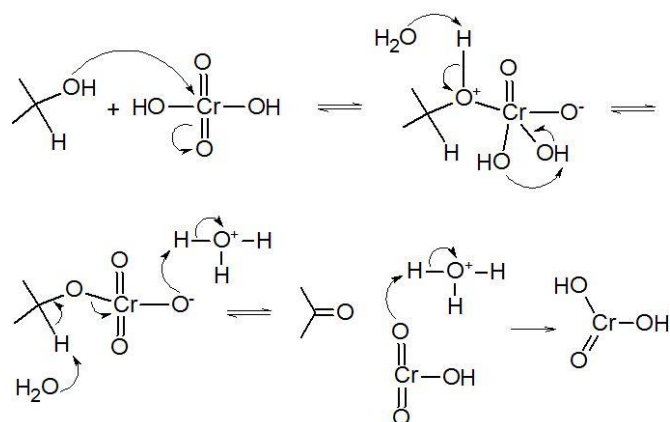


Figura 12 - Um possível mecanismo para a reação de oxidação de alcoóis com cromo sem protonação do grupo oxo ligado ao cromo.²³



Devido à elevada toxicidade do ácido crômico ele não é muito utilizado. Existem opções melhores para catalisar o mesmo tipo de reação. O reagente de Collins é um complexo de oxido de cromo (VI) com piridina em diclorometano. Ele é utilizado para oxidar alcoóis primários a aldeídos e é capaz de atuar mesmo quando a molécula possui outros grupos funcionais. Este composto pode ser usado como uma alternativa ao reagente de Jones para a oxidação de alcoóis secundários a cetonas. Além disso, ele é especialmente útil para oxidação de compostos sensíveis a ácidos. Este complexo é de difícil e perigosa preparação, uma vez que é muito higroscópico e pode se inflamar durante o preparo. Ele é tipicamente usado em um excesso de 6 vezes para poder completar a reação.²⁴ O catalisador PCC surgiu como substituto para esse reagente.

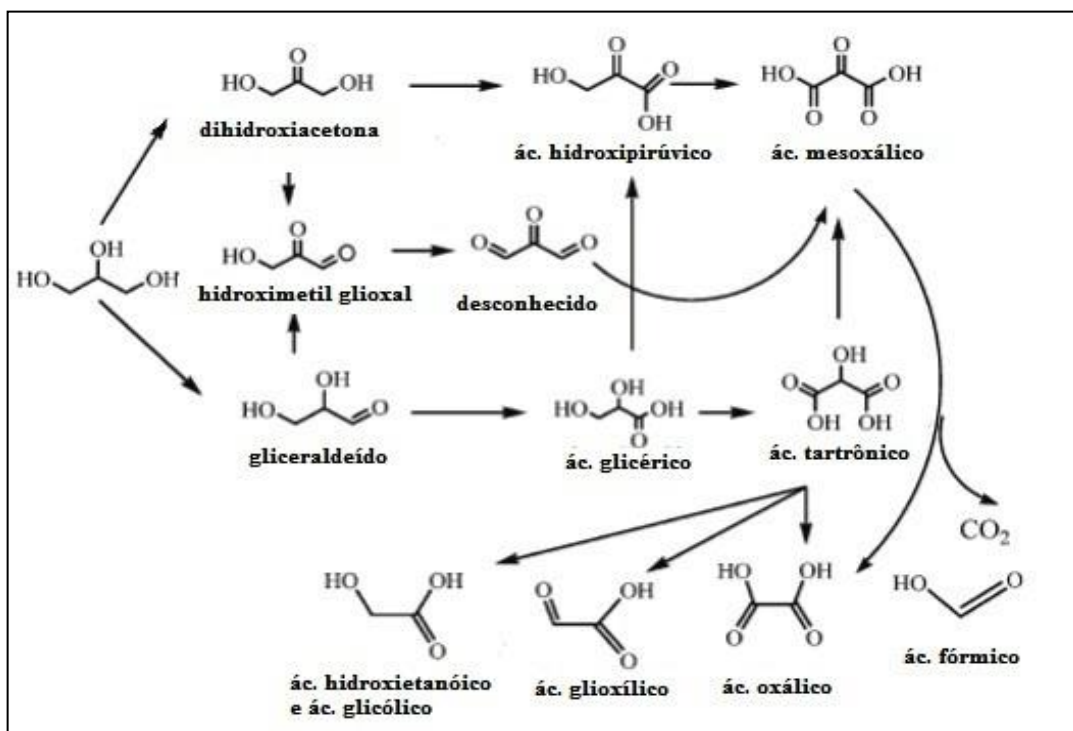
O catalisador PCC, sigla do inglês *Pyridinium Chlorochromate* ou em português cloro cromato de piridina é uma versão mais branda do ácido crômico. Um equivalente de PCC oxida alcoóis primários somente até aldeídos e alcoóis secundários a cetonas. Os subprodutos são Cr (IV) e hidrocloreto de piridina. Se água estiver presente na reação, o gemdiol pode ser formado e assim mais um equivalente de PCC pode oxidar o aldeído a ácido carboxílico.²⁵

A reação de eliminação ocorre porque se coloca um bom grupo retirante no oxigênio (i.e., o cromo), o qual será eliminado quando a ligação C-H vizinha for quebrada. O primeiro passo é o ataque do oxigênio ao cromo formando a ligação Cr-O. Um próton do grupo hidroxila (agora protonado) é transferido para um dos oxigênios do cromo, possivelmente por intermédio do sal de piridina. Um íon cloreto é então liberado para formar o éster cromato. A dupla ligação C=O é formada quando uma base remove o próton do carbono alfa. Os elétrons da ligação C-H irão formar a ligação C-O e no processo a ligação O-Cr é quebrada e Cr(VI) torna-se Cr(IV).²⁶

2.5 Oxidações do glicerol

O glicerol já é uma molécula altamente funcionalizada em comparação com os hidrocarbonetos, assim, uma alternativa vantajosa é utilizá-lo como matéria prima para a produção de derivados oxigenados de alto valor. A oxidação do glicerol segue um caminho complexo de reação no qual um grande número de produtos como dihidroxiacetona, ácido glicérico, ácido hidroxipirúvico, ácido tartrônico, ácido mesoxálico, etc., pode ser obtido (Figura 13). Esses produtos são intermediários químicos que apresentam alto valor agregado, em particular os ácidos tartrônico e mesoxálico, são agentes quelantes potencialmente valiosos que podem ser utilizados como compostos intermediários para a síntese de compostos de química fina e novos polímeros. Até o momento atual, esses produtos têm um mercado limitado por serem produzidos utilizando processos oxidativos caros e com impacto ambiental negativo ou por processos fermentativos de baixa produtividade.¹²

Figura 13 - Possíveis caminhos de reação e produtos formados na reação de oxidação do glicerol.¹²



Fonte: ZHOU, C.-H.; BELTRAMINI, J. N.; FAN, Y.-X.; LU, G. Q. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. Chemical Society Reviews, v. 37, n. 3, p. 527-549, 2008.

A estrutura multifuncional do glicerol, com três grupos hidroxila igualmente reativos, dificulta a oxidação seletiva. A molécula de glicerol pode sofrer oxidações sucessivas

originando diferentes compostos químicos à medida que se torna mais oxidada, o que dificulta uma alta seletividade na oxidação do glicerol. A oxidação de um grupo hidroxila primário gera ácido glicérico e posteriormente ácido tartrônico. A oxidação do grupo hidroxila secundário gera dihidroxiacetona e a oxidação de todos os três grupos hidroxila leva a formação de ácido mesoxálico²⁷. Portanto o grande desafio associado com as reações de oxidação catalítica é a oxidação seletiva *versus* a oxidação não seletiva. O primeiro passo importante para a industrialização deste novo processo requer o desenvolvimento de novos catalisadores heterogêneos, mais eficazes em comparação com os tradicionais catalisadores contendo metais nobres, para controlar a orientação quimioseletiva da reação de oxidação do glicerol.¹²

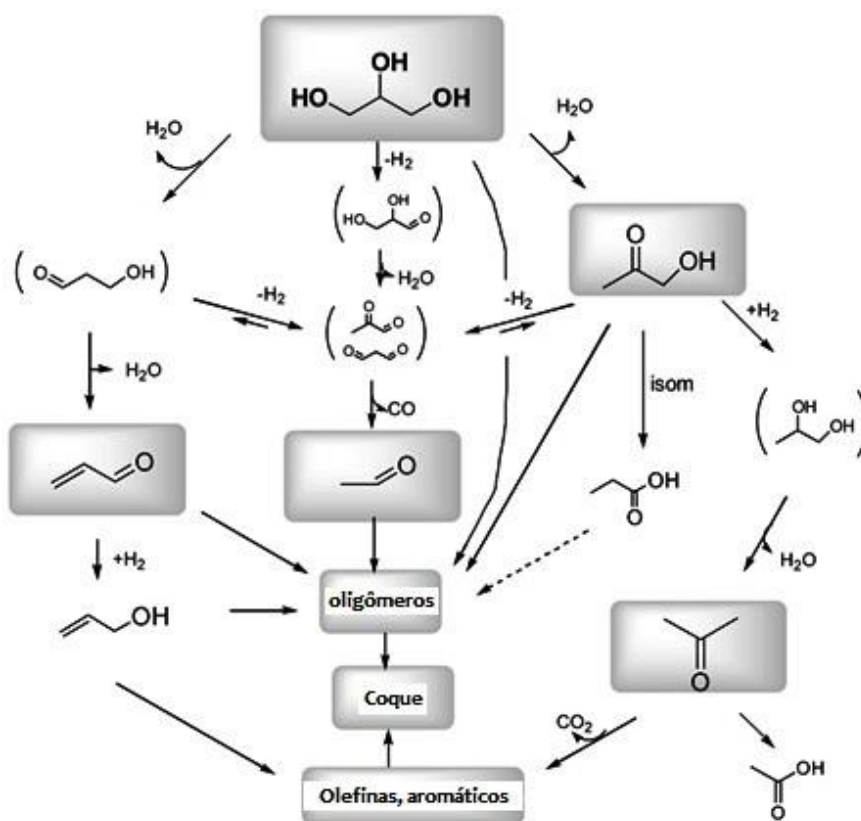
Na reação de oxidação do glicerol podem ser produzidos diversos intermediários químicos com alto valor agregado. A 1,3-di-hidróxi-acetona é utilizada na indústria farmacêutica para a produção de bronzeadores e na indústria de polímeros; o gliceraldeído é um intermediário do metabolismo dos carboidratos; e o ácido glicérico tem aplicação na indústria química e farmacêutica. Entretanto, de acordo com a literatura, os principais produtos obtidos da oxidação do glicerol ao utilizar zeólitas como catalisadores, foram ácido fórmico e formatos de glicerol. Os resultados demonstram que estes tipos de catalisadores são muito efetivos para a oxidação do glicerol, permitindo a obtenção de produtos com maior valor agregado a partir da clivagem da ligação carbono-carbono.^{28, 9, 29}

2.6 Conversões catalíticas do glicerol

Existem muitos relatos na literatura que tratam da utilização de glicerol como matéria prima para a obtenção de outros produtos com aplicação nas indústrias química e farmacêutica.^{12, 13, 18, 30-34} A seguir, serão apresentados as condições experimentais, os catalisadores utilizados, os produtos obtidos e os caminhos de reação propostos em alguns destes relatos da literatura.

No trabalho de Corma et al. (2008)¹³ acroleína e acetaldeído foram obtidos na reação de uma mistura gasosa de glicerol/água a 500°C utilizando catalisador zeolítico (mistura de zeólita ZSM-5 com argila) em reator contínuo de leito fluidizado. A acroleína e acetaldeído foram os principais produtos obtidos e entre os co-produtos da reação estão olefinas, aromáticos, hidroxiacetona (acetol), ácidos e acetona (Figura 14).

Figura 14 - Caminhos de reação propostos por Corma et al. (2008)¹³ para a transformação do glicerol.

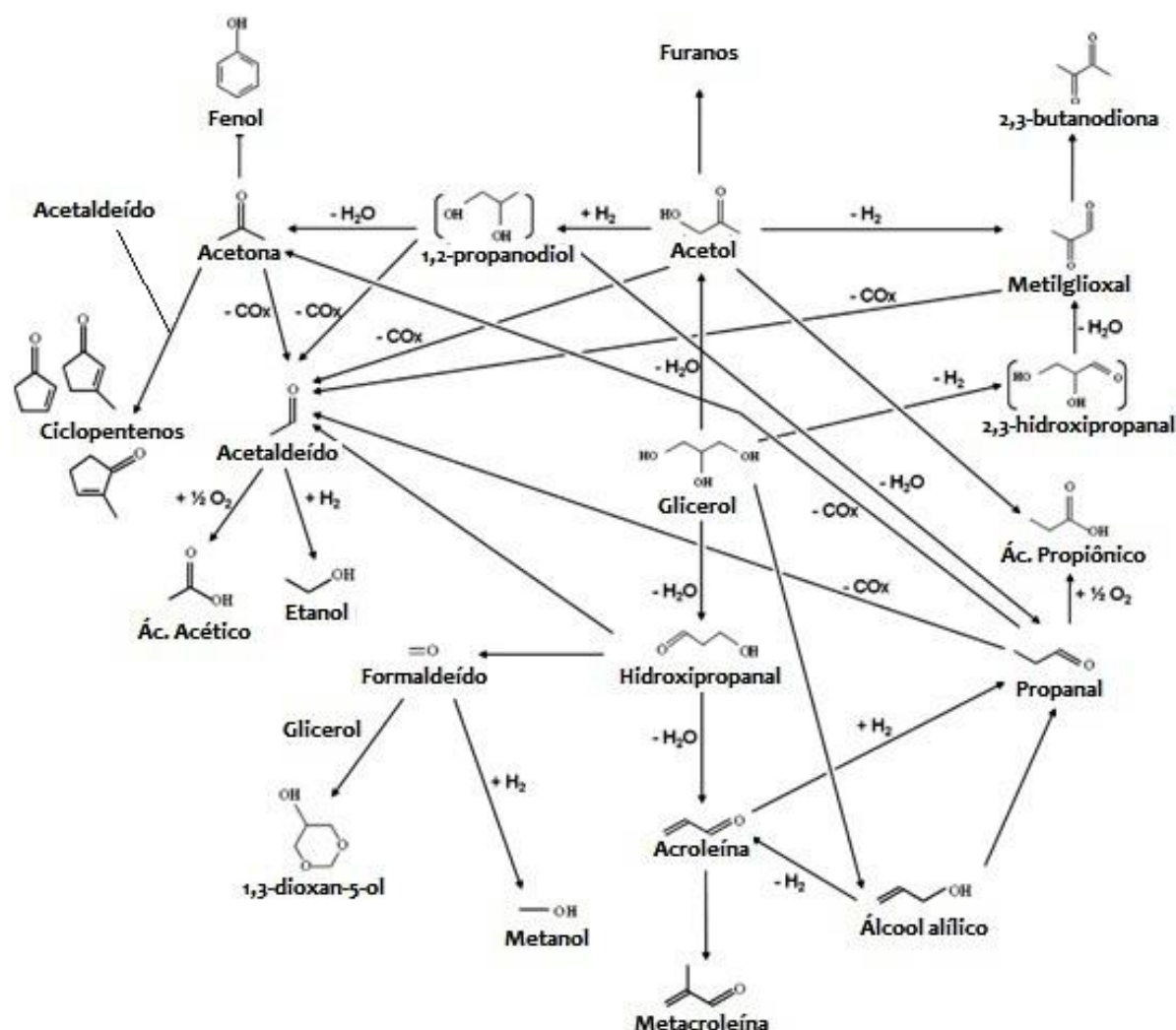


Fonte: CORMA, A.; HUBER, G. W.; SAUVANAUD, L.; O'CONNOR, P. Biomass to chemicals: Catalytic conversion of glycerol/water mixtures into acrolein, reaction network. *Journal of Catalysis*, v. 257, n. 1, p. 163-171, 2008.

As reações envolvidas na transformação do glicerol, catalisadas pelos sítios ácidos presentes no catalisador, foram a desidratação, o craqueamento, e a transferência de hidrogênio. Também foi proposto que ocorre o craqueamento do composto malondialdeído como principal rota para a formação de acetaldeído.

No trabalho de Martinuzzi et al. (2014)³¹ acroleína foi obtida na reação de transformação de misturas glicerol/água na faixa de temperatura de 270-308°C e 2,7 bar usando o catalisador industrial ácido conhecido como ZR24 (contendo zircônio) em reator isotérmico de leito fixo. As reações envolvidas na transformação do glicerol foram a desidratação e a transferência de hidrogênio. O trabalho apresenta um estudo detalhado dos caminhos de reação, mostrando vários co-produtos, como pode ser visto na Figura 15. No trabalho foi proposto que o acetaldeído pode ser formado por quebra da ligação C-C do piruvaldeído (metilglioxal), entre outras possíveis rotas.

Figura 15 - Caminhos de reação proposto por Martinuzzi et al. (2014)³¹ para a transformação do glicerol.

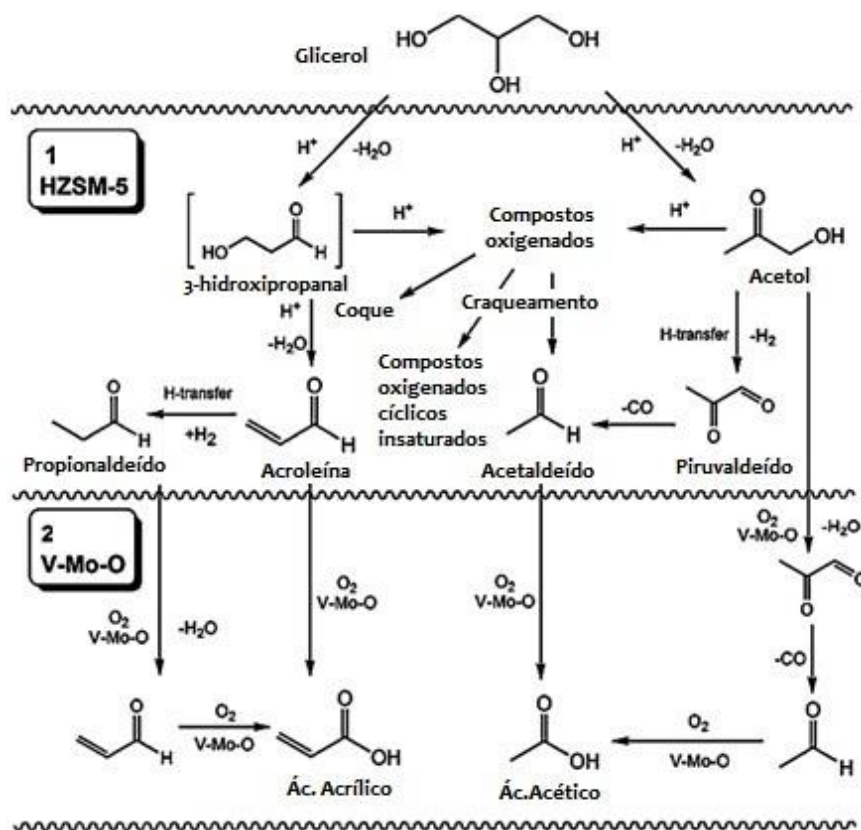


Fonte: MARTINUZZI, I.TRETJAK, S.; ZAHRAA, O.; LECLERC, J-P. Reaction mechanism for glycerol dehydration in the gas phase over a solid acid catalyst determined with on-line gas chromatography. Chemical Engineering Science, v. 116, p. 118-127, 2014.

No trabalho de Witsuthammakul e Sooknoi (2012)³³ ácido acrílico foi obtido na reação de transformação de misturas glicerol/água a 275-400°C usando leito catalítico duplo, sendo o primeiro formado por zeólitas ácidas ou na forma amoniacal (HZSM-5 ou HMordenite e NH_4^+ -Beta, respectivamente) e o segundo contendo óxidos de vanádio-molibdênio na superfície de suporte de sílica com sítios ácidos. As reações envolvidas foram desidratações, oxidações, craqueamento além de transferência de H. Os caminhos de reação são mostrados na Figura 16. Também foi proposta a formação de acetaldeído a partir de piruvaldeído ou, de forma mais genérica, pela decomposição/oxidação de produtos originados no primeiro leito catalítico. Além disso, é proposto que átomos de oxigênio da superfície do

catalisador são os responsáveis pela oxidação de aldeídos a produtos carboxílicos, seguindo o caminho de oxidação de Mars-van Krevelen³⁵, e que o catalisador é regenerado com o uso de fluxo de oxigênio no gás de arraste.

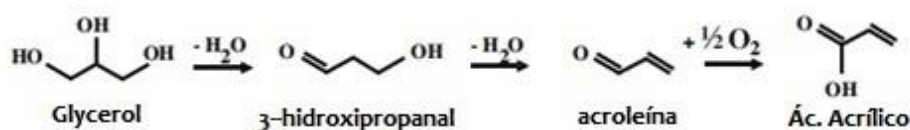
Figura 16 - Caminhos de reação para a desidratação e subsequente oxidação do glicerol a ácido acrílico.



Fonte: 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.

No trabalho de Paula et al. (2016)¹⁸ e Possato et al. (2015)³⁴ ácido acrílico foi obtido na reação de oxidesidratação de mistura glicerol/água, em uma única etapa, a 300-350°C, usando vanádio silicatos com estrutura ETS-10 preparados por síntese hidrotermal (Silva) ou V₂O₅/MFI preparado por impregnação do óxido de vanádio na superfície da zeólita (Possato). As reações reportadas foram desidratações e oxidações e o caminho reacional para obtenção do principal produto é mostrado na Figura 17. O mecanismo de oxidação proposto é o de Mars-van Krevelen, no qual aldeídos (no caso a acroleína) formados durante a reação catalítica extraem um átomo de oxigênio da rede cristalina do catalisador podendo desta forma ser oxidados a ácidos carboxílicos (no caso o ácido acrílico).³⁵

Figura 17 - Oxidesidratação do glicerol a ácido acrílico.^{18; 34}



Fonte: POSSATO, L. G.; CASSINELLIA, W. H.; GARETTO, T.; PULCINELLIA, S. H.; SANTILLIA, C. V.; MARTINS, L. One-step glycerol oxidehydration to acrylic acid on multifunctional zeolite catalysts. *Applied Catalysis a-General*, v. 492, p. 243-251, 2015.

Como pode ser visto, de acordo com relatos da literatura, a transformação do glicerol em produtos de maior valor agregado e o estudo de novos catalisadores e processos para realizar esta transformação ainda é um tópico atual e de interesse científico, tecnológico e ambiental. Também é possível observar que zeólitas são amplamente utilizadas como catalisadores para este tipo de transformação de glicerol. Além disso, nota-se que em muitos relatos, aborda-se a questão da formação de acetaldeído, e que a formação deste produto pode envolver reações de desidratação, transferência de hidrogênio e craqueamento de compostos intermediários.

2.7 Acetaldeído

A produção de acetaldeído a partir do etileno, conhecida como processo *Wacker* (nome dado devido à indústria química onde foi desenvolvido), é considerada um dos mais importantes e bem sucedidos processos químicos desenvolvidos após a segunda guerra mundial.³⁶ Devido a esta rota de produção, este importante composto químico intermediário tornou-se disponível para a indústria química, e passou a ser utilizado como intermediário na produção de outros compostos, como, ácido acético, acetona, butanol e acetato de etila.³⁷

A importância do acetaldeído pode ser vista até hoje em plantas industriais em funcionamento onde sua utilização para a produção de ácido acético ainda é a principal rota empregada.³⁶ Além disso, com o desenvolvimento da indústria química, novas possibilidades para a aplicação do acetaldeído vêm sendo descobertas. Alguns exemplos são a produção de ácido peracético, pentaeritritol, piridinas, 1,3-butanodiol e cloral (tricloroacetaldeído).³⁸ Recentemente, vários grupos de pesquisa reportaram o caráter multiuso do acetaldeído em transformações assimétricas envolvendo reação aldol, adição de Mannich ou reação de Stetter, como pode ser visto no trabalho de Kim (2013).³⁹ Estes relatos recentes da literatura apontam para a importância da utilização do acetaldeído nos dias atuais.

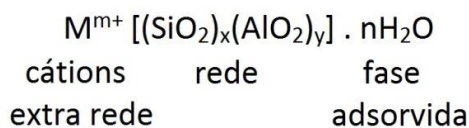
Assim sendo, estudos avançam no sentido de diversificar as rotas de produção de acetaldeído, criando alternativas para a produção a partir de etileno proveniente do petróleo. Por esta razão, a produção de acetaldeído a partir de biomassa tornou-se atrativa, como por exemplo, pela desidrogenação catalítica de etanol ou oxidação parcial do etanol ou descarbonilação do ácido láctico.³⁸ Como pode ser visto, de acordo com relatos atuais da literatura, o uso do acetaldeído em novas rotas sintéticas é um tópico de atual interesse científico e tecnológico. Assim sendo, uma nova rota (ou processo) para a produção de acetaldeído a partir de biomassa forneceria uma alternativa para a produção deste importante composto químico, em substituição ao tradicional processo Wacker.

2.8 Zeólitas

O termo zeólita (zéo e líthos) descende do grego, significando pedra que ferve. A descoberta da primeira zeólita, a stilbita, foi relatada em 1756 pelo mineralogista sueco Baron Axel Frederick Conste. No ano de 1845, foi descoberto que determinados tipos de solos retinham sais de amônia e que os silicatos hidratados de alumínio no solo eram os responsáveis por essa troca iônica. Mais tarde, em 1862, St Clair Deville relatou a primeira síntese destes minerais, cujo processo produziu a zeólita levynita por meio do aquecimento de solução de silicato de potássio e aluminato de sódio. Adiante, em 1925, Weigel e Steinholf observaram que a zeólita chabazita absorvia seletivamente moléculas orgânicas menores e recusava as maiores, este fenômeno foi denominado peneiramento molecular por McBain em 1932. Nas décadas seguintes, o interesse industrial na utilização de zeólitas sofreu grande impulso, devido ao crescente interesse de pesquisas sobre estes minerais. Com isso, em 1980 já haviam sido relatadas 40 zeólitas naturais.⁴⁰

Zeólitas constituem uma classe de aluminosilicatos cristalinos que é caracterizada por sua estrutura aberta. Elas são constituídas de tetraedros TO_4 (onde T é um átomo com coordenação tetraédrica, Si ou Al) que são unidos por átomos de oxigênios para formarem uma estrutura tridimensional contendo janelas, canais e gaiolas de dimensões moleculares. Os tetraedros TO_4 nas zeólitas são aproximadamente regulares, com os ângulos T-O-T em torno dos átomos de oxigênio no intervalo de 125° a 180° , sendo essa uma das razões da existência de tantas estruturas diferentes. A Figura 18 exemplifica a fórmula geral de uma zeólita à base de aluminosilicato.⁴¹

Figura 18 - Representação da fórmula química da zeólita.



Fonte: GHOBARKAR, H.; SCHAF, O.; GUTH, U. Zeolites - from kitchen to space. Progress in Solid State Chemistry, v. 27, n. 2-4, p. 29-73, 1999.

A relação entre o átomo T (T=Al, Si) e o átomo de oxigênio é de 1:2 e a presença dos átomos de alumínio na rede induz a uma carga líquida negativa que pode ser variada mudando a relação Si/Al. Essa carga negativa é neutralizada pela presença dos cátions metálicos ou orgânicos. Os cátions extra rede estão geralmente localizados nos canais e cavidades, podendo ser trocados pelo tratamento de troca iônica com uma solução salina em condições físico-químicas apropriadas. O terceiro componente da fórmula geral é a fase adsorvida. Esta é ilustrada como água na figura 19, porém, pode ser também um componente orgânico como, por exemplo, o benzeno. O componente aquoso ou orgânico desempenha um importante papel durante a síntese das zeólitas, tornando-se uma parte integrante da estrutura em desenvolvimento. A fase adsorvida pode ser removida da zeólita cristalina por aquecimento ou sob pressão reduzida sem destruição da estrutura zeolítica. Os três componentes da estrutura das zeólitas (esqueleto cristalino, cátions extra-rede de compensação e a fase adsorvida) são alvo de intenso interesse e desempenham um papel cujo grau de importância varia de acordo com a sua aplicação. ⁴²

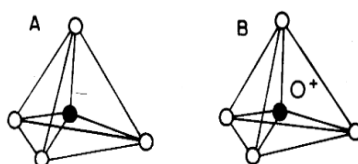
As zeólitas são materiais bastante utilizados em diversos setores industriais, principalmente na indústria química, petroquímica, indústria de química fina, tratamento de água potável, efluentes industriais e domésticos, e na agricultura moderna. A importância desses sólidos microporosos na sociedade atual tem motivado a comunidade científica a realizar grandes esforços para sintetizar os mesmos materiais contendo outros elementos químicos ao invés de Si e Al e, assim, outros materiais microporosos próximos das zeólitas têm sido sintetizados. A estrutura do esqueleto desses materiais contém uma grande variedade de combinação de elementos, como por exemplo, B e Si ⁴³, Ga e Si ⁴⁴, Cr e Si ⁴⁵, Bi e Si ⁴⁶, Al e P ⁴⁷, Si, Al e P ⁴⁸ ou outro átomo em combinação com Al e P. ⁴⁹

2.8.1 Estrutura e classificação das zeólitas

Zeólitas são minerais que se estruturam em redes cristalinas tridimensionais, com unidades primárias e secundárias de construção. Unidades primárias de construção são

compostas de tetraedros do tipo TO_4 ($T = Si, Al, B, Ge, Fe, Ps, Co$, dentre outros) unidos nos vértices por intermédio de átomos de oxigênio ⁵⁰, estas estruturas podem ser observadas na Figura 19. ⁵¹

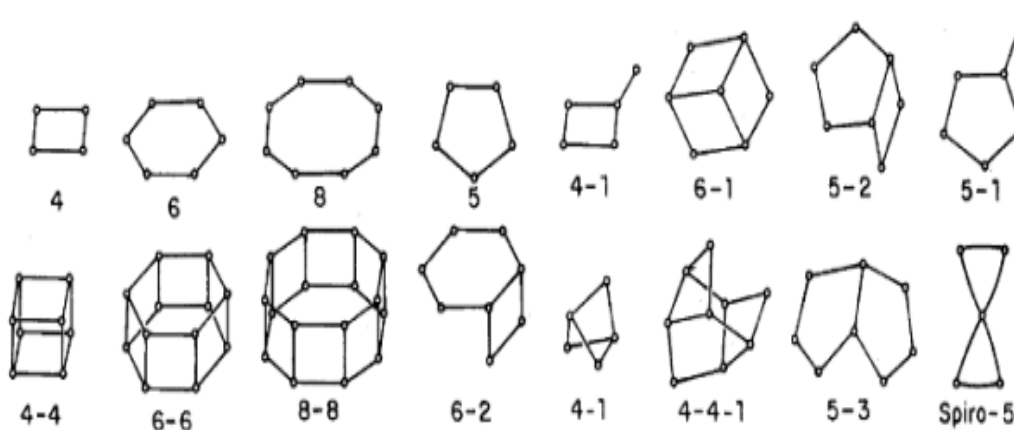
Figura 19 - Unidades primárias de construção das zeólitas, mostrando A um tetraedro constituído por um átomo de silício no centro e átomos de oxigênio nos vértices, e B um tetraedro no qual o átomo de Al substituindo o Si, ligando-se a um cátion monovalente que balanceia a diferença de carga entre o Si e o Al.



Fonte: LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modifying zeolites for use in catalysis. Química Nova, v. 24, n. 6, p. 885-892, 2001.

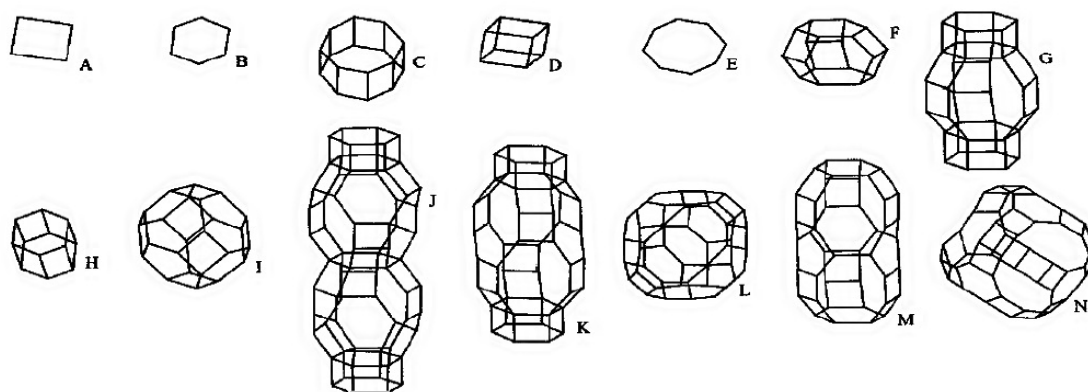
A ligação de unidades primárias origina unidades secundárias, constituídas de 4 a 16 átomos T, formando 16 unidades diferentes. Estas que, podem se unir e formar redes zeolíticas. ^{41; 52} Unidades secundárias e poliédricas de construção podem ser observadas, respectivamente, nas Figuras 20 e 21.

Figura 20 - Unidades secundárias de construção.



Fonte: GHOBARKAR, H.; SCHAF, O.; GUTH, U. Zeolites - from kitchen to space. Progress in Solid State Chemistry, v. 27, n. 2-4, p. 29-73, 1999.

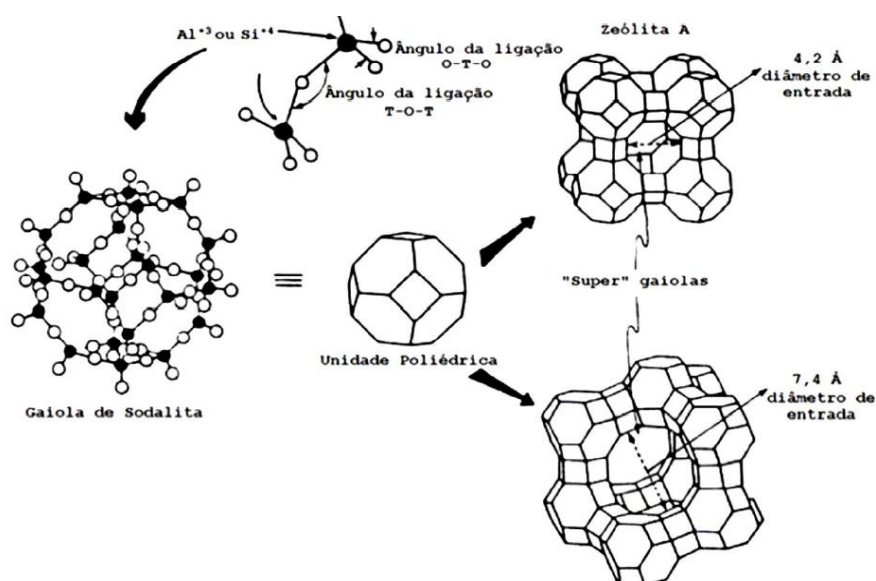
Figura 21 - Unidades poliédricas de construção: 4 anéis (A), 6 anéis (B), gaiola δ (C), gaiola 4-4 (D), 8 anéis (E), gaiola ε (F), gaiola γ (G), gaiola 6-6 (H), gaiola sodalítica (I), gaiola levina (J), gaiola chabazita (K), gaiola α (L), gaiola erionita (M), supergaiola faujasita (N).



Fonte: GHOBARKAR, H.; SCHAF, O.; GUTH, U. Zeolites - from kitchen to space. Progress in Solid State Chemistry, v. 27, n. 2-4, p. 29-73, 1999.

Entre as unidades poliédricas de construção, destaca-se a gaiola de sodalita, Figura 21-I que consiste em um octaedro formado por 4 e 6 tetraedros. Sendo muito utilizada na descrição das complexas estruturas das zeólitas A e Faujasita, isoestrutural das zeólitas sintéticas X e Y, como é demonstrado na Figura 22.

Figura 22 - Ilustração da gaiola de sodalita e formação estrutural das zeólitas sintéticas A e Y.⁵³

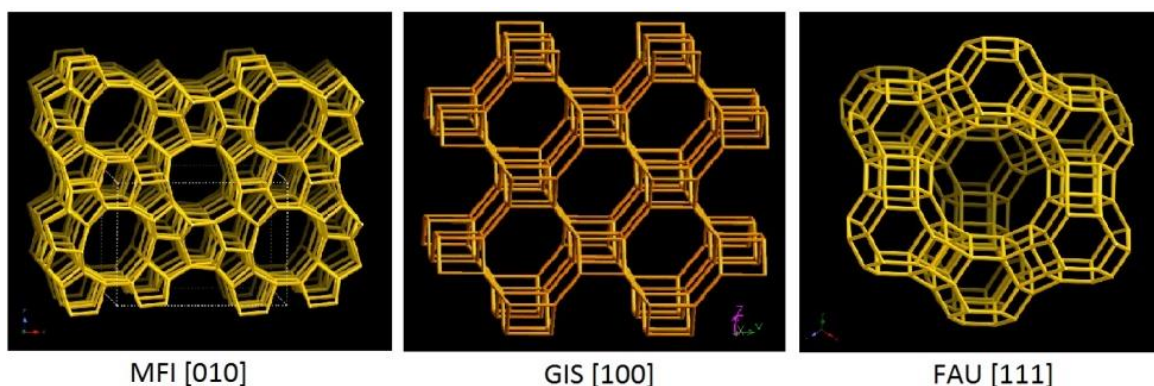


Fonte: SMART, L. E.; MOORE, E. A. Solid State Chemistry: An Introduction. 2. Londres: CRC Press, 1995.

Os canais e cavidades presentes nas zeólitas podem abrigar água, sais e íons de compensação. Desta forma, facilita-se capacidade de troca iônica e a seletividade catalítica. Além disso, a estrutura microporosa destes materiais faz com que apresentem superfície interna muito grande, quando comparado a superfície externa. Assim, quanto maior a estrutura microporosa, maior a mobilidade dos reagentes no interior da zeólita, proporcionando maior atividade catalítica.⁵³ Cabe salientar que, ao substituir átomos de Si^{+4} por Al^{+3} , ocorre a geração de densidade de carga negativa. O balanceamento de cargas é realizado por cátions trocáveis de metais alcalinos (Na^+ , K^+) ou alcalino terrosos (Mg^{2+} , Ca^{2+}). Desta forma, garante-se a estabilidade do sólido e a variabilidade de funções catalíticas.¹⁴ A classificação dos tipos de zeólitas é feita pela sociedade internacional de zeólitas. A Figura 23 mostra as estruturas cristalográficas das estruturas MFI, GIS e FAU. A zeólita Y (FAU) é uma das zeólitas mais amplamente estudadas, tanto no âmbito acadêmico como no industrial.

54

Figura 23 - Modelos moleculares tridimensionais dos tipos de estrutura das zeólitas MFI, GIS e FAU, vistas ao longo dos eixos [010], [100] e [111] respectivamente.⁵⁵



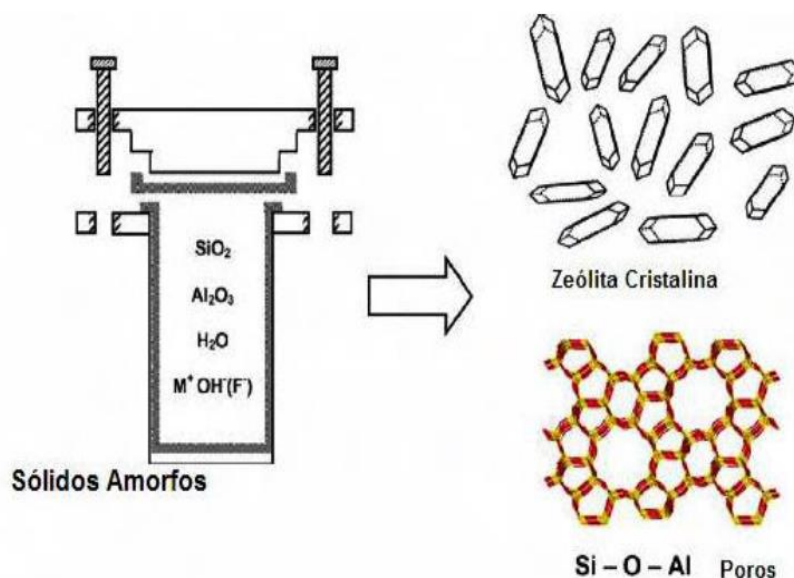
Fonte: IZA. International Zeolite Association. <http://www.iza-online.org>, Acesso em: 07/07/2017.

2.8.2 Síntese hidrotermal de zeólitas

Para a realização de sínteses hidrotérmicas de zeólitas sintéticas em suas formas mais comuns, são necessárias fontes silício (SiO_2) e fontes de alumínio (Al_2O_3), um solvente (H_2O) e um agente mineralizante. O agente mineralizador que costuma ser empregado é um metal alcalino na forma de hidróxido. Além disso, para obtenção de zeólitas com alta razão Si/Al, emprega-se moléculas orgânicas que atuam como agente direcionador de estruturas, ADE ou template. É importante também a incorporação de cátions metálicos inorgânicos, como Na^+ ou K^+ , estes que atuam na neutralização da carga estrutural. O processo de síntese descrito

pode ser observado na Figura 24. Ao realizar a síntese hidrotermética de zeólitas, é importante considerar os fatores que podem afetá-la, tais como: tipos de reagentes empregados e suas respectivas ordens de adição, velocidade de agitação do sistema (homogeneização), envelhecimento do gel, temperatura e tempo de cristalização.^{56, 57}

Figura 24 - Processo de formação de zeólitas sintéticas.⁵⁶



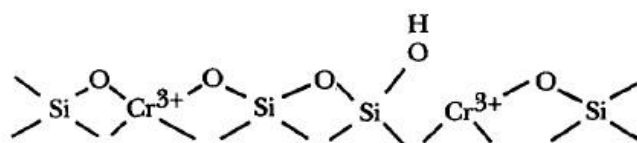
Fonte: CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: History and development from the earliest days to the present time. **Chemical Reviews**, v. 103, n. 3, p. 663-701, 2003.

2.8.3 Cromosilicatos

A substituição dos átomos de Si ou Al da rede cristalográfica de zeólitas por átomos como Ti, V, Zr, Ge, Sn, Nb, Y, Cr, Mo favorece a obtenção de materiais zeolíticos com diferentes características físico-químicas e possivelmente com novas topologias de poros, canais e cavidades. Zeólitas contendo átomos de silício com geometria e átomos de metais de transição em suas redes cristalográficas são definidos como materiais microporosos de estruturas mistas. Os primeiros trabalhos relacionados à síntese e caracterização dos materiais microporosos de estruturas mistas datam do final da década de 80 início da década de 90. Materiais microporosos estáveis, tais como zeólitas, são importantes para aplicações em catalise, adsorção, troca iônica e separação. Existe muito campo para o estudo e aplicação desses materiais zeolíticos contendo metais de transição incorporados em sua estrutura cristalina, que podem ser aplicados em áreas normalmente associadas à zeólitas.⁵⁸⁻⁶⁴

No caso específico de cromosilicatos (ou materiais contendo cromo), existem relatos na literatura sobre a síntese e caracterização de materiais contendo cromo na rede cristalina e que apresentam estruturas do tipo SBA-15¹⁵, MFI^{45, 64, 65} e BEA.⁶⁶ Nestes relatos são apresentados dados que permitem concluir que átomos de cromo podem substituir isomorficamente átomos de silício na rede cristalina das zeólitas, como mostrado na Figura 25.

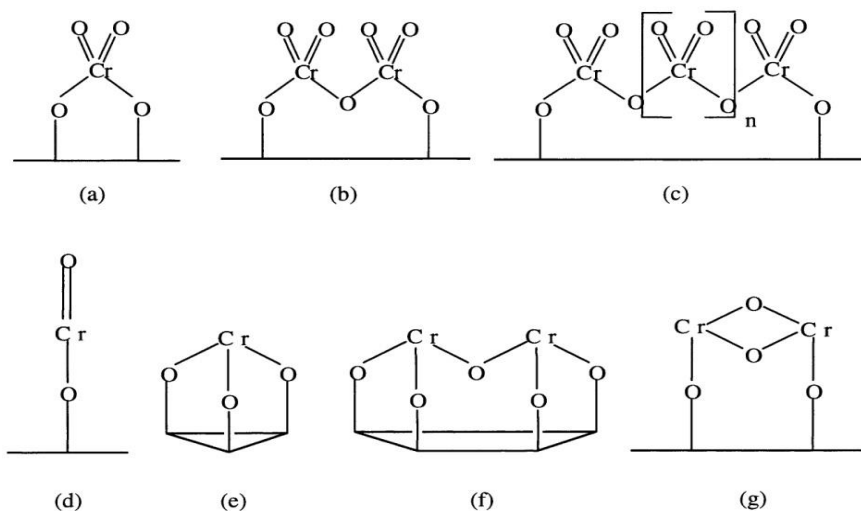
Figura 25 - Cromo na rede cristalina de zeólitas de acordo com Kuchеров et al. (1995).⁶⁵



Fonte: KUCHEROV, A. V.; SLINKIN, A. A.; BEYER, G. K.; BORBELY, G. The status of chromium in aluminum-free chromosilicate with the zsm-5 structure. **Zeolites**, v. 15, n. 5, p. 431-438, 1995.

Além disso, também abordam a questão de átomos de cromo que ficam suportados na superfície ou em defeitos de superfície. A questão dos átomos de cromo na superfície é abordada mais profundamente nos trabalhos de Handzlik, Grybos e Tielens (2013)⁶⁷, Liu e Terano (2001)⁶⁸ e Tielens et al. (2012)⁶⁶ e de acordo com estes autores, parece haver um consenso de que as principais espécies de cromo presentes em superfícies de sílica são as mostradas na Figura 26, onde (a), (d) e (e) representam espécies monoméricas e (b), (c), (f) e (g) representam espécies poliméricas.

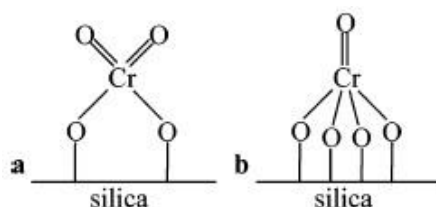
Figura 26 - Cromo na superfície de sílica de acordo com Liu e Terano (2001).⁶⁸



Fonte: LIU, B. P.; TERANO, M. Investigation of the physico-chemical state and aggregation mechanism of surface Cr species on a Phillips CrOx/SiO₂ catalyst by XPS and EPMA. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, v. 172, n. 1-2, p. 227-240, 2001.

Em uma abordagem ainda mais detalhada, Handzlik, Grybos e Tielens (2013)⁶⁷ relatam que as espécies de cromo (VI) de superfície podem existir na forma di-oxo ou mono-oxo, conforme mostrado na Figura 27, representadas por a e b respectivamente. Este trabalho concluiu que a espécie di-oxo é mais estável e que também é favorecida em condições de desidratação do material.

Figura 27 - Espécies de Cr (VI) mono-oxo (b) e di-oxo (a) em superfície de sílica de acordo com Handzlik, Grybos e Tielens (2013).⁶⁷



Fonte: HANDZLIK, J.; GRYBOS, R.; TIELENS, F. Structure of Monomeric Chromium(VI) Oxide Species Supported on Silica: Periodic and Cluster DFT Studies. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 117, n. 16, p. 8138-8149, 2013.

O desempenho catalítico de íons de cromo na estrutura da zeólita ZSM-5 é proveniente de uma sinergia de diferentes fatores: estrutural, textural e força dos sítios ácidos (relação Si/Al).¹⁶ Estas variações nas características do catalisador possibilitam sua utilização em diferentes tipos de reações catalíticas. A atividade do cromo como catalisador em vários processos esta baseada no fato de que este elemento pode assumir diferentes estados de oxidação (podendo variar de 0 a +6, sendo os estados de oxidação +3 e +6 os mais comuns⁶⁹) e ambientes químicos, os quais dependerão de parâmetros como tipo de suporte, quantidade de Cr presente no catalisador, temperatura de ativação do catalisador e o método utilizado para introdução dos íons de Cr no catalisador.⁶⁶

Na literatura patentária, podemos encontrar vários exemplos da aplicação do cromo como catalisador. Catalisadores contendo cromo foram usados em **reações de oxidação**, *e.g.*, na oxidação de álcoois⁷⁰ e oxidação de hidrocarbonetos (oxidação olefínica de isobutano)⁷¹; em reações de **beneficiamento de hidrocarbonetos**, *e.g.*, na remoção de odores e ou sabores indesejados de óleos vegetais e/ou gorduras de origem animal⁷²; em reação de **polimerização**, *e.g.*, na polimerização de etileno^{73, 74} e polimerização de hidrocarbonetos⁷⁵,

⁷⁶; em reações de **hidrocraqueamento ou craqueamento** ⁷⁷; reações de **reforma catalítica**, *e.g.*, reforma catalítica de metanol ⁷⁸; em reações de **formação de ligação carbono-carbono (alquilação/aromatização/condensação)**, *e.g.*, na metilação de tolueno para produzir xileno ⁷⁹ e reação de alquilação ^{80, 81}; em reações de **conversão catalítica de óleos** ⁸²; como **catalisador para fotólise** ⁸³; em **reações de transformação de biomassa**, *e.g.*, na transformação de pectina ⁸⁴; em **separação/adsorção de gases**, *e.g.*, material adsorvente para a eliminação de odores ⁸⁵ e separação de isobutileno de fração de hidrocarbonetos leves ⁸⁶; na **purificação de gases**, *e.g.*, na purificação de naftaleno ⁸⁷ e na redução de óxidos de nitrogênio ⁶⁹.

Tendo em vista o amplo potencial de aplicações industriais para materiais a base de cromosilicatos conforme documentado na literatura científica e patentária, o presente trabalho relata a síntese de novos catalisadores heterogêneos contendo cromo incorporado em sua estrutura cristalina e com potencial de serem aplicados nas indústrias química, petroquímica e farmacêutica.

2.8.3.1 Cromo imobilizado na oxidação de alcoóis

Reagentes a base de cromo (VI) tem sido muito utilizados em síntese orgânica. A utilidade destes reagentes na oxidação de alcoóis a compostos carbonilados é comprometida devido a sua possível toxicidade, dificuldade de preparação e potencial perigo na separação dos produtos e geração de resíduos. Além disso, apenas alguns reagentes a base de cromo (VI) foram aplicados na oxidação seletiva de alcoóis primários a aldeídos. A introdução de reagentes em suportes sólidos contornou alguns destes problemas e proporcionou uma alternativa para seu uso em síntese orgânica tendo em vista a seletividade e facilidade de manipulação. ⁸⁸

O reagente de Jones é o mais conhecido reagente de cromo (VI) para a oxidação de alcoóis secundários a cetonas, porém, ele falha na obtenção de resultados satisfatórios para a oxidação de alcoóis primários a aldeídos. O problema é que aldeídos podem reagir com água em condições ácidas (empregadas no uso do reagente de Jones) produzindo hidratos (gem-diol) os quais são oxidados a ácidos carboxílicos. Portanto, novos procedimentos experimentais para realizar a oxidação seletiva com reagentes de cromo ainda são de interesse. ⁸⁸

As Figuras 28 e 29 mostram possíveis mecanismos para a oxidação de alcoóis utilizando o cromo (VI) imobilizado na superfície de um material sólido. No meio reacional

líquido tradicional pode ser empregado o uso de ácidos para auxiliar na oxidação completa dos alcoóis até ácidos carboxílicos. Porém, se o catalisador for utilizado em meio gasoso, as condições do meio podem ser neutras. Como exemplo disso, podemos citar a constante de ionização do vapor de água a 500°C, que é da ordem de 10^{-47} .⁸⁹

Figura 28 - Um possível mecanismo de oxidação de alcoóis por cromo imobilizado na superfície de zeólitas em meio ácido.

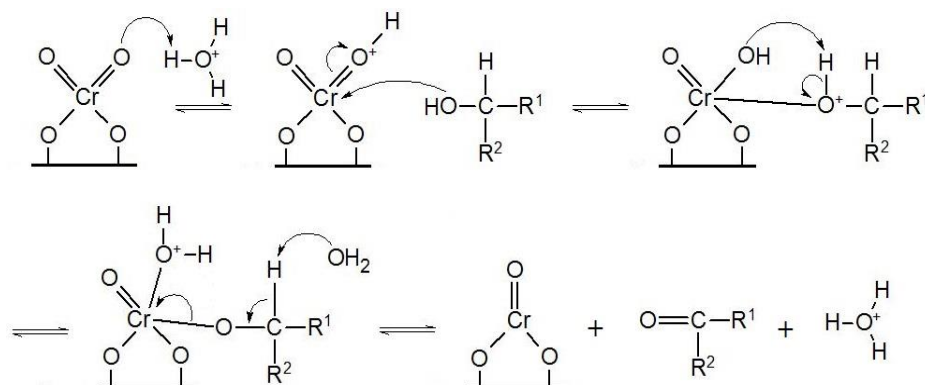
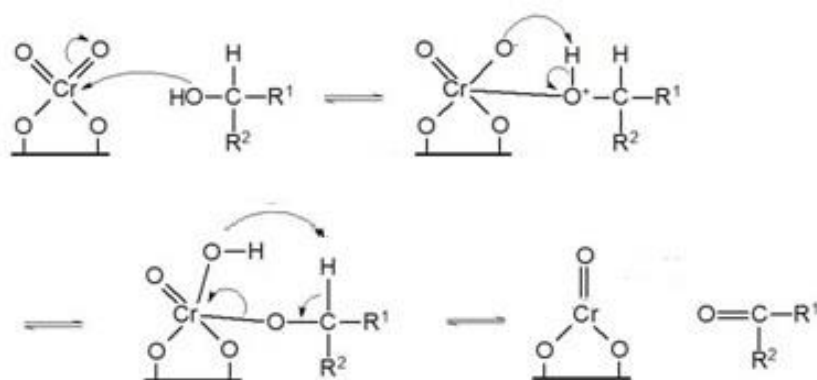


Figura 29 - Um possível mecanismo de oxidação de alcoóis por cromo imobilizado na superfície de zeólitas em meio neutro.



3 OBJETIVOS

3.1 Objetivos Gerais

O presente trabalho teve como objetivos gerais a síntese e caracterização de cromosilicatos cristalinos e a aplicação dos materiais sintetizados em reações de conversão do glicerol em produtos de maior valor econômico.

3.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos do trabalho foram:

- Síntese hidrotermal de cromosilicatos cristalinos.
- Caracterização dos materiais obtidos por Análise Termogravimétrica (TG), Análise química (ICP-OES), Difração de Raios X (XRD), Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Ressonância magnética nuclear (NMR), Análise de superfície (BET), Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x (XPS) e Medida de acidez (TPD de piridina).
- Aplicação dos materiais em reações de conversão do glicerol em fase gasosa visando à obtenção de produtos utilizados nas indústrias química, petroquímica e farmacêutica.
- Estudo dos caminhos de reação envolvidos na transformação do glicerol e mecanismo de atuação do catalisador.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Sínteses dos cromosilicatos CrMFI

O cromosilicato aqui denominado CrMFI foi sintetizado por via hidrotermal utilizando o processo de química sol-gel, seguindo procedimento adaptado da literatura.⁶³ Em uma síntese típica, foram utilizados 0,95g de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2,60g de NaOH, 60,00 g de H_2O , 10,00g de brometo de tetrapropilamonio (TPABr) e 13,00g de Ludox HS-30 (sílica coloidal). Seguindo este procedimento de síntese foram obtidos materiais zeolíticos a base de cromosilicatos com a estrutura MFI, aqui denominados CrMFI.

Primeiramente, o cloreto de cromo hexa hidratado ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Sigma) foi dissolvido em água destilada utilizando um béquer de teflon ou plástico com o auxílio de um agitador magnético. Em seguida, foi adicionado o hidróxido de sódio (NaOH) (Sigma) e a solução foi mantida em agitação por 10 minutos, tempo suficiente para a completa dissolução do NaOH. Após isso, adicionou-se o agente direcionador de estrutura, TPABr, e a solução permaneceu em agitação por mais 10 minutos. No próximo passo, adicionou-se a fonte de sílica, o Ludox HS-30 (SiO_2) (Sigma), e a solução permaneceu em agitação a temperatura ambiente durante 1 hora. Após isso, o gel foi colocado em camisa de teflon e reator autoclave que foi mantido em estufa a 165°C durante o tempo de cristalização de 7 dias. Finalizado o tratamento térmico, o material sólido obtido foi filtrado a vácuo e lavado com água destilada em abundância. O cromosilicato cristalino foi então obtido após secagem em estufa por 12h a 60°C.

4.1.1 Etapas de preparo do catalisador CrMFI-H

Os cromosilicatos cristalinos sintetizados (CrMFI) foram submetidos a alguns processos de preparação antes de serem utilizados como catalisador nas reações de conversão de glicerol em fase gasosa. Primeiro, o material foi calcinado a 500°C durante duas horas para remoção da molécula orgânica (SDA) utilizando uma rampa de aquecimento de 3,3°C/min começando em 25°C e chegando até 500°C, temperatura na qual foi mantido por duas horas. Após isso, o material foi lavado com água destilada a 100°C (100mL de água para 1g de material sólido) em balão de fundo redondo sob agitação magnética e equipado com condensador de refluxo durante 3 horas. Após a lavagem, o cromosilicato foi recuperado por filtração a vácuo. A solução aquosa resultante da lavagem foi submetida a aquecimento para evaporação da água. Desta forma foi possível obter o material sólido que foi retirado do cromosilicato durante a lavagem.

O próximo passo na preparação do material foi a troca iônica com solução 0,5M de cloreto de amônio (30mL de solução para 1g de material). O material permaneceu em agitação em garrafa de teflon a temperatura ambiente por 1 hora. Após isso foi levado a estufa a 90°C por 24 horas. Após o processo de troca iônica o material foi filtrado a vácuo, lavado com água destilada em abundância e seco em estufa a 60°C. A última etapa na preparação do catalisador foi a calcinação a 500°C por 5h (com rampa de aquecimento de 3,3°C por minuto começando em 25°C, chegando até 500°C e permanecendo nesta temperatura por 5h) para a liberação de amônia (NH₃) e geração dos sítios ácidos. O catalisador utilizado na transformação do glicerol em fase gasosa foi submetido a todos os processos de tratamento aqui descritos.

A nomenclatura utilizada para designar o cromosilicato **CrMFI** que foi submetido a cada um das etapas de preparo do catalisador foi à seguinte: material após calcinação para remoção do SDA, **CrMFI-cal**; material após lavagem com água destilada, **CrMFI-lav**; material após a troca iônica com cloreto de amônio, **CrMFI-NH₄**; material após calcinação para geração dos sítios ácidos, **CrMFI-H**.

4.2 Sínteses dos cromosilicatos URP1

O cromosilicato aqui denominado URP1 foi sintetizado por via hidrotermal utilizando o processo de química sol-gel de acordo com procedimento desenvolvido e patenteado durante o desenvolvimento do presente trabalho.⁹⁰ Em uma síntese típica foram utilizados: 0,595g de CrCl₃·6H₂O , 0,895g de NaOH , 42,7g de H₂O e 8,394g de Ludox HS-30. Seguindo este procedimento de síntese foram obtidos novos materiais zeolíticos a base de cromosilicatos, aqui denominados URP1.

Primeiramente, cloreto de cromo hexa hidratado (CrCl₃·6H₂O) (Sigma) foi dissolvido em água destilada utilizando um béquer de teflon ou plástico com o auxílio de um agitador magnético. Em seguida, foi adicionado o hidróxido de sódio (NaOH) (Sigma) e a solução foi mantida em agitação por 10 minutos, tempo suficiente para a completa dissolução do NaOH. No próximo passo, adicionou-se a fonte de sílica, o Ludox HS-30 (SiO₂) (Sigma), e a solução permaneceu em agitação a temperatura ambiente durante 1 hora. Após isso, o gel foi colocado em camisa de teflon e reator autoclave que foi mantido em estufa, a 165°C durante o tempo de cristalização, que variou dentro do intervalo de 48h a 96h. Finalizado o tratamento térmico, o material sólido obtido foi centrifugado, a temperatura ambiente, com velocidade de rotação entre 10.000 rpm a 20.000 rpm por 10 minutos em centrífuga da empresa Hitachi, modelo

CR22N. Após a centrifugação foi obtida uma mistura de dois sólidos, sendo uma fase de coloração verde escura (amorfa) e uma fase verde clara (cromosilicato cristalino). Para separação destas duas fases sólidas foi empregado um processo de suspensão utilizando água destilada como solvente, onde o cromosilicato cristalino permaneceu em suspensão e o material amorfo hidrofóbico foi separado por decantação. O cromosilicato cristalino, aqui denominado de URP1 (Unesp Rio Preto-1), foi então obtido após secagem em estufa por 12h a 60°C para evaporação da água destilada.

4.3 Catalisadores MFI-H

Estes catalisadores foram preparados a partir da zeólita MFI comercial (Zeolyst - USA) e sua forma ácida foi preparada de acordo com procedimento experimental descrito no trabalho de Possato et al. (2013).¹⁷ A amostra deste catalisador foi cedida cordialmente pelo autor do trabalho aqui citado. A amostra de MFI-H utilizada apresenta relação Si/Al = 40 e sítios ácidos preparados por impregnação de NH₄Cl seguida de calcinação da amostra. Dados de caracterização deste catalisador podem ser consultados na referência citada.

4.4 Técnicas utilizadas na caracterização físico-química dos materiais: ICP-OES, XRD, XPS, FTIR, TGA, SEM-FEG, ²⁹Si-NMR, TPD de piridina, adsorção/dessorção de N₂.

As análises de espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP-OES) foram realizadas usando Espectrômetro Ótico de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES, Radial) da marca Spectro, modelo Arcos, com digestão das amostras realizada utilizando ácido fluorídrico concentrado e aquecimento em bloco digestor (central analítica do instituto de química da USP - São Paulo).

As análises de difração de raios X foram realizadas em difratômetro Rigaku Miniflex II operando em 30KV e 15 mA, utilizando filtro de níquel e radiação CuK α (λ = 1,5418 Å) (Laboratory for Clean Energy Technology da UNESP - São José do Rio Preto). O refinamento dos parâmetros de cela unitária foi realizado utilizando o software TOPAS[®] 4.2 (Grupo de Pesquisa em Catálise da UNESP - Araraquara).

As análises de espectrometria de infravermelho foram realizadas em Espectrômetro Shimadzu IRTracer-100, as amostras foram analisadas com 32 scans com capacidade de resolução de 2 cm⁻¹ entre os comprimentos de onda de 400 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹ usando a técnica de pellet de KBr (Laboratory for Clean Energy Technology da UNESP - São José do Rio Preto).

As análises termogravimétricas foram realizadas em equipamento Perkin Elmer STA6000 com fluxo de nitrogênio de 20 mL/min e rampa de aquecimento da amostra de 10°C por minuto começando em 25°C e terminando em 950°C (central analítica do instituto de química da USP - São Paulo)

As análises de microscopia eletrônica de varredura (SEM-FEG) foram feitas usando um aparelho Schottky Field Emission Source, com corrente de 200nA e um feixe de elétrons com voltagem de aceleração entre 0,2 e 30 KV, antes das análises uma fina camada de ouro foi depositada sobre as amostras (Laboratório Nacional de Nanotecnologia LNNano - Campinas)

As análises de ressonância magnética nuclear foram realizadas com espectrômetro Bruker Avance III 400MHz, as análises de ^{29}Si -NMR foram adquiridas aplicando pulso de 90° com 4 μs , tempo de espera de 10s e 4096 scans, com 4096 pontos experimentais e espectro amplo de 32 KHz. Os deslocamentos químicos foram obtidos usando caolin como padrão em -91,1ppm (UNESP - São José do Rio Preto e Federal Institute for Materials Research and Testing BAM - Berlim)

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio foram registradas na temperatura do nitrogênio líquido utilizando o equipamento Nova 2000e da Quantachrome. As amostras foram submetidas a um pré tratamento a 150°C por 4 h sob vácuo para retirar toda umidade e espécies adsorvidas da superfície do material. Em seguida, foram caracterizadas através de isotermas de adsorção/dessorção de N_2 . Para determinação da área específica foi utilizado o método BET (Brunauer-Emmett-Teller), o volume e raio de poros foram determinados pelo método de adsorção BJH (Barret-Joyer-Halenda) (Humboldt-Universitat zu Berlin, Department of Chemistry - Berlin).

Dados de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x foram obtidos utilizando um espectrômetro UNI-SPECSUHV, equipado com linha de raios-x de Mg K- α (1253 eV) e os espectros parciais foram obtidos com “pass energy” de 10 eV. Foram obtidos espectros para a ionização 2p $_{3/2}$ do cromo utilizando como referencia a ionização do carbono C1s (285 eV). A deconvolução dos espectros foi feita utilizando-se software específico em que os ajustes são executados utilizando uma mistura das funções Lorenziana/Gaussiana com largura a meia altura (FWHM) entre 1,5eV e 2,2eV e precisão da posição dos picos de $\pm 0,1\text{eV}$ (UNESP - Araquara)

As análises de acidez foram medidas por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) da molécula de piridina. Para as medidas de FTIR, 70 mg do material foram aquecidos

a 100°C por 2 horas. Após isso, foram utilizados 30µL de piridina para quimisorção no material a 150°C por 15 minutos e o espectro de FTIR foi medido antes e depois da adsorção da molécula de piridina (Humboldt-Universitat zu Berlin, Department of Chemistry - Berlin).

4.5 Conversões catalíticas do glicerol em fase gasosa

A conversão catalítica de glicerol foi realizada na fase gasosa, utilizando 100mg de catalisador, na temperatura de 500°C e pressão atmosférica em reator de leito fixo com fluxo contínuo.¹⁰ Foi utilizada uma solução aquosa de glicerol 10% em massa, alimentada a 3,2 mL/h. Nitrogênio ou oxigênio foram utilizados como gás de arraste, com uma vazão de 30 mL/min, para garantir um fluxo homogêneo de glicerol pelo leito catalítico. Os produtos da reação foram coletados a cada 1 hora durante 3 horas de reação com o auxílio de um separador gás/liquido mantido a 1°C. Após a coleta os produtos foram analisados por cromatografia gasosa.

Os tempos de retenção foram comparados com aqueles dos produtos puros. A conversão de glicerol (X_{glicerol}) e a seletividade para os produtos (S) foram calculadas de acordo com as equações (1) e (2):

$$X_{\text{glicerol}}(\%) = \frac{n_{\text{Gl}}^{\text{Entrada}} - n_{\text{Gl}}^{\text{Saída}}}{n_{\text{Gl}}^{\text{Entrada}}} \times 100 \quad (1)$$

$$S(\%) = \frac{n_i}{n_{\text{Gl}}^{\text{Entrada}} - n_{\text{Gl}}^{\text{Saída}}} \times \frac{Z_i}{Z_{\text{Gl}}} \times 100 \quad (2)$$

onde $n_{\text{Gl}}^{\text{Entrada}}$ e $n_{\text{Gl}}^{\text{Saída}}$ representam o fluxo molar de glicerol entrando e saindo do sistema, respectivamente, em mol/min; n_i o fluxo molar dos produtos (mol/min); $Z_{\text{Gl}} = 3$ e Z_i representa o número de átomos de carbono na molécula de glicerol e nos produtos, respectivamente.¹⁷

4.6 Cálculos teóricos de energia livre

Os caminhos de reação e compostos envolvidos na transformação do glicerol foram investigados utilizando cálculos de DFT, do inglês *Density Functional Theory*, utilizando abordagem composta. A otimização geométrica foi realizada utilizando o algoritmo B3LYP⁹¹⁻⁹³ e o conjunto de dados da base 6-31(+)G(d). Cálculos de frequência harmônica foram realizados para obter as contribuições das energias livres vibracionais, rotacionais e translacionais. Os cálculos energéticos para cada composto foram realizados utilizando o algoritmo M11⁹⁴ com o conjunto de dados da base 6-311+(2df,2p) levando em consideração o ponto de energia zero para todas as espécies químicas. O algoritmo M11 foi utilizado para

aumentar a confiabilidade das energias eletrônicas, uma vez que, o algoritmo B3LYP possui menor precisão. As condições base de 1 atm e temperatura de 500°C foram utilizadas para todos os resultados de cálculos computacionais. Os cálculos foram realizados utilizando o programa GAMESS v. 1 May 2013 (R1).^{95, 96}

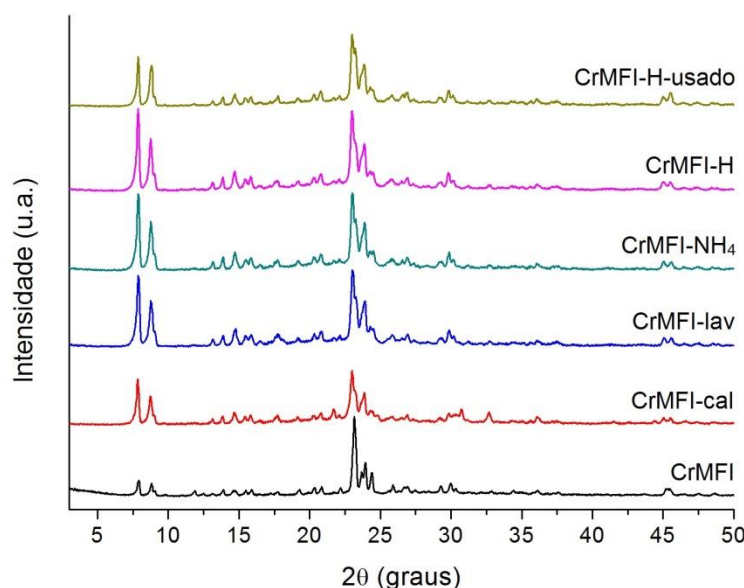
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Cromosilicatos CrMFI

5.1.1 Difração de raios X – XRD

O padrão de difração de raios X do cromosilicato CrMFI esta de acordo com o padrão da estrutura MFI, com os principais picos de difração em 2θ de 7,94, 8,86, 23,18, 23,98, e 24,44°^{97, 98}, que correspondem aos índices de Miller (101), (200), (501), (242), e (133), respectivamente (Figura 30). A comparação dos resultados de difração de raios X do material CrMFI com amostras dos materiais CrMFI-cal, CrMFI-lav, CrMFI-NH₄ e CrMFI-H, e também com o catalisador após ser utilizado na reação de conversão de glicerol em fase gasosa (CrMFI-usado), revela que não houve grande alteração na estrutura cristalina do material (Figura 30). O aumento nas intensidades das reflexões em 2θ de 7,94° (101) e 8,86° (200) após a calcinação deve-se a remoção da molécula orgânica utilizada como SDA.

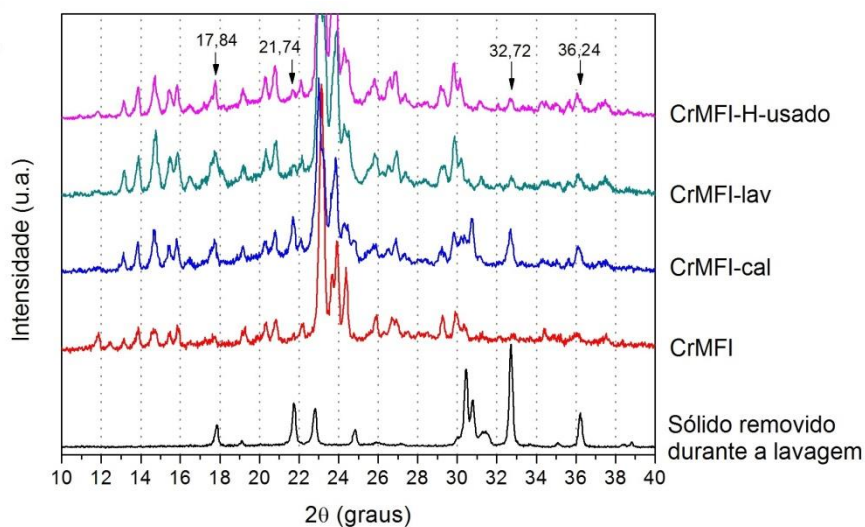
Figura 30 - Comparação das análises de difração de raios X do cromosilicato após síntese hidrotermal, CrMFI; calcinado para remoção do agente direcionador de estrutura, CrMFI-cal; submetido a processo de lavagem com água destilada a 100°C, CrMFI-lav; após processo de troca iônica com solução de NH₄Cl, CrMFI-NH₄; após calcinação para geração de sítios ácidos, CrMFI-H e após a reação de transformação de glicerol em fase gasosa, CrMFI-usado.



A partir da análise dos dados da Figura 30, observou-se o surgimento de picos no difratograma do material calcinado (CrMFI-cal) nas posições 2θ de 17,84 , 21,74 , 24,84 , 30,46 , 30,78 , 32,72 e 36,24. De acordo com a literatura, e de acordo com o difratograma do

material sólido removido durante o processo de lavagem, estes picos referem-se à formação de uma fase cristalina de óxido de cromo.^{45, 64} A Figura 31 mostra a sobreposição do difratograma deste material sólido com os difratogramas dos materiais CrMFI, CrMFI-cal, CrMFI-lav e CrMFI-H-usado.

Figura 31 - Detalhe do padrão de difração do material sólido recuperado após o processo de lavagem e de amostras do cromosilicato como sintetizado (CrMFI), calcinado (CrMFI-cal), após lavagem (CrMFI-lav) e após utilização como catalisador (CrMFI-H-usado).



A observação de picos de difração nestas mesmas posições nos difratogramas dos cromosilicatos é um indicativo da presença de óxido de cromo. Os picos de difração nas posições 2θ de 24,84°, 30,46° e 30,78° estão presentes no cromosilicato CrMFI-cal e ausentes no difratograma do cromosilicato CrMFI-lav e CrMFI-H-usado. A partir desta observação supõe-se que o processo de lavagem do cromosilicato com água destilada a 100°C foi eficiente na remoção das espécies de óxido de cromo aderidas na superfície, garantindo assim que não haverá liberação destas espécies de óxido de cromo durante a reação de transformação do glicerol em fase gasosa. Os picos de difração nas posições de 2θ iguais a 17,84°, 21,27°, 32,72° e 36,24° ainda estão presentes no difratograma do cromosilicato CrMFI-lav e CrMFI-H-usado. A permanência destes picos fornece evidência da presença de óxido de cromo no cromosilicato utilizado como catalisador e que estas espécies ainda estão presentes no cromosilicato mesmo após sua utilização no reator catalítico.

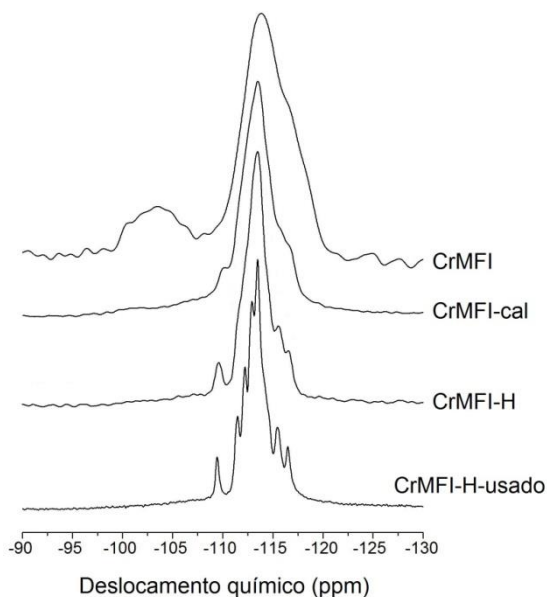
A incorporação de cromo na estrutura da zeólita durante a síntese hidrotérmica foi sondada com dados de refinamento dos parâmetros de cela unitária do material CrMFI-H, realizado utilizando o programa TOPAS[®] 4.2. Com estes dados foi possível observar uma

considerável expansão do volume da cela unitária do material CrMFI-H ($5,364 \text{ \AA}^3$) em comparação com o silicato com estrutura MFI ($5,306 \text{ \AA}^3$).⁹⁷ Essa observação é consistente com o fato de que a ligação Si-O tem comprimento de $1,62 \text{ \AA}$ ⁹⁹, enquanto a ligação Cr-O tem comprimento médio de $1,76 \text{ \AA}$.⁶⁷

5.1.2 Ressonância magnética nuclear de Si - ^{29}Si -NMR

A Figura 32 mostra a sobreposição dos espectros de ^{29}Si -NMR dos cromosilicatos CrMFI, CrMFI-cal, CrMFI-H e CrMFI-H-usado. Pode-se observar que o cromosilicato CrMFI apresenta dois sinais largos com deslocamentos químicos centrados em -102 ppm e -112 ppm , sendo o último mais intenso. Nos demais espectros o sinal com deslocamento químico em -102 ppm não é mais observado. Além disso, o sinal mais intenso em -112 ppm torna-se mais resolvido a medida em que a amostra é exposta a elevada temperatura (*e.g.*, calcinações e teste catalítico) apresentando sete sinais distintos no espectro do catalisador usado (CrMFI-H-usado).

Figura 32 - Espectros de ^{29}Si -NMR dos cromosilicatos CrMFI, CrMFI-H e CrMFI-H-usado.



De acordo com estudos realizados por Boxhoorn et al. (1984)¹⁰⁰ com zeólitas MFI (aluminosilicatos) o espectro de RMN obtido depende da presença de grupos $\equiv\text{SiOR}$ na rede cristalográfica (onde R representa H^+ , Na^+ ou TPA^+). O sinal no deslocamento químico de -102 ppm torna-se menos intenso após aquecimento da amostra (*e.g.* calcinação) devido à condensação dos grupos silanóis vizinhos de superfície ($\equiv\text{SiOH}$) com conseqüente liberação de água e formação de átomos de Si ligados a outros 4 átomos de Si (Si(4Si)). O sinal com

deslocamento químico centrado em -112 ppm pode se apresentar de forma cada vez mais definida seguindo as etapas de remoção da molécula orgânica (TPA⁺), troca iônica de Na⁺ por NH₄⁺ e posterior calcinação para geração de sítios ácidos, e, por fim, após a condensação de grupos silanóis vizinhos presentes em defeitos cristalográficos no interior da estrutura zeolítica.

Como pode ser vistos nos dados da Figura 32, as conclusões do trabalho de Boxhoorn podem ser aplicadas para as amostras de cromosilicatos. Além disso, no trabalho de Fyfe et al. (1990) ¹⁰¹ foi reportado que amostras de silicalita (MFI sem alumínio) com simetria monoclinica apresentam o sinal com deslocamento químico em -109 ppm. Porém, após a calcinação destas amostras, ocorre um rearranjo da estrutura dos átomos T-O-T levando a uma mudança para a simetria ortorrômbica e, neste caso, o sinal em -109 ppm não é mais observado. De acordo com os dados de RMN, pode-se dizer que há persistência da simetria monoclinica no cromosilicato após sua exposição a altas temperaturas. O cromosilicato mantém o sinal com deslocamento químico em -109 ppm mesmo após ser repetidamente submetido a elevadas temperaturas. Isso mostra que o cromosilicato não se comporta da mesma maneira que a amostra de silicalita quanto a mudança de simetria devido a calcinações, o que pode ser devido a incorporação de cromo na rede cristalina. ¹⁰² Esta observação esta de acordo com os dados de XRD para o cromosilicato.

5.1.3 Espectrometria de infravermelho – FTIR

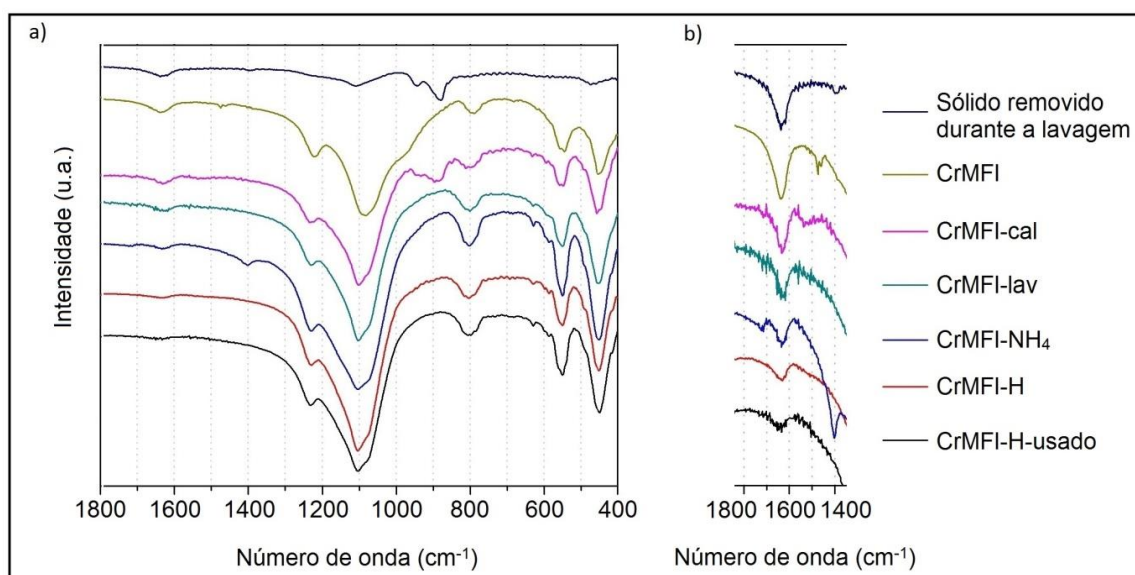
A Figura 33 mostra a sobreposição dos espectros de IR obtidos na análise das amostras de cromosilicato. O estudo de zeólitas tradicionais (silicatos e aluminosilicatos) por espectroscopia de infravermelho esta bem reportado na literatura. De acordo com estes trabalhos, as bandas de absorção nos números de onda de 450, 550, 800, 1100 e 1230 cm⁻¹ são atribuídas a sistemas de anéis de cinco membros e a produtos do tipo pentasil (família de estrutura de silicatos compostos pelo arranjo pentagonal tridimensional regular de átomos), típicos dos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações T-O-T da zeólita MFI. ^{103; 104}

No caso de estudos relacionados a cromosilicatos, de acordo com o trabalho de Handzlik, Grybos e Tielens (2013) ⁶⁷ a banda em 800 cm⁻¹ pode ser atribuída ao estiramento simétrico da ligação Cr-O-Si (T-O-T da estrutura) e a banda em 1100 cm⁻¹ pode sofrer influência do estiramento anti-simétrico das ligações O=Cr=O de espécies de cromo na superfície. Além disso, no trabalho de Khatamian, Oskoui e Darbandi (2013) ⁴⁵ esta banda em 1100 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento assimétrico das ligações Cr-O-Si da estrutura. As bandas

de absorção na região de 900 a 945 cm^{-1} são atribuídas a espécies de óxido de cromo.⁴⁵ Estas bandas são atribuídas ao estiramento da ligação Cr=O de Cr(VI).¹⁰⁵ Handzlik e colaboradores⁶⁷ atribuem esta banda ao estiramento simétrico da ligação O=Cr=O.

Uma banda em 1470 cm^{-1} pode ser observada nos espectros dos materiais CrMFI e CrMFI-cal. Ela é atribuída as vibrações das ligações Cr-O-Cr.¹⁰⁶ A banda presente em 970 cm^{-1} no espectro do material CrMFI é devida a presença da molécula orgânica utilizada como agente direcionador de estrutura (TPABr).⁴⁵ Também se pode observar que após a troca iônica com cloreto de amônio surge uma banda em 1400 cm^{-1} no material CrMFI-NH₄ referente ao íon amônio (NH₄⁺) compensando a carga negativa da rede cristalina.¹⁰⁷ Por fim, observa-se também uma banda de absorção em 1630 cm^{-1} corresponde à vibração de moléculas de H₂O.^{103; 104}

Figura 33 - Sobreposição dos espectros das amostras de cromosilicatos: a) região das principais vibrações das ligações T-O-T presentes em materiais zeolíticos; b) detalhe das vibrações referentes a presença de íon NH₄⁺ (1400 cm^{-1}), ligações Cr-O-Cr (1470 cm^{-1}) e H-O-H (1630 cm^{-1}).



A partir da análise dos dados de espectroscopia de infravermelho pode-se observar que a estrutura do cromosilicato não sofre alterações severas durante as etapas de preparação do catalisador, o que é evidenciado pela manutenção das bandas em 450, 550, 800 e 1230 cm^{-1} . As bandas na região de 900 a 950 cm^{-1} que estão presentes no cromosilicato CrMFI-cal não são mais observadas no cromosilicato CrMFI-lav, demonstrando que o processo de lavagem de fato removeu espécies de óxido de cromo fracamente adsorvidas na superfície do

catalisador. A observação dessas mesmas bandas no espectro do material sólido que foi removido durante a lavagem corrobora com esta hipótese.

A banda em 1470 cm^{-1} , referente a ligação Cr-O-Cr, pode ser observada no material CrMFI e um pouco deslocada no material CrMFI-cal, não estando presente nos espectros dos demais cromosilicatos. Esta ligação está presente apenas em espécies poliméricas de cromo. Portanto, o desaparecimento desta banda é um bom indicativo de que estas espécies foram removidas durante a lavagem.

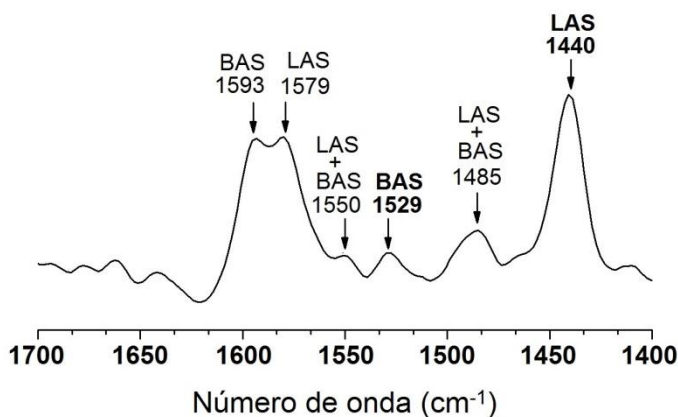
A banda em 970 cm^{-1} , relacionada com a presença do SDA no cromosilicato CrMFI, não é mais observada após a calcinação a 500°C devido a decomposição e eliminação desta molécula. Também é possível observar uma mudança na forma da banda intensa em 1100 cm^{-1} ao comparar o espectro do material CrMFI com os espectros dos demais cromosilicatos. De acordo com Flanigen, Khatami e Szymanski (1974) as amostras de zeólitas desidratadas podem apresentar um deslocamento na frequência desta banda (aumento de $10\text{-}20\text{ cm}^{-1}$) e mudança no formato. Além disso, no CrMFI podem estar presentes espécies de Cr(III) na superfície, as quais após a calcinação podem ser oxidadas formando espécies de Cr(VI) o que pode ser responsável por uma alteração nos modos vibracionais das ligações químicas envolvidas.

Após a troca iônica com cloreto de amônio observa-se uma banda em 1400 cm^{-1} devido a vibrações da ligação N-H do íon NH_4^+ compensando a carga negativa da rede cristalina [108]. Esta observação aponta para a possibilidade de geração de sítios ácidos de Brønsted o que só é possível se houver cromo na rede cristalina.

5.1.4 Medida de acidez – TPD de piridina

Com a análise de dessorção térmica programada de piridina seguida por FTIR foi possível examinar a presença ou ausência de sítios ácidos de Lewis (LAS) e Brønsted (BAS) no catalisador CrMFI-H. Usando a molécula de piridina como sonda foi possível observar bandas relativas a ambos os tipos de sítios ácidos (Figura 34) de acordo com dados da literatura.^{109; 110}

Figura 34 - Espectro de FTIR da análise de dessorção térmica programada de piridina realizada com o cromosilicato em sua forma ácida (CrMFI-H).



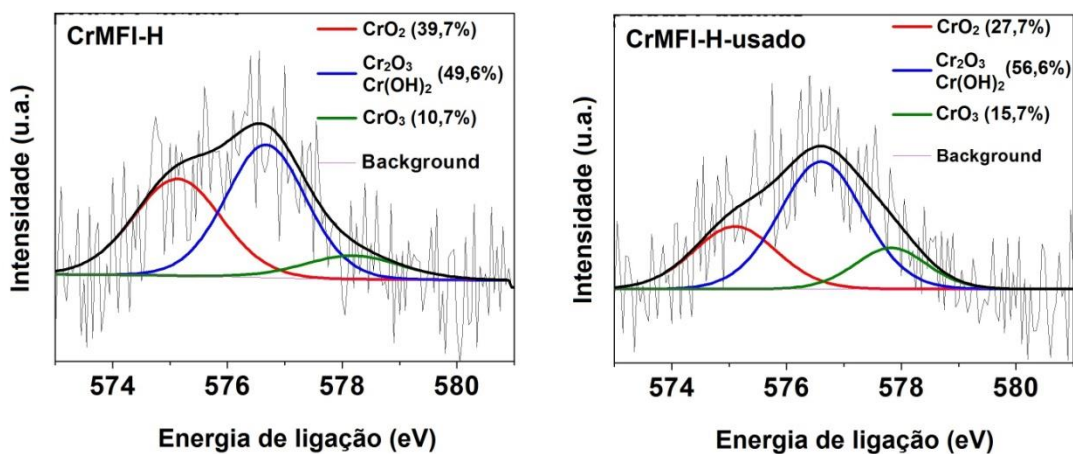
O fator de extinção molar de Emeis pode ser utilizado para o cálculo da razão molar entre BAS e LAS.^{111, 112} A razão molar BAS/LAS para o CrMFI-H foi de 0,21 indicando que aproximadamente 20% dos sítios ácidos presentes no catalisador são sítios de Brønsted e 80% são sítios de Lewis. Este cálculo é realizado levando em consideração as bandas em 1440 cm⁻¹ para LAS e em 1529 cm⁻¹ para BAS.

O fato de que a amostra possui sítios ácidos de Brønsted corrobora com a existência de átomos de cromo incorporados na estrutura cristalina do material. Uma vez que a formação destes sítios ácidos só é possível pela compensação de carga negativa da rede. Como não foi utilizado alumínio na síntese dos cromosilicatos, o único candidato para estar presente substituindo isomorficamente átomos de silício na estrutura cristalina é o cromo.⁶⁴

5.1.5 Análise de XPS

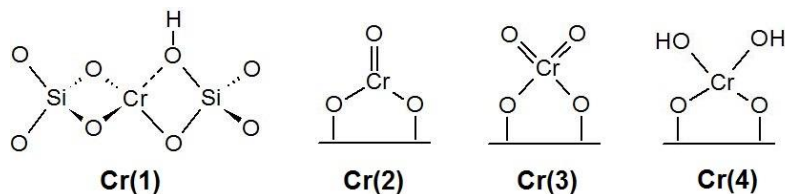
Análises de XPS dos cromosilicatos CrMFI-H e CrMFI-H-usado revelaram a presença de energias de ligação do nível Cr 2p_{3/2} relacionadas com os compostos CrO₂, Cr₂O₃, Cr(OH)₂ e CrO₃ (Figura 35).

Figura 35 - Análise de XPS do catalisador antes (CrMFI-H) e após seu uso na reação de transformação do glicerol (CrMFI-H-usado).



De acordo com a literatura e baseado nos dados obtidos com as análises de FTIR e adsorção de piridina (medida de acidez), as espécies de cromo que podem de fato estar presentes no cromosilicato e que se relacionam com os compostos associados aos valores de energia de ligação observados na análise de XPS são mostradas na Figura 36.

Figura 36 - Espécies de cromo presentes no cromosilicato.



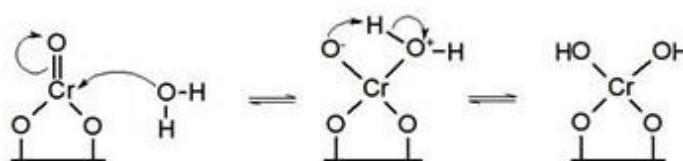
As espécies Cr(1), Cr(2) e Cr(3) são responsáveis pela geração de sítios catalíticos redox, de Lewis e de Brønsted.^{65-68, 113} A presença de cromo tetraédrico com estrutura do tipo Cr(1) (576,8 eV) é a responsável pela geração de acidez de Brønsted. A presença destas espécies foi confirmada com a análise de adsorção de piridina nos cromosilicatos, a qual mostra a presença de sítios ácidos de Brønsted (BAS, na Figura 35). Esta mesma configuração pode também ser responsável pela acidez de Lewis, desde que não haja um grupo silanol vizinho ao cromo. Desta forma, seria formada uma estrutura Cr-O-Si com uma densidade de cargas negativa sobre o oxigênio e uma densidade de cargas positivas sobre o cromo.

As estruturas Cr(2) (575 eV) e Cr(3) (578 eV) também podem ser consideradas sítios de Lewis, uma vez que o átomo de cromo destas estruturas pode atuar como um aceptor de elétrons. Porém, uma observação mais importante em relação a estas estruturas é o fato de que elas podem atuar como sítios redox do catalisador (agente oxidante). Esta hipótese é

suportada pelo fato de que existe uma variação na porcentagem das espécies Cr(2) e Cr(3) antes e após o uso do catalisador na conversão catalítica do glicerol, indicando a ocorrência de um processo redox. Como já descrito na literatura ⁸⁸ a espécie Cr(3) pode oxidar uma molécula de álcool a seu aldeído correspondente sendo reduzida para a espécie Cr(2), atuando como um reagente de Jones imobilizado.

Por fim, a espécie Cr(4) pode ser formada pela interação da espécie Cr(2) com moléculas de água, como proposto na Figura 37.

Figura 37 - Possível mecanismo para a formação de espécies de cromo no catalisador relacionadas com a energia de ligação do composto Cr(OH)₂.



A medida de acidez por adsorção da molécula de piridina possibilitou o cálculo da porcentagem de sítios de Brønsted na amostra (20%). Na análise de XPS a porcentagem da espécie Cr(1) que representa os sítios de Brønsted foi de 49,6%, o que representa uma considerável diferença. Porém, a espécie Cr(4) também contribui com a banda centrada em 576,8 eV, não sendo possível afirmar qual seria a porcentagem referente a Cr(1) ou Cr(4). Além disso, a análise de XPS se restringe a apenas alguns nanômetros (10 nm) de profundidade refletindo desta forma a composição da superfície do catalisador.

Também pode ser observado um aumento na porcentagem de Cr(3) após o teste catalítico. Esta espécie pode ser regenerada a partir de Cr(2) por meio de um processo de reoxidação/hidrólise envolvendo água, de acordo com relatos da literatura no trabalho de Gierada et al. (2016) ¹¹⁴ e outros autores. ¹¹⁵⁻¹¹⁷

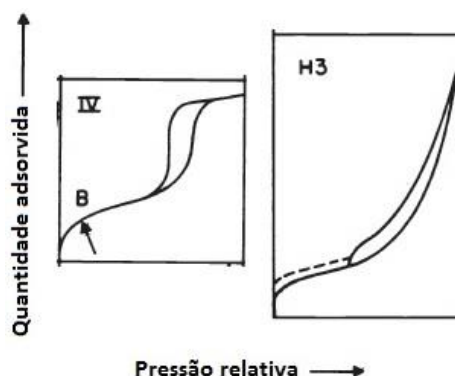
5.1.6 Análise de adsorção/dessorção de N₂

A isoterma obtida a partir desta medida de adsorção fornece informações a respeito da área superficial, volume de poros, e distribuição do tamanho de poros (pore size distribution-PSD). O clássico modelo de tamanho de poros desenvolvido por Barret, Joyner e Halenda (BJH) em 1951 é o mais amplamente utilizado para cálculos de PSD na faixa de mesoporos e parte dos macroporos. ¹¹⁸

A forma das isotermas e os “loops” de histerese podem apresentar uma variedade de formatos e as formas das curvas podem ser relacionadas a estruturas de poros específicas. O

trabalho publicado por Sing et al. (1985) ¹¹⁹ traz os diferentes tipos de isotermas assim como os diferentes tipos de histerese. A Figura 38 mostra uma isoterma do tipo IV e uma histerese do tipo H3 de acordo com essa classificação geral.

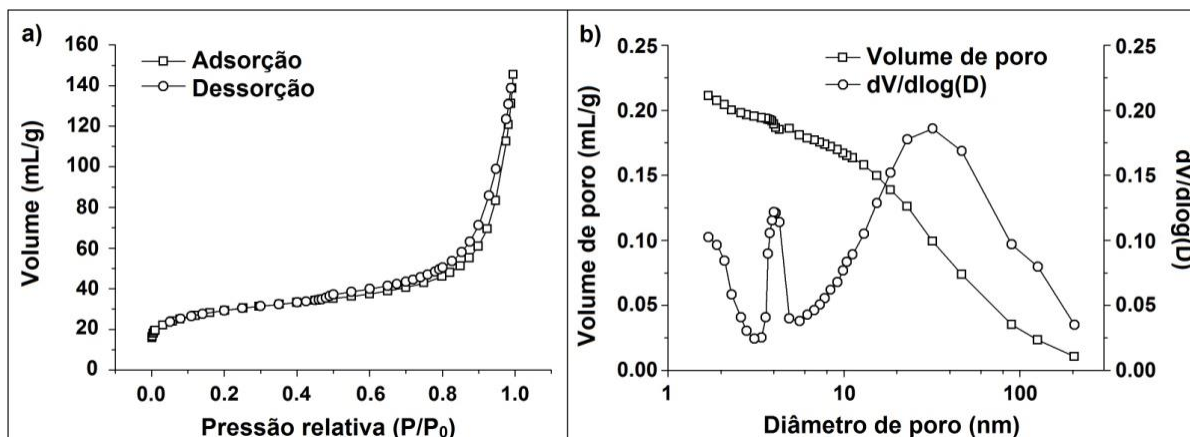
Figura 38 - Formas características das isotermas de adsorção/dessorção de gases mostrando uma isoterma do tipo IV e um “loop” de histerese do tipo H3, classificado de acordo com dados reportados na literatura. ¹¹⁹



A isoterma do tipo IV tem como características o seu “loop” de histerese, o qual está associado a condensação capilar que ocorre em mesoporos, e ao limite máximo de adsorção ocorrendo em uma faixa de valores elevados de pressão relativa (P/P_0). A parte inicial deste tipo de isoterma é atribuída a adsorção em mono e multi-camada. O “loop” do tipo H3, que não exibe limite superior de adsorção em elevados valores de P/P_0 é observado quando o material apresenta agregados de partículas em forma de placa que formam poros em forma de fenda. ¹¹⁹

As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 do cromosilicato CrMFI-H, mostradas na Figura 39a, se enquadram na isoterma do tipo IV. Pode-se observar histerese no intervalo de valores de $P/P_0 = 0,42$ até ~ 1 indicando estrutura de mesoporos.

Figura 39 - (a) Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ no cromosilicato CrMFI-H e (b) curva de distribuição de tamanho de poros do material CrMFI-H.

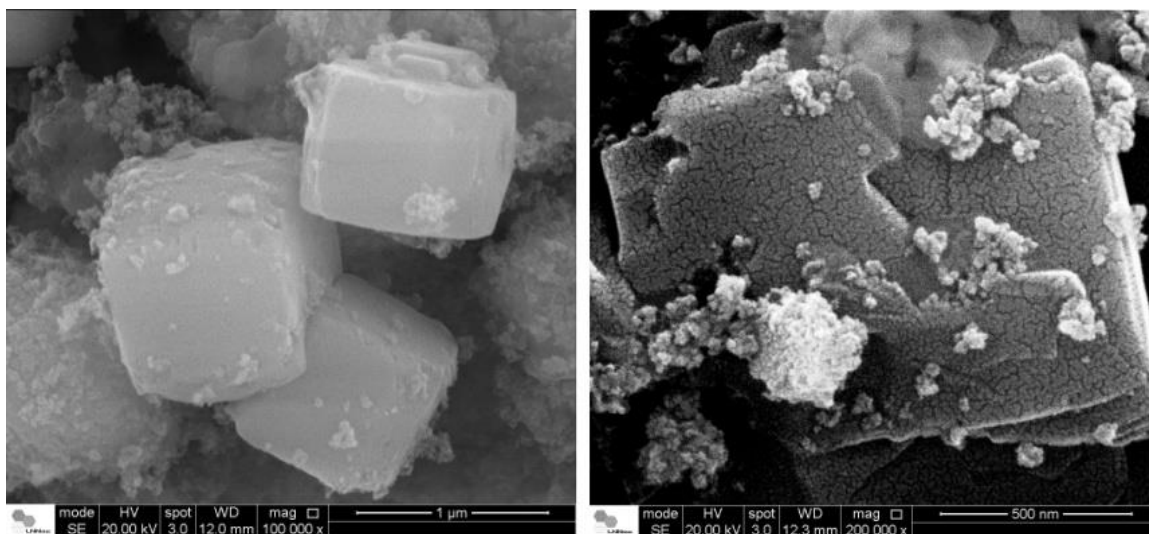


A distribuição de tamanho de mesoporos observada da análise BJH dos dados da isoterma de adsorção de N₂ é mostrada na Figura 39b. Os mesoporos apresentam ampla distribuição de tamanho, sendo que o volume total de poros (0,22 mL/g) deve-se principalmente a poros com aproximadamente 30 nm de diâmetro.¹²⁰

5.1.7 Microscopia eletrônica de varredura - SEM

A morfologia do cromosilicato é mostrada na Figura 40. A amostra apresenta morfologia cúbica^{121; 122} e uma distribuição uniforme de tamanho com intercrescimento e agregação de cristais. Pode-se observar também a presença de fragmentos dispersos que podem ser oriundos do cisalhamento de cristais maiores.

Figura 40 - Microscopia eletrônica de varredura do CrMFI-H.



A imagem com escala de 500 nm mostra em detalhe a formação de pequenos sulcos, estruturas semelhantes a rachaduras, na superfície do cromosilicato, um indicativo da presença de mesoporos intracristalinos confirmada pela análise de adsorção/dessorção de N₂.

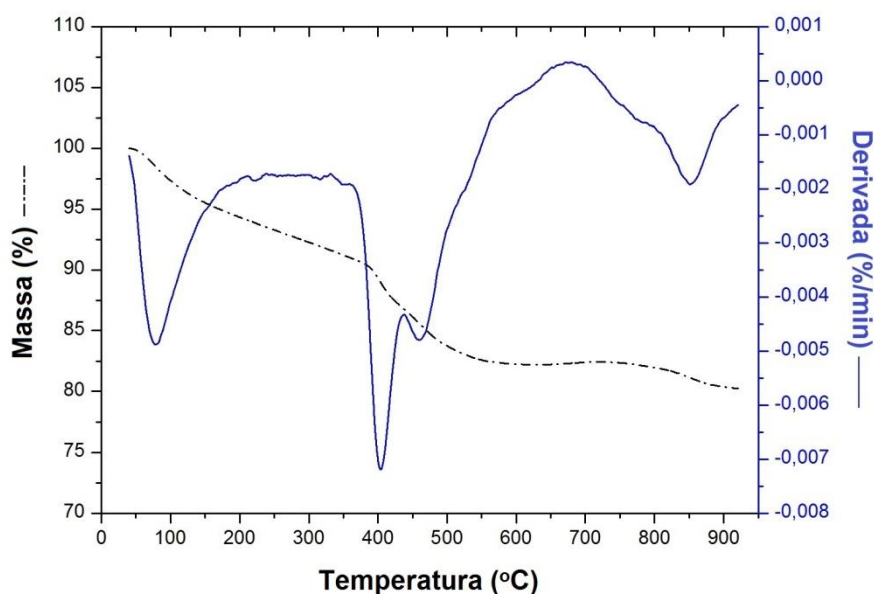
5.1.8 Análise química - ICP-OES

A análise química do cromosilicato CrMFI-H (forma ácida) foi realizada utilizando espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP-OES) com o intuito de quantificar cromo, sódio e silício presentes no cromosilicato que foi preparado para ser utilizado como catalisador da reação de transformação do glicerol em fase gasosa (CrMFI-H). Os resultados desta análise química em mg do elemento/Kg de amostra foram de 0,269 para o Na; 1,508 para o Cr e 36,82 para o Si. A partir destes resultados foram calculadas as quantidades molares de cromo, sódio e silício presentes na amostra e, a partir destes cálculos, foi possível obter a relação molar Si/Cr do material que é de 44.

5.1.9 Análise termogravimétrica – TGA

A análise termogravimétrica do material CrMFI foi realizada para observar a curva de perda de massa em função do aumento da temperatura. O resultado desta análise é mostrado na Figura 41.

Figura 41 - Análise termogravimétrica do cromosilicato CrMFI.

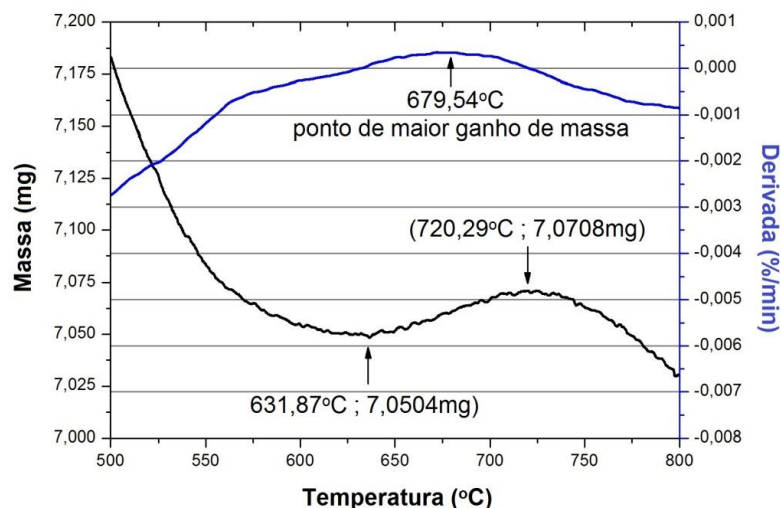


A observação de perda de massa na faixa de temperatura de 0°C a 150°C pode ser atribuída a perda de moléculas de água adsorvidas na superfície do material, a qual, neste caso, foi de 1,48% (0,127 mg) da massa inicial utilizada na análise (8.609 mg).

Também foram observados dois eventos de perda de massa na faixa de temperatura de 370°C a 500°C, o primeiro, que representa uma perda de massa de 9,55% (0,822mg), na temperatura de 400°C, e o segundo, que representa uma perda de massa de 3,39% (0,292 mg), na temperatura de 460°C. As perdas de massa que ocorreram nesta faixa de temperatura podem ser relacionadas à combustão e decomposição da molécula orgânica utilizada como agente direcionador de estrutura (TPABr) na síntese hidrotermal do cromosilicato⁴⁵. Foi reportado na literatura que o íon tetrapropilamônio (TPA) ocupa duas posições diferentes nos canais e cavidades da estrutura da zeólita ZSM-5.¹²³ Uma vez que o cromosilicato sintetizado possui estrutura semelhante a da zeólita ZSM-5 (de acordo com dados de difração de raios X), estas duas perdas de massa podem ser relacionadas à queima das moléculas de TPA durante o aquecimento, estando, esta diferença, relacionada com as diferentes posições ocupadas pelas moléculas do agente direcionador de estrutura nos canais e cavidades do cromosilicato CrMFI.

Na Figura 42 é mostrado em detalhe um evento de ganho de massa (~0,03 mg) que começa em 630°C e atinge um máximo de ganho de massa de $3,41 \times 10^{-4}$ %/min em 680°C. Eventos de ganho de massa devem-se normalmente a reações da amostra com o gás de purga que resultam em compostos não voláteis. De acordo com dados da literatura¹¹⁵ e com dados de caracterização do cromosilicato, é possível dizer que o CrMFI possui cristais de óxido de cromo em sua superfície. O óxido de cromo pode interagir com o N₂ e formar um composto intersticial.¹²⁴ Como a análise de TGA foi feita com fluxo de N₂, uma possível explicação para o ganho de massa observado é a interação do N₂ com o óxido de cromo presente no material.

Figura 42 - Detalhe de um evento de ganho de massa observado na análise de TGA.

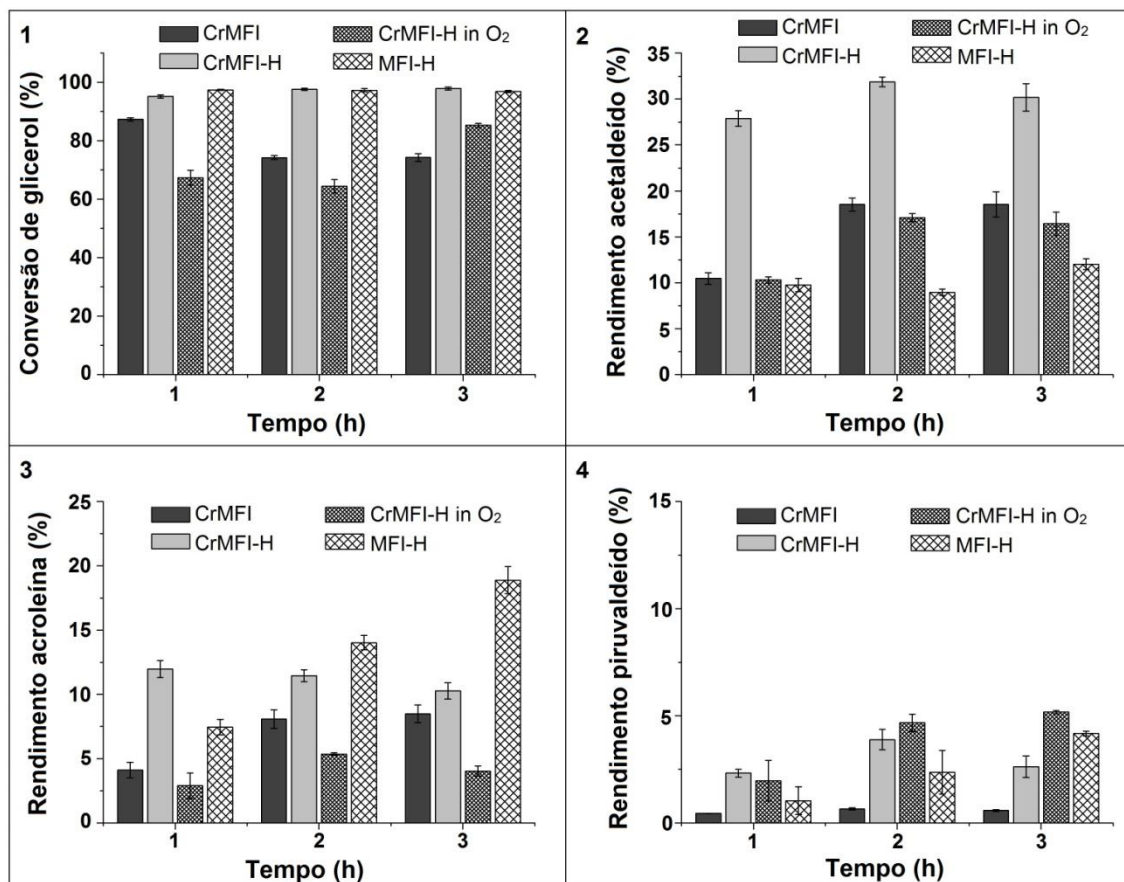


Outro evento de perda de massa foi observado na temperatura de 850°C. Nesta faixa de temperatura é possível que esteja ocorrendo a condensação de grupos silanol (Si-OH) presentes na superfície do cromosilicato. Os grupos silanol vizinhos se condensam, formando uma ligação Si-O-Si, com liberação de uma molécula de água, gerando então a perda de massa.¹²⁵

5.1.10 Testes catalíticos

O cromosilicato CrMFI-H (cromosilicato em sua forma ácida) foi utilizado como catalisador na transformação de glicerol em fase em gasosa. Foram realizados dois testes com este catalisador, nas mesmas condições experimentais, variando somente o gás de arraste utilizado, podendo ser nitrogênio (100% N₂) ou oxigênio (100% O₂). Também foram realizados dois testes adicionais, um utilizando MFI-H (aluminosilicato MFI na forma ácida, Si/Al=40), e outro teste sem a utilização de catalisador. Os testes adicionais foram realizados com o intuito de observar o efeito da temperatura na conversão de glicerol e formação dos produtos e também a comparação entre o desempenho dos catalisadores MFI-H (sem cromo) e CrMFI-H (com cromo). Os principais produtos obtidos nos testes catalíticos foram acetaldeído, acroleína e piruvaldeído. Observou-se também a formação de outros produtos com menor conversão (<1%), como, 1-hidroxi-2-propanona (acetol), 3-hidroxipropanal (reuterina), propanal e prop-2-en-1-ol (álcool alílico). Os resultados da primeira, segunda e terceira hora dos testes catalíticos são mostrados na Figura 43.

Figura 43 - Conversão de glicerol e rendimentos de acetaldeído, acroleína e piruvaldeído.



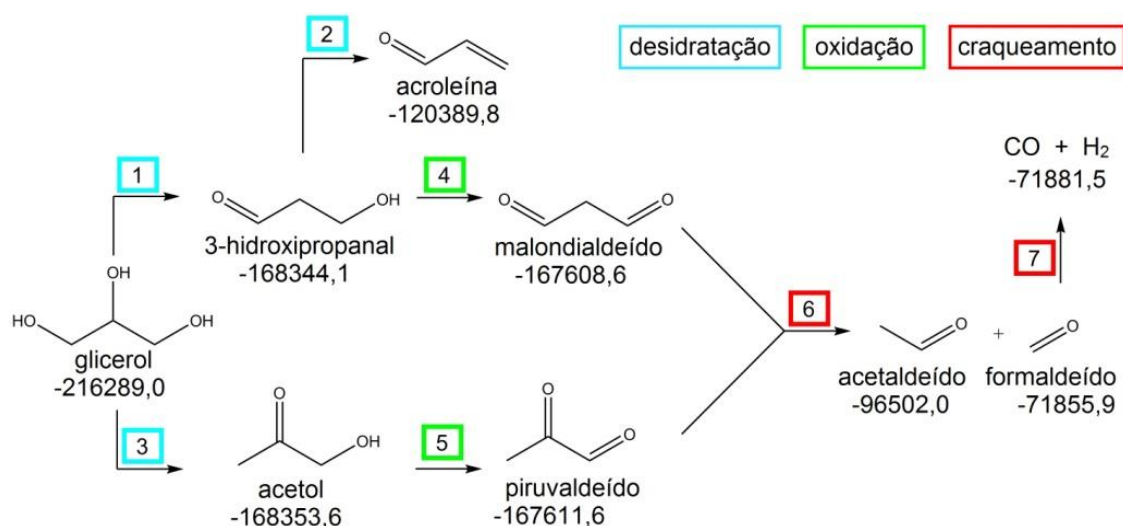
A desidratação do glicerol em sítios ácidos de Brønsted leva a formação do composto intermediário, 1-propeno-1,3-diol, o qual sofre rearranjo ceto-enólico formando reuterina que por sua vez é desidratada a acroleína. Nos sítios ácidos de Lewis, a desidratação do glicerol gera o intermediário 1-propeno-1,3-diol, o qual sofre rearranjo ceto-enólico formando acetol.^{13, 17} Ambos os catalisadores, MFI-H e CrMFI-H possuem BAS e LAS, possibilitando a ocorrência destes mecanismos para a formação de acroleína e acetol.

Aluminosilicatos (*e.g.* MFI-H) são bons catalisadores para a desidratação de glicerol, no entanto, eles também levam a formação de coque (compostos poliméricos depositados nos poros do catalisador). O 3-hidroxipropanal e o acetol podem seguir caminhos de reação secundários, *i.e.* condensação/oligomerização, formando compostos oxigenados de maior peso molecular na superfície do catalisador. O “pool” de produtos oxigenados pode se transformar em depósito de coque.³³ O uso do catalisador MFI-H resultou na formação de 15 % (em massa de catalisador) de coque (dados da literatura¹⁷). Porém, a formação de coque no catalisador CrMFI-H foi inferior a 3 % da massa de catalisador utilizada (obtido por ICP-OES dos materiais CrMFI-H-usado). Esta observação destaca uma vantagem da combinação de sítios ácidos e redox em um único catalisador, que é a possibilidade de evitar a formação de

espécies monoméricas do coque antes que elas passam polimerizar e bloquear os poros do catalisador.

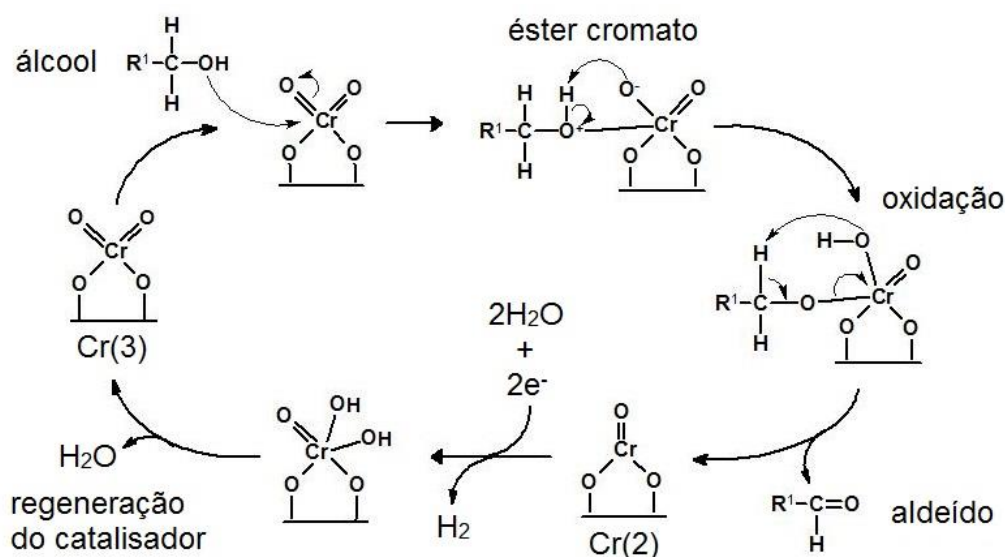
A formação de acetaldeído a partir do glicerol utilizando catalisadores ácidos foi reportada por Corma et al. (2008) ¹³ e Martinuzzi et al. (2014) ³¹, concordando com os resultados experimentais obtidos com o catalisador MFI-H. No entanto, o rendimento de acetaldeído foi maior com o uso do catalisador CrMFI-H (Figura 43). Este fato deve-se as reações de oxidação que ocorrem no sítio redox Cr(3), como proposto no esquema da Figura 44.

Figura 44 - Caminhos de reação para a transformação do glicerol em acroleína, piruvaldeído e acetaldeído, mostrando as reações de desidratação, oxidação e craqueamento; juntamente com cálculos teóricos das energias livres de Gibbs (em kcal.mol⁻¹) para os compostos químicos envolvidos.



A Figura 45 mostra o ciclo catalítico proposto para estas reações de oxidação. Ele começa com o ataque nucleofílico da hidroxila do álcool ao átomo de Cr do sítio redox Cr(3). Em seguida, ocorre a estabilização de carga negativa sobre o grupo oxo ligado ao Cr. No próximo passo ocorre a estabilização da carga positiva do ester cromato, que ocorre devido a remoção do H da hidroxila protonada pelo átomo de oxigênio do cromo que carrega a carga negativa. Após isso, ocorre a etapa de oxidação, que consiste na extração do H alfa da molécula de álcool pelo grupo OH do cromo (com conseqüente liberação de água), formação da ligação dupla carbono-oxigênio (C=O) e liberação do produto carbonilado (aldeído)

Figura 45 - Ciclo catalítico das reações de oxidação envolvendo Cr(3) e Cr(2) e regeneração do catalisador com participação de moléculas de H₂O e par de elétrons do Cr(2).



A forma final do sítio redox é a Cr(2). A regeneração do catalisador ocorre por meio da quebra de moléculas de água em combinação com um par de elétrons do Cr(2), com conseqüente formação de H₂ e re-oxidação do Cr(2) para Cr(3).¹¹⁴ Os dados de XPS que mostram um aumento de 5,7% das espécies Cr(3) no catalisador CrMFI-H-usado suporta a regeneração destes sítios redox.

Produtos carboxílicos (ácido acético e ácido acrílico) não foram detectados nos testes catalíticos, mostrando que o catalisador CrMFI-H promoveu a oxidação do glicerol somente até aldeídos (acroleína e acetaldeído). O mecanismo de oxidação proposto para CrMFI-H requer a formação do gem-diol para que possa ocorrer a oxidação de aldeídos a ácidos carboxílicos. Na temperatura de 500°C a formação do gem-diol é dificultada, uma vez que a elevada temperatura favorece o equilíbrio da reação para a formação do aldeído devido a condensação das hidroxilas vizinhas na molécula do gem-diol. A reação sem catalisador (fluxo de N₂) teve 24,25% de conversão de glicerol, 4,55% de rendimento de acetaldeído, 1,88% de rendimento de acroleína e piruvaldeído não foi observado.

Além disso, outro fator importante da temperatura é o fato de facilitar as reações de craqueamento. No trabalho de Corma et al. (2008)¹³ foi reportada a formação de malondialdeído e piruvaldeído, seguida pelo craqueamento destas moléculas com conseqüente formação de acetaldeído. O catalisador MFI-H seguiu o mesmo caminho de reação proposto por Corma e colaboradores. Por outro lado, o maior rendimento de acetaldeído observado com o catalisador CrMFI-H pode ser devido a um aumento na formação de malondialdeído e

piruvaldeído, propiciado pelas reações de oxidação, seguida pelo craqueamento para formação de acetaldeído (Figura 44). Cálculos de energia livre de Gibbs usando DFT foram realizados para todos os compostos envolvidos no caminho reacional proposto com o intuito de sondar a possibilidade de formação do composto malondialdeído (Figura 44, número 4) e piruvaldeído (Figura 44, número 5). A formação do malondialdeído foi de 3 a 8 kcal.mol⁻¹ menos estável que a formação do piruvaldeído, indicando que a rota que passa pela formação do último é favorecida termodinamicamente. O piruvaldeído pode sofrer craqueamento formando então acetaldeído.³³

A criação de mesoporosidade no cromosilicato gera mais sítios acessíveis ao substrato, facilitando assim a transferência de massa e aumentando a atividade catalítica, de acordo com dados publicados por Possato et al. (2013) para a zeólita MFI.¹⁷ Claramente a presença do cromo favorece a formação do acetaldeído, isso é importante considerando-se que se usou glicerol como material de partida. Observa-se que há semelhança no desempenho catalítico dos catalisadores CrMFI-H e MFI-H, uma vez que, os principais produtos obtidos em ambos os casos foram acetaldeído e acroleína. Além disso, também se observou a formação de acetol, 3-hidroxiopropanal, propanal e piruvaldeído em ambos os testes catalíticos. Os caminhos de reação propostos na literatura para a conversão de glicerol nestes produtos é mostrado na Figura 46. A introdução das reações de oxidação pode gerar outros compostos, i.e., gliceraldeído e dihidroxiacetona, que também levariam a formação de piruvaldeído e malondialdeído com conseqüente formação de acetaldeído, como mostrado na Figura 47. Porém, não foram utilizados padrões de gliceraldeído e dihidroxiacetona nas análises cromatográficas.

Figura 46 - Caminhos de reação proposto para a formação de 3-hidroxiopropanal, gliceraldeído, acetol, piruvaldeído, malondialdeído e acetaldeído a partir do glicerol.^{13, 30}

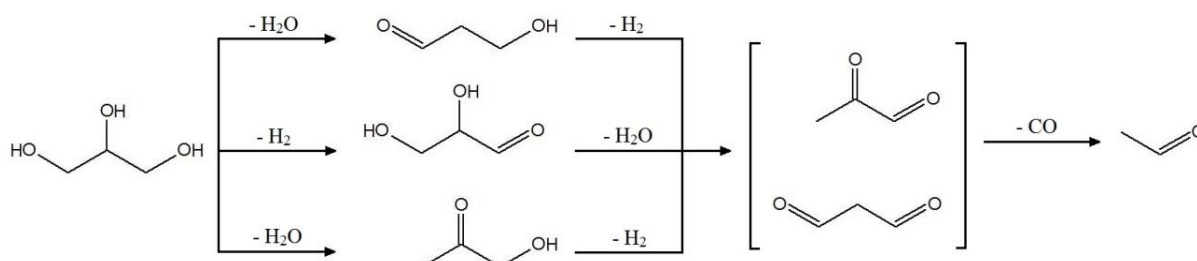
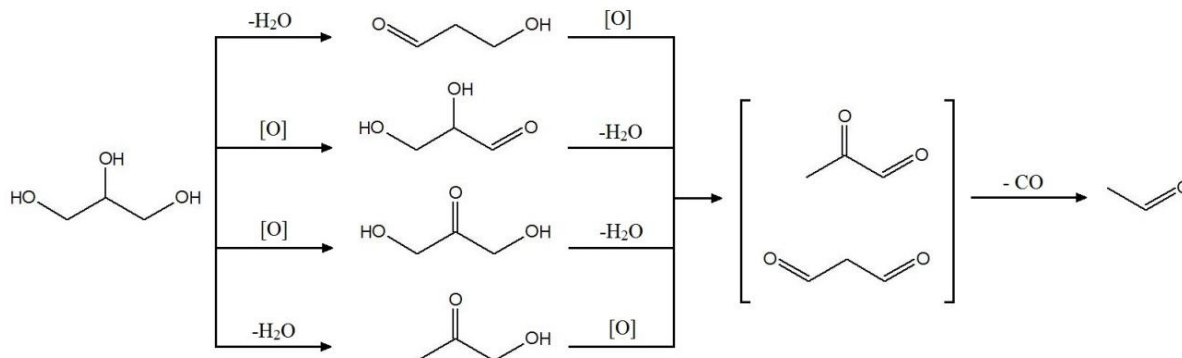


Figura 47 - Caminhos de reação proposto para a formação de 3-hidroxiopropanal, gliceraldeído, dihidroxiacetona, acetol, piruvaldeído, malondialdeído e acetaldeído a partir do glicerol, envolvendo reações de oxidação.

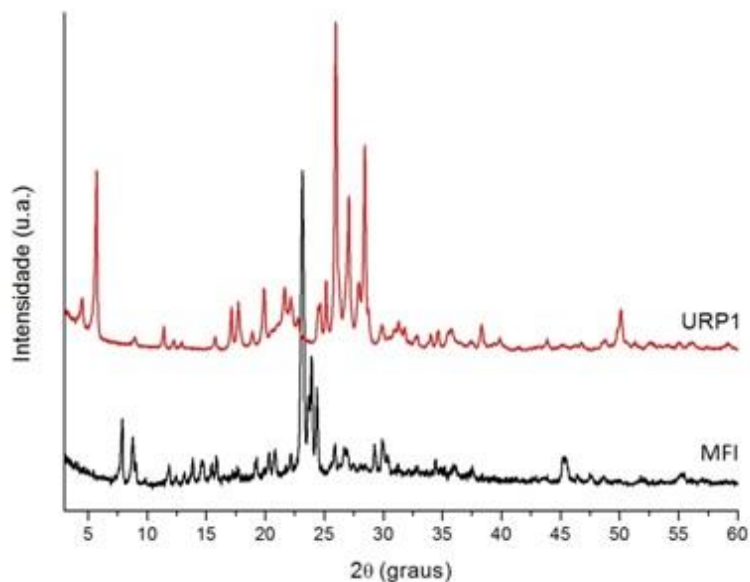


5.2 Cromosilicatos URP1

5.2.1 Difração de raios X – XRD

O difratograma de difração de raios X do novo cromosilicato, URP1 e da zeólita MFI são apresentados na Figura 48 e as distâncias interplanares (d_{hkl}) das principais reflexões com suas intensidades relativas (I/I_0) são apresentadas na Tabela 01.

Figura 48 - Difratograma de raios X do cromosilicato URP1 e da zeólita Cr-MFI.



As distâncias interplanares (d_{hkl}) do cromosilicato URP1 são: 20,16 ; 15,78 ; 10,01 ; 7,82 ; 7,33 ; 6,94 ; 5,65 ; 5,20 ; 5,04 ; 4,71 ; 4,47 ; 4,28 ; 4,04 ; 3,93 ; 3,65 ; 3,56 ; 3,45 ; 3,31 ; 3,21 ; 3,16 ; 2,86 ; 2,59 ; 2,53 ; 2,41 ; 2,35 ; 2,26 ; 2,07 ; 1,94. A análise comparativa dos

dados de XRD do novo cromosilicato com os demais materiais reportados na literatura científica e patentaria indicam claramente que se trata de um novo material policristalino a base de cromosilicato. A comparação com a zeólita MFI⁵² indica que o novo cromosilicato apresenta planos distintos da zeólita MFI (Figura 49 e Tabela 1). Comparação entre os dados de difração para o novo cromosilicato e os cromosilicatos reportados na literatura patentaria⁶³ indicam novamente que se trata de um novo material. Koltz (1983)⁶³ relataram diferentes variações de sínteses de cromosilicatos (aqui denominados KLOTZ I, KLOTZ II e KLOTZ III), porém, todos os materiais reportados apresentam estrutura cristalográficas diferentes do cromosilicato URP1, de acordo com os dados apresentados nas Tabelas 02, 03 e 04.

Tabela 1 - Comparação entre as linhas de difração de raios X do novo cromosilicato e da zeólita MFI ⁵² mostrando os espaços interplanares (d_{hkl}) e as intensidades relativas (I/I_0) das reflexões.

URP1		MFI	
d_{hkl}	I/I_0	d_{hkl}	I/I_0
20,16	18,4	11,12	68,4
15,78	45,6	11,10	50,3
10,01	5,5	10,01	31,3
7,82	3,6	7,41	10,4
7,33	2,1	6,34	17,4
6,94	3,9	6,04	8,6
5,65	2,5	5,97	10,9
5,20	8,3	5,67	10,0
5,04	15,8	5,56	6,2
4,71	2,3	5,55	5,6
4,47	16,0	4,97	5,6
4,28	3,0	4,59	8,4
4,04	10,8	4,35	7,1
3,93	8,2	4,24	8,9
3,65	10,4	3,99	5,6
3,56	8,8	3,83	100,0
3,45	100,0	3,81	78,7
3,31	77,4	3,74	31,0
3,21	35,0	3,70	47,7
3,16	50,4	3,64	39,7
2,86	19,4	3,43	13,6
2,59	2,0	3,33	5,9
2,53	6,8	3,30	9,6
2,41	1,5	3,04	11,9
2,35	7,8	2,97	9,1
2,26	7,0	2,93	7,3
2,07	1,6	2,60	6,4
1,94	7,7	1,99	7,5

Tabela 2 - Comparação entre as linhas de difração de raios X do novo cromosilicato (URP1) e do cromosilicato sintetizado por Klotz (1983)⁶³ mostrando os espaços interplanares (d_{hkl}) e as intensidades relativas (I/I_0) das reflexões.

URP1		KLOTZ I	
d_{hkl}	I/I_0	d_{hkl}	I/I_0
20,16	18	11,04	100
15,78	45	10,04	68
10,01	5	7,49	2
7,82	3	6,70	6
7,33	2	6,37	10
6,94	3	5,98	20
5,65	2	5,67	9
5,20	8	5,53	12
5,04	15	5,34	2
4,71	2	4,98	10
4,47	16	4,62	5
4,28	3	4,35	8
4,04	10	4,27	12
3,93	8	4,09	2
3,65	10	4,02	6
3,56	8	3,85	85
3,45	100	3,72	53
3,31	77	3,64	36
3,21	35	3,42	10
3,16	50	3,30	10
2,86	19	3,24	4
2,59	2	3,12	1
2,53	6	3,05	8
2,41	1	2,98	16
2,35	7	2,96	11
2,26	7	2,85	2
2,07	1	2,78	2
1,94	7	2,74	4
		2,66	23
		2,59	3
		2,55	2
		2,48	26
		2,39	4
		2,26	2
		2,17	9
		2,00	10
		1,99	11

Tabela 3 - Comparação entre as linhas de difração de raios X do novo cromosilicato (URP1) e do cromosilicato sintetizado por Klotz (1983)⁶³ mostrando os espaços interplanares (d_{hkl}) e as intensidades relativas (I/I_0) das reflexões.

URP1		KLOTZ II	
d_{hkl}	I/I_0	d_{hkl}	I/I_0
20,16	18	11,14	33
15,78	45	9,89	100
10,01	5	6,71	4
7,82	3	6,35	6
7,33	2	5,99	10
6,94	3	5,71	7
5,65	2	5,58	7
5,20	8	5,34	3
5,04	15	4,97	20
4,71	2	4,61	3
4,47	16	4,36	5
4,28	3	4,26	8
4,04	10	4,07	6
3,93	8	4,01	3
3,65	10	3,85	47
3,56	8	3,81	37
3,45	100	3,72	26
3,31	77	3,63	32
3,21	35	3,57	3
3,16	50	3,49	3
2,86	19	3,43	5
2,59	2	3,35	7
2,53	6	3,31	13
2,41	1	3,25	2
2,35	7	3,17	3
2,26	7	3,05	4
2,07	1	3,04	4
1,94	7	2,99	10
		2,95	8
		2,90	10
		2,74	5
		2,67	35
		2,48	38
		2,43	3
		2,27	2
		2,20	2
		2,17	13
		2,04	3
		1,82	13
		1,76	4
		1,67	32

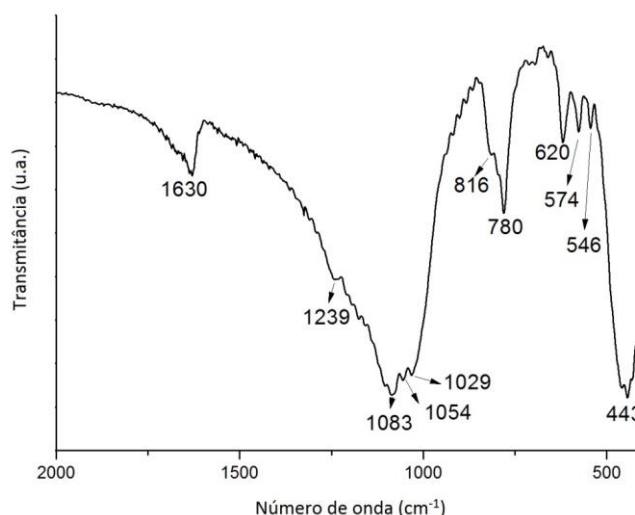
Tabela 4. Comparação entre as linhas de difração de raios X do novo cromosilicato (URP1) e do cromosilicato sintetizado por Klotz (1983) mostrando os espaços interplanares (d_{hkl}) e as intensidades relativas (I/I_0) das reflexões.

URP1		KLOTZ III	
d_{hkl}	I/I_0	d_{hkl}	I/I_0
20,16	18	11,15	11
15,78	45	9,96	100
10,01	5	9,03	0,4
7,82	3	7,48	0,6
7,33	2	7,09	0,4
6,94	3	6,72	0,6
5,65	2	6,36	1,2
5,20	8	5,99	6
5,04	15	5,71	6
4,71	2	5,56	2
4,47	16	5,36	0,4
4,28	3	4,97	17
4,04	10	4,62	0,7
3,93	8	4,47	0,6
3,65	10	4,36	0,6
3,56	8	4,26	2
3,45	100	4,01	2
3,31	77	3,85	29
3,21	35	3,82	48
3,16	50	3,75	23
2,86	19	3,44	2
2,59	2	3,35	2
2,53	6	3,32	9
2,41	1	3,25	1
2,35	7	3,18	0,4
2,26	7	3,06	2
2,07	1	3,05	2
1,94	7	2,99	3
		2,95	2
		2,86	0,4
		2,79	1
		2,73	0,9
		2,61	1
		2,56	0,4
		2,52	1
		2,49	4
		2,42	0,9
		2,39	0,9
		2,32	0,4
		2,20	0,7
		2,17	0,5
		1,99	12

5.2.2 Espectrometria de infravermelho – FTIR

Os dados de FTIR são mostrados na Figura 49 (intervalo de número de onda de 400 cm^{-1} a 2000 cm^{-1}).

Figura 49 - FTIR do Cromosilicato URP1 na região 400- 2000 cm^{-1} .

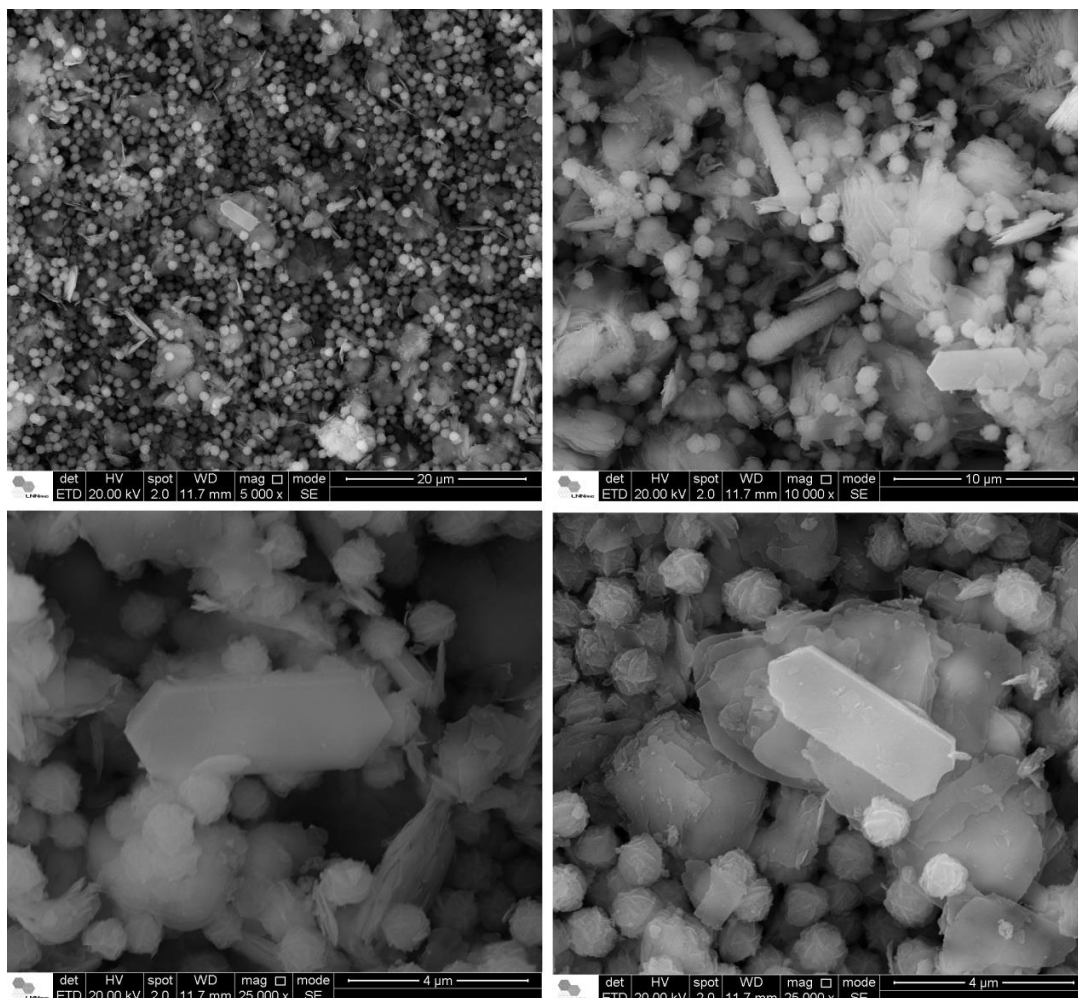


As bandas de absorção presentes nos valores de número de onda em torno de 1230 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} , 800 cm^{-1} , 550 cm^{-1} e 450 cm^{-1} são atribuídas a sistemas de anéis de cinco membros e a produtos do tipo pentasil (família de estrutura de silicatos compostos pelo arranjo pentagonal tridimensional regular de átomos) ¹⁰³ mostrando que este tipo de estruturas pode estar presente no material URP1. Além disso, bandas em 1100 cm^{-1} e 800 cm^{-1} podem estar relacionadas com ligações Cr-O-Si e O=Cr=O, ^{45; 67} mostrando que o cromo pode estar presente na estrutura. A banda em 1630 cm^{-1} é devido à presença de água. ¹⁰³

5.2.3 Microscopia eletrônica de varredura - SEM

A Figura 50 mostra a morfologia do novo cromosilicato em diferentes ampliações. Tipicamente o novo cromosilicato URP1 é formado por placas germinadas que compõem estruturas na forma esférica, com diâmetro aproximado de 1 μm . Estas também se agregam na forma de bastonetes ou como um agregado de placas formando estruturas maiores.

Figura 50 - SEM do cromosilicato URP1 em diferentes ampliações.

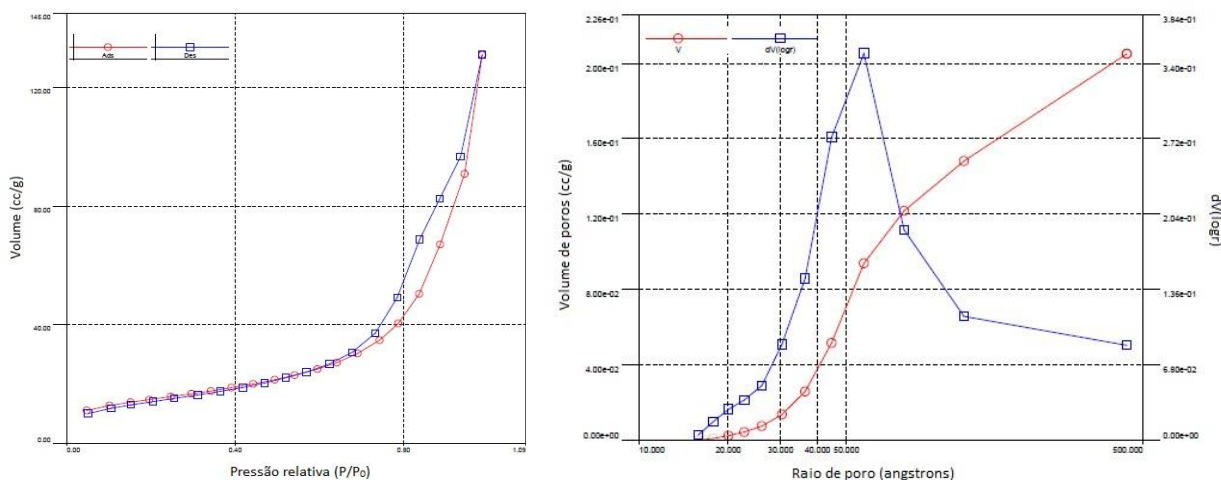


Pode-se observar também uma morfologia típica da zeólita MFI^{121; 126; 127} (estruturas de cristais na forma de prisma irregular). Notadamente, esta não é a morfologia que melhor representa a amostra, porém o fato de ser observada pode indicar que o material URP1 é formado por estruturas de anéis de 5 membros (vai de acordo com dados de FTIR), da mesma forma que a zeólita MFI.

5.2.4 Análise de adsorção/dessorção de N₂

As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ do cromosilicato URP1, mostradas na Figura 51, se enquadram na isoterma do tipo IV. Pode-se observar histerese indicando estrutura de mesoporos. Porém, esta informação, juntamente com dados de SEM permitem concluir que o material apresenta poros em forma de fenda, que também podem ser responsáveis pela histerese observada.¹¹⁹ A distribuição de tamanho de poros também pode ser vista na Figura 51. Os mesoporos estão na faixa de 5 nm (ou 50 angstroms), sendo que o volume total de poros é de 0,2 mL/g.

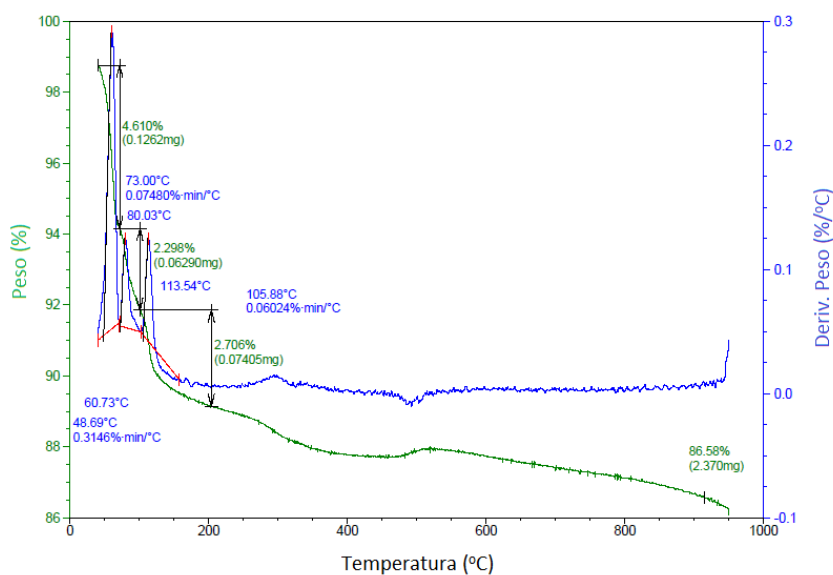
Figura 51 - Curvas de adsorção/dessorção de N₂ e curva de distribuição de tamanho de poros para o cromosilicato URP1.



5.2.5 Análise termogravimétrica – TGA

A análise termogravimétrica (TGA) do material foi realizada para observar a curva de perda de massa em função do aumento da temperatura. O resultado da análise termogravimétrica é mostrado na Figura 52. Observou-se que ocorreram três eventos principais de perda de massa em 48,69°C, 73,00°C e 105,88°C, totalizando uma perda de massa em torno de 9,61%, a qual é atribuída a perda de moléculas de água. Os dados de TGA indicam que não ocorre perda de massa acima de 150°C.

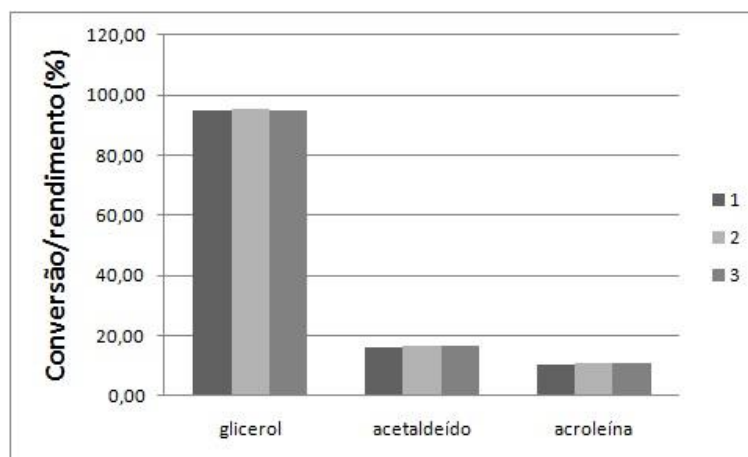
Figura 52 - Analise termogravimétrica do cromosilicato URP1.



5.2.6 Testes catalíticos

O material URP1 também foi utilizado como catalisador na reação de transformação do glicerol em fase gasosa. O teste catalítico foi realizado durante 3 horas, a 500°C com fluxo de N₂ (100%), solução aquosa de glicerol 10% em massa alimentada a 3,2 mL/min e 100 mg de catalisador. Os resultados mostram uma conversão de glicerol de 95% com rendimento de formação de acetaldeído de 16% e de acroleína de 10%. Outros produtos observados foram acetol (0,1%), propanal (5,1%), álcool alílico (2,7%) e 3-hidroxiopropanal (5,7%), conforme mostrado na Figura 53. Isso demonstra que o material URP tem potencial para ser aplicado como catalisador neste tipo de reação.

Figura 53 - Conversão de glicerol e rendimento de acetaldeído e acroleína no teste catalítico de conversão de glicerol com o catalisador URP1 durante 3 horas de reação.



6 CONCLUSÕES

O processo de lavagem do cromosilicato foi eficaz na remoção de espécies de cromo fracamente adsorvidas na superfície do cromosilicato, evitando assim a liberação de espécies de cromo no meio reacional durante a utilização do material como catalisador. Os dados de TGA mostram que o cromosilicato CrMFI possui estabilidade térmica elevada, podendo ser aplicado em reações na temperatura de 500°C. A análise química confirma a presença de cromo no catalisador CrMFI-H. Os dados de BET mostram que o cromosilicato apresenta distribuição de tamanho de poros na faixa dos mesoporos.

Os dados de XRD mostraram que o CrMFI possui estrutura MFI e que não sofre alteração em sua estrutura cristalina devido a calcinações e ao seu uso como catalisador, demonstrando robustez necessária para ser aplicado nas reações catalíticas. A banda de íon amônio no FTIR mostra que o material possui capacidade de troca iônica, indicando a

presença de cromo na estrutura (compensação da carga negativa da rede). Esta informação foi confirmada com a detecção de sítios ácidos de Brønsted no teste de adsorção de piridina. A persistência da simetria monoclínica observada na análise dos dados de RMN na amostra após a utilização no reator é uma boa indicação da presença de átomos de cromo na rede do material.

Resultados de catálise mostram que CrMFI-H é diferente de MFI-H devido a presença de cromo. Os produtos detectados na cromatografia gasosa fornecem evidência de que as reações envolvidas nos testes catalíticos de conversão de glicerol com CrMFI-H são a desidratação, oxidação, transferência de hidrogênio e craqueamento. A introdução das reações de oxidação levou a um maior rendimento de acetaldeído e menor formação de coque. A obtenção de acetaldeído do glicerol representa uma rota interessante para obtenção deste produto.

O cromosilicato denominado UPR1 foi hidrotermicamente preparado e caracterizado através de análise de difração de raios X (XRD), microscopia eletrônica de varredura (SEM), espectroscopia no infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TGA) e adsorção/desorção de nitrogênio. Os dados experimentais em comparação com dados reportados na literatura científica e patentária indicam que se trata de um novo material zeolítico. O material URP1 tem potencial de aplicação na conversão catalítica do glicerol em fase gasosa.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

- Estudo da variação das condições de síntese do cromosilicato CrMFI visando a obtenção de um catalisador com maior porcentagem de cromo na amostra, o que poderia levar a uma melhora das propriedades oxidantes do catalisador.
- Estudo das condições reacionais dos testes catalíticos para observar condições ótimas para o rendimento de acetaldeído ou outros produtos.
- Preparação e caracterização físico-química de amostras ácidas do material URP1 e aplicação destas amostras nos testes catalíticos de conversão de glicerol em fase gasosa.
- Estudo dos catalisadores em outros tipos de reação catalítica envolvendo oxidação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ MA, F. R.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, n. 1, p. 1-15, 1999.
- ² DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L.; RAMPIN, M. A. Biodiesel: a critical overview on the current status and perspectives at the academy and industry. **Quimica Nova**, v. 32, n. 3, p. 776-792, 2009.
- ³ LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, v. 87, n. 4, p. 1083-1095, 2010.
- ⁴ ATABANI, A. E.; SILITONGA, A. S.; BADRUDDINA, I. A.; MAHLIAA, T. M. I; MASJUKIA H. H.; MEKHILEF, S. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 4, p. 2070-2093, 2012.
- ⁵ BORGES, M. E.; DIAZ, L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 2839-2849, 2012.
- ⁶ ZABETI, M.; DAUD, W. M. A. W.; AROUA, M. K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 6, p. 770-777, 2009.
- ⁷ SINGH, S. P.; SINGH, D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 1, p. 200-216, 2010.
- ⁸ RIVALDI, J. D.; SARROUH, B. F.; FIORILO, R.; DA SILVA, S. S. Glicerol de biodiesel: Estratégias biotecnológicas para o aproveitamento do glicerol gerado da produção de biodiesel. **Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**, n. 37, p. 44-51, 2007.
- ⁹ MOTA, C. J. A.; DA SILVA, C. X. A.; GONCALVES, V. L. C. Glycerochemistry: new products and processes from glycerin of biodiesel production. **Quimica Nova**, v. 32, n. 3, p. 639-648, 2009.
- ¹⁰ PATHAK, K.; REDDY, K. M.; BAKHSHI, N. N.; DALAI, A. K. Catalytic conversion of glycerol to value added liquid products. **Applied Catalysis a-General**, v. 372, n. 2, p. 224-238, 2010.
- ¹¹ ANITHA, M.; KAMARUDIN, S. K.; KOFLI, N. T. The potential of glycerol as a value-added commodity. **Chemical Engineering Journal**, v. 295, p. 119-130, 2016.
- ¹² ZHOU, C.-H.; BELTRAMINI, J. N.; FAN, Y.-X.; LU, G. Q. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 3, p. 527-549, 2008.
- ¹³ CORMA, A.; HUBER, G. W.; SAUVANAUD, L.; O'CONNOR, P. Biomass to chemicals: Catalytic conversion of glycerol/water mixtures into acrolein, reaction network. **Journal of Catalysis**, v. 257, n. 1, p. 163-171, 2008.

- 14 CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: History and development from the earliest days to the present time. **Chemical Reviews**, v. 103, n. 3, p. 663-701, 2003.
- 15 SELVARAJ, M.; PARK, D.-W.; KIM, I; KAWI, S.; HA, C. S. Highly active mesoporous chromium silicate catalysts in side-chain oxidation of alkylaromatics. **Dalton Transactions**, v. 41, n. 46, p. 14204-14210, 2012.
- 16 AYARI, F.; MHAMDI, M.; HAMMEDI, T.; ÁLVAREZ-RODRÍGUEZ, J.; GUERRERO-RUIZ, A. R.; DELAHAY, G.; GHORBEL, A. Influence of the parent zeolite structure on chromium speciation and catalytic properties of Cr-zeolite catalysts in the ethylene ammoxidation. **Applied Catalysis a-General**, v. 439, p. 88-100, 2012.
- 17 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.
- 18 PAULA, A. S.; POSSATO, L. G.; RATERO, D. R.; CONTRO, J.; KEINAN-ADAMSKY, K.; SOARES, R. R.; GOOBES, G. MARTINS, L.; NERY, J. G. One-step oxidehydration of glycerol to acrylic acid using ETS-10-like vanadosilicates. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 232, p. 151-160, 2016.
- 19 JOHNSON, D. T.; TACONI, K. A. The glycerin glut: Options for the value-added conversion of crude glycerol resulting from biodiesel production. **Environmental Progress**, v. 26, n. 4, p. 338-348, 2007.
- 20 SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**, v. 1. 7 ed. LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2001.
- 21 MCMURRY, J. **Química Orgânica**, v. 4, LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1997.
- 22 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. 1-2, p. 275-287, 2011.
- 23 BOWDEN, K.; HEILBRON, I. M.; JONES, E. R. H.; WEEDON, B. C. L. Researches on acetylenic compounds. 1. The preparation of acetylenic ketones by oxidation of acetylenic carbinols and glycols. **Journal of the Chemical Society**, p. 39-45, 1946.
- 24 COLLINS, J. C.; HESS, W. M.; FRANK, F. J. Dipyrindine-chromium(6) oxide oxidation of alcohols in dichloromethane. **Tetrahedron Letters**, n. 30, p. 3363-&, 1968.
- 25 PICCIALLI, V. et al. Insight into Pyridinium Chlorochromate Chemistry: Catalytic Oxidation of Tetrahydrofuran Compounds and Synthesis of Umbelactone. **European Journal of Organic Chemistry**, n. 23, p. 4293-4305, 2012.
- 26 COREY, E. J.; SUGGS, J. W. Pyridinum chlorochromate. An Efficient reagent for oxidation of primary and secondary alcohols to carbonyl compounds. **Tetrahedron Letters**, 1975.

- 27 LIEBMINGER, S.; SIEBENHOFER, M.; GUEBITZ, G. Oxidation of glycerol by 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-N-oxyl (TEMPO) in the presence of laccase. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 20, p. 4541-4545, 2009.
- 28 STELMACHOWSKI, M. Utilization of glycerol, a by-product of the transesterification process of vegetable oils: a review. **Ecological Chemistry and Engineering Science I Inżynieria Ekologiczna S**, v. 18, n. 1, p. 9-30, 2011.
- 29 ZHENG, Y.; CHEN, X.; SHEN, Y. Commodity Chemicals Derived from Glycerol, an Important Biorefinery Feedstock. **Chemical Reviews**, v. 110, p. 1807, 2010.
- 30 ZAKARIA, Z. Y.; AMIN, N. A. S.; LINNEKOSKI, J. A perspective on catalytic conversion of glycerol to olefins. **Biomass & Bioenergy**, v. 55, p. 370-385, 2013.
- 31 MARTINUZZI, I. TRETJAK, S.; ZAHRAA, O.; LECLERC, J-P. Reaction mechanism for glycerol dehydration in the gas phase over a solid acid catalyst determined with on-line gas chromatography. **Chemical Engineering Science**, v. 116, p. 118-127, 2014.
- 32 EVANS, C. D.; KONDRAT, S. A.; SMITH, P.J.; MANNING, T. D.; MIEDZIAK, P. J.; BRETT, G. L.; ARMSTRONG, R. D.; BARTLEY, J. K.; TAYLOR, S. H.; ROSSEINSKY, M. J.; HUTCHINGS, G. J. The preparation of large surface area lanthanum based perovskite supports for AuPt nanoparticles: tuning the glycerol oxidation reaction pathway by switching the perovskite B site. **Faraday Discussions**, v. 188, p. 427-450, 2016.
- 33 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.
- 34 POSSATO, L. G.; CASSINELLIA, W. H.; GARETTO, T.; PULCINELLIA, S. H.; SANTILLIA, C. V.; MARTINS, L. One-step glycerol oxidehydration to acrylic acid on multifunctional zeolite catalysts. **Applied Catalysis a-General**, v. 492, p. 243-251, 2015.
- 35 DOORNKAMP, C.; PONEC, V. The universal character of the Mars and Van Krevelen mechanism. **Journal of Molecular Catalysis a-Chemical**, v. 162, n. 1-2, p. 19-32, 2000.
- 36 JIRA, R. Acetaldehyde from Ethylene-A Retrospective on the Discovery of the Wacker Process. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 48, n. 48, p. 9034-9037, 2009.
- 37 HESTER, A. S.; HIMMLER, K. **Chemicals from acetaldehyde**. Germany, p.1424-1430, 1959.
- 38 TANG, C. M.; ZHAIA, Z.; Li, X.; SUNA, L.; BAIB, W. Sustainable production of acetaldehyde from lactic acid over the magnesium aluminate spinel. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 58, p. 97-106, 2016.
- 39 KIM, S. M. Aspocteligthatldehyde: Use in Organocatalysis. **Synlett**, v. 25, n. 1, p. 153-154, 2014.

- 40 LUZ, A. B. **Zeólitas: propriedades e usos industriais**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq. Série tecnológica mineral, v. 68, p. 35, 1995.
- 41 GHOBARKAR, H.; SCHAF, O.; GUTH, U. Zeolites - from kitchen to space. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 27, n. 2-4, p. 29-73, 1999.
- 42 DAVIS, M. E. Ordered porous materials for emerging applications. **Nature**, v. 417, n. 6891, p. 813-821, 2002.
- 43 MEYERS, B. L. et al. Determination of structural boron in borosilicate molecular-sieves via x-ray-diffraction. **Journal of Catalysis**, v. 91, n. 2, p. 352-355, 1985.
- 44 NEWSAM, J. M.; VAUGHAN, D. E. W. Structural Studies of Gallosilicate Zeolites. In: Y. MURAKAMI, A. I. A. J. W. W. (Ed.). **Studies in Surface Science and Catalysis**: Elsevier, v. 28, p.457-464, 1986.
- 45 KHATAMIAN, M.; OSKOU, M. S.; DARBANDI, M. Synthesis and characterization of aluminium-free ZSM-5 type chromosilicates in different alkaline systems and investigation of their pore structures. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 182, p. 50-61, 2013.
- 46 ZANARDI, S.; CARATI, A.; GRUCIANI, G.; BELLUSSI, G.; MILLINI, R.; RIZZO, C. Synthesis, characterization and crystal structure of new microporous bismuth silicates. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 97, n. 1-3, p. 34-41, 2006.
- 47 WILSON, S. T. et al. Aluminophosphate molecular-sieves - a new class of microporous crystalline inorganic solids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 104, n. 4, p. 1146-1147, 1982.
- 48 LOK, B. M. et al. Silicoaluminophosphate molecular-sieves - another new class of microporous crystalline inorganic solids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 106, n. 20, p. 6092-6093, 1984.
- 49 FLANIGEN, E. M. et al. Aluminophosphate Molecular Sieves and the Periodic Table. In: Y. MURAKAMI, A. I. A. J. W. W. (Ed.). **Studies in Surface Science and Catalysis**: Elsevier, v. Volume 28, 1986. p.103-112.
- 50 LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modifying zeolites for use in catalysis. **Quimica Nova**, v. 24, n. 6, p. 885-892, 2001.
- 51 CLIFTON, R. A. **Natural and synthetic zeolites**. Pittsburgh: U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines, 1987. 42
- 52 BAERLOCHER, C.; MCCUSKER, L. B.; OLSON, D. H. **Atlas of zeolite framework types** 2007.
- 53 SMART, L. E.; MOORE, E. A. **Solid State Chemistry: An Introduction**. 2. Londres: CRC Press, 1995.
- 54 NERY, J. G. et al. Rietveld refinement and solid state NMR study of Nd-, Sm-, Gd-, and Dy-containing Y zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 41, n. 1-3, p. 281-293, Dec 2000.

- 55 IZA. International Zeolite Association. <http://www.iza-online.org>, Acesso em: 07/07/2017.
- 56 CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 82, n. 1-2, p. 1-78, Jul 5 2005.
- 57 LIVAGE, J.; SANCHEZ, C. SOL-GEL CHEMISTRY. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 145, n. 1-3, p. 11-19, 1992.
- 58 KUZNICKI, S. M. **New crystalline titanium silicate molecular sieve zeolite|with defined X=ray powder diffraction pattern, as adsorbent and catalyst**: Engelhard Minerals Corp; Engelhard Corp.
- 59 ROCHA, J.; ANDERSON, M. W. Microporous titanosilicates and other novel mixed octahedral-tetrahedral framework oxides. **European Journal of Inorganic Chemistry**, n. 5, p. 801-818, 2000.
- 60 ROCHA, J.; LIN, Z. Microporous mixed octahedral-pentahedral-tetrahedral framework silicates. **Micro- and Mesoporous Mineral Phases**, v. 57, p. 173-201, 2005.
- 61 CHUKANOV, N. V.; PEKOV, I. V. Heterosilicates with tetrahedral-octahedral frameworks: Mineralogical and crystal-chemical aspects. **Micro- and Mesoporous Mineral Phases**, v. 57, p. 105-143, 2005.
- 62 PEKOV, I. V.; CHUKANOV, N. V. Microporous framework silicate minerals with rare and transition elements: Minerogenetic aspects. **Micro- and Mesoporous Mineral Phases**, v. 57, p. 145-171, 2005.
- 63 KLOTZ, M. R. **Crystalline chromo:silicate molecular sieves|useful as hydrocarbon conversion catalysts**. US n. 4.299.808, 10 nov. 1981.
- 64 CHAPUS, T.; TUEL, A.; TAARIT, Y. B.; NACCACHE, C. Synthesis and characterization of a chromium silicalite-1. **Zeolites**, v. 14, n. 5, p. 349-355, 1994.
- 65 KUCHEROV, A. V.; SLINKIN, A. A.; BEYER, G. K.; BORBELY, G. The status of chromium in aluminum-free chromosilicate with the zsm-5 structure. **Zeolites**, v. 15, n. 5, p. 431-438, 1995.
- 66 TIELENS, F.; ISLAM, M. M.; SKARA, G.; De PROFT, F.; SHISHIDO, T. Chromium sites in zeolite framework: Chromyl or chromium hydroxyl groups? **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 159, p. 66-73, 2012.
- 67 HANDZLIK, J.; GRYBOS, R.; TIELENS, F. Structure of Monomeric Chromium(VI) Oxide Species Supported on Silica: Periodic and Cluster DFT Studies. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 16, p. 8138-8149, 2013.
- 68 LIU, B. P.; TERANO, M. Investigation of the physico-chemical state and aggregation mechanism of surface Cr species on a Phillips CrOx/SiO2 catalyst by XPS and EPMA. **Journal of Molecular Catalysis a-Chemical**, v. 172, n. 1-2, p. 227-240, 2001.

- 69 COTTON, F. A.; WILKINSON, G. **Advanced inorganic chemistry**. 5. New York: John Wiley, 1988. p. 1455.
- 70 **Aldehydes and ketones prodn|from alcohols using aluminosilicate catalyst contg manganese or chromium cations**. Mobil Res and Ev Corp.
- 71 MINACHEV, K. M.; MORTIKOV, E. S.; ZENKOVSKII, S. M. **Alkyl gasoline prepn. by olefinic oxidn. of isobutane|using zeolite catalyst contg. calcium, nickel, chromium and lanthanide to increase yield, quality and selectivity**: Zelinskii Org Chem Inst.
- 72 **Sour hydrocarbons sweetening|by contact with zeolite contg 5-20wt percent copper, chromium or tin**. Howe Baker Engineers Inc; Forebaker Eng Inc.
- 73 **Ethylene polymerisation catalyst|comprising a modified zeolite contg. chromium ions**. Mitsubishi Petrochemical Co Ltd.
- 74 MURRAY, J. G.; CHESTER, A. W.; SCHWARTZ, A. B. **1-Olefin polymerisation catalysts|comprise chromium or titanium catalytic component on a zeolite support**: Mobil Oil Corp.
- 75 CHESTER, A. W.; MURRAY, J. G. **Zeolite supported organo-titanium or -chromium catalyst|for polymerising 1-olefin(s), and esp. for forming high melt flow ethylene polymers**: Mobil Oil Corp.
- 76 CHESTER, A. W.; MURRAY, J. G.; SCHWARTZ, A. B. **Catalysts for polymerisation of 1-olefin(s)|are calcined chromium ion-contg. aluminosilicate zeolite(s)**: Mobil Oil Corp.
- 77 **Hydrocracking catalyst for use with high sulphur/nitrogen feedstocks|comprising nickel and tungsten oxides on zeolite contg. chromium**. Grace & Co W R.
- 78 **Methanol reforming catalyst|has chromium, manganese, iron, cobalt, nickel, copper, or zinc(oxide), alternatively rhodium or ruthenium carried on zeolite**. Mitsubishi Heavy Ind Co Ltd.
- 79 **Selective prepn. of p-xylene by methylation of toluene|using crystalline zeolite catalyst contg. silica, chromium oxide with opt. alumina and alkali(ne earth) metal oxide**. Idemitsu Kosan Co Ltd.
- 80 CHU, C. C. **Zeolite alkylation, disproportionation and transalkylation catalyst|modified with Gp=VIA metal i.e. chromium, molybdenum or tungsten**: Mobil Oil Corp.
- 81 ISHIDA, H.; NAKAJIMA, H. **1,4-Di:alkyl-benzene prepn. by alkylating (mono:alkyl)-benzene|in vapour-phase using catalyst prepd. by reacting aluminium-, boron- or chromium silicate zeolite with gas contg. silicic acid ester**: Res Assoc Util Ligh; Keishitsu Ryubun Shinyoto.
- 82 ANGEVINE, P. J.; KUEHL, G. H.; MIZRAHI, S. **Catalytic conversion of shale oil|using zeolite contg. aluminium, gallium, boron, chromium or iron**: Mobil Oil Corp.

- 83 LI, Y.; WANG, C. **Iron-chromium composite photocatalyst, is prepared by adding iron ions and chromium (III) ions into nano titania crystals, self-assembling titanium ions, iron ions, and chromium ions on zeolite matrix, and then heating:** Univ Shijiazhuang Economics.
- 84 RAMIREZ, C. M. M. et al. **Catalyst for biomass conversion comprises Zeolite Socony Mobil-5, ultrastable Y zeolite, metallic component e.g. copper, nickel, chromium, tungsten, molybdenum, metal carbide, metal nitride, and/or metal sulfide, basic material, and binder:** Ramirez C M M; Zhou L; Tong X; Banda R; Craig H; Kior Inc.
- 85 CHMIEL, H.; HELLWIG, G. **Odour eliminating plug for stoma of colostomy patient|e.g. in colostomy patients using a porous adsorbent surface-coated with aluminium, zinc, chromium or iron:** Fraunhofer-Ges Ford Ange.
- 86 MIRSKAYA, E. Y. A.; KONDRATEV, V. A.; TSYBULEVSK, A. M. **Isolation of isobutylene|from lower hydrocarbons fraction by hydration in presence of chromium contg. zeolite catalyst and prod. dehydration:** Gas Proc Res Des.
- 87 KONDRATOV, V. K.; VYKHRISTYU, V. G.; RUSYANOVA, N. D. **Naphthalene intermediate purificn.|in vapour phase by zeolite adsorbent contg. sodium, calcium, manganese, aluminium, tin, cobalt, nickel and chromium cations:** E Coal Chem Res Ins.
- 88 LOU, J. D.; Li, L.; VALANIAN, N.; LU, X. L.; YU, X. Jones reagent supported on aluminum silicate: A new reagent for oxidation of alcohols. **Synthesis and Reactivity in Inorganic Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry**, v. 38, n. 4, p. 370-372, 2008.
- 89 IAPWS. **Release on the Ionization Constant of H₂O**. Lucerne, Switzerland: The International Association for the Properties of Water and Steam 2007.
- 90 NERY, J.; LUIZON FILHO, R. **Processo de obtenção de cromossilicatos microporosos e produto obtido**. INDUSTRIAL, I. N. D. P. Brasil: Universidade Estadual Paulista. 10 2016 017774 0 2016.
- 91 BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **J. Chem. Phys.**, v. 98, 1993.
- 92 STEPHENS, P. J. et al. Ab-initio calculation of vibrational absorption and circular-dichroism spectra using density-functional force-fields. **Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 45, p. 11623-11627, 1994.
- 93 HERTWIG, R. H.; KOCH, W. On the parameterization of the local correlation functional. What is Becke-3-LYP? **Chemical Physics Letters**, v. 268, n. 5-6, p. 345-351, 1997.
- 94 PEVERATI, R.; TRUHLAR, D. G. Improving the Accuracy of Hybrid Meta-GGA Density Functionals by Range Separation. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 2, n. 21, p. 2810-2817, 2011.
- 95 SCHMIDT, M. W. et al. General atomic and molecular electronic-structure system. **Journal of Computational Chemistry**, v. 14, n. 11, p. 1347-1363, 1993.

- 96 GORDON, M. S.; SCHMIDT, M. W. Advances in electronic structure theory: GAMESS a decade later. **Theory and Applications of Computational Chemistry: The First Forty Years**, v. CHAPTER 41, 2005.
- 97 FLANIGEN, E. M.; BENNETT, J. M.; GROSE, R. W.; COHEN, J. P.; PATTON, R. L.; KIRCHNER, R. M. Silicalite, a new hydrophobic crystalline silica molecular-sieve. **Nature**, v. 271, n. 5645, p. 512-516, 1978.
- 98 KOKOTAILO, G. T. et al. Structure of synthetic zeolite zsm-5. **Nature**, v. 272, n. 5652, p. 437-438, 1978.
- 99 GIUDICI, R.; KOUWENHOVEN, H. W.; PRINS, R. Comparison of nitric and oxalic acid in the dealumination of mordenite. **Applied Catalysis a-General**, v. 203, n. 1, p. 101-110, 2000.
- 100 BOXHOORN, G.; KORTBEEK, A. G. T. G.; HAYS, G. R.; ALMA, N. C. M. A high-resolution solid-state si-29 nmr-study of zsm-5 type zeolites. **Zeolites**, v. 4, n. 1, p. 15-21, 1984.
- 101 FYFE, C. A.; GRONDEY, H.; FENG, Y.; KOKOTAILO, G. T. Natural-Abundance Two-Dimensional ²⁹Si-MAS-NMR: Investigation of the Three-Dimensional Bonding Connectivities in the Zeolite Catalyst ZSM-5 **J. Am. Chem. soc.**, v. 112, p. 8812-8820, 1990.
- 102 KLINOWSKI, J.; CARPENTER, T. A.; GLADDEN, L. F. High-resolution solid-state nmr-studies of temperature-induced phase-transitions in silicalite (zeolite zsm-5). **Zeolites**, v. 7, n. 1, p. 73-78, 1987.
- 103 JANSEN, J. C.; VANDERGAAG, F. J.; VANBEKKUM, H. Identification of zsm-type and other 5-ring containing zeolites by ir spectroscopy. **Zeolites**, v. 4, n. 4, p. 369-372, 1984.
- 104 FLANIGEN, E. M.; KHATAMI, H.; SZYMANSKI, H. A. Infrared structural studies of zeolite frameworks. **Advances in Chemistry Series**, n. 101, p. 201-&, 1971 1971. ISSN 0065-2393. Disponível em: <Go to ISI>://WOS:A1971J857200016 >.
- 105 KIM, C. S.; WOO, S. I. Characterization of cr silica ethylene polymerization catalyst by tpo tpr and ft-ir. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 73, n. 2, p. 249-263, 1992.
- 106 FENDORF, S. E.; SPARKS, D. L. Mechanisms of chromium(iii) sorption on silica .2. Effect of reaction conditions. **Environmental Science & Technology**, v. 28, n. 2, p. 290-297, 1994.
- 107 SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Principles of instrumental analysis**. Philadelphia: Saunders College Pub. 1998.
- 108 PETIT, S.; RIGHI, D.; MADEJOVÁ, J.; DECARREAU, A. Interpretation of the infrared NH₄⁺ spectrum of the NH₄⁺-clays: application to the evaluation of the layer charge. **Clay Minerals**, v. 34, n. 4, p. 543-549, 1999.
- 109 PARRY, E. P. An infrared study of pyridine adsorbed on acidic solids characterization of surface acidity. **Journal of Catalysis**, v. 2, n. 5, p. 371-379, 1963.

- 110 HEMMANN, F.; JAEGER, C.; KEMNITZ, E. Comparison of acidic site quantification methods for a series of nanoscopic aluminum hydroxide fluorides. **Rsc Advances**, v. 4, n. 100, p. 56900-56909, 2014.
- 111 CHAKRABORTY, B.; VISWANATHAN, B. Surface acidity of MCM-41 by in situ IR studies of pyridine adsorption. **Catalysis Today**, v. 49, n. 1-3, p. 253-260, 1999.
- 112 RODRIGUES, M. V.; VIGNATTI, C.; GARETTO, T.; PULCINELLI, H.; SANTILLI, C. V.; MARTINS, L. Glycerol dehydration catalyzed by MWW zeolites and the changes in the catalyst deactivation caused by porosity modification. **Applied Catalysis a-General**, v. 495, p. 84-91, 2015.
- 113 JANAS, J.; GURGUL, J.; SOCHA, R. P.; KOWALSKA, J.; NOWINSKA, K.; SHISHIDO, T.; CHE, M.; DZWIGAJ, S. Influence of the Content and Environment of Chromium in CrSiBEA Zeolites on the Oxidative Dehydrogenation of Propane. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 30, p. 13273-13281, 2009.
- 114 GIERADA, M.; MICHORCZYK, P.; TIELENS, F.; HANDZLIK, J. Reduction of chromia-silica catalysts: A molecular picture. **Journal of Catalysis**, v. 340, p. 122-135, 2016.
- 115 JOZWIAK, W. K.; LANA, I. G. D. Interactions between the chromium oxide phase and support surface; redispersion of alpha-chromia on silica, alumina and magnesia. **Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions**, v. 93, n. 15, p. 2583-2589, 1997.
- 116 MCDANIEL, M. P. et al. **Methods of preparing a polymerization catalyst**. OFFICE, U. S. P. A. T. United States: Chevron Phillips Chemical Company LP. US 7,589,044 B2 33 p. 2009.
- 117 GROENEVELD, C. et al. Hydrogenation of olefins and polymerization of ethene over chromium oxide-silica catalysts .1. Preparation and structure of the catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 59, n. 2, p. 153-167, 1979.
- 118 GROEN, J. C.; PEFFER, L. A. A.; PEREZ-RAMIREZ, J. Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 60, n. 1-3, p. 1-17, 2003.
- 119 SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface-area and porosity (recommendations 1984). **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.
- 120 TAO, Y.; KANO, H.; GROEN, J. C.; KANEKO, K. Characterization of alkaline post-treated ZSM-5 zeolites by low temperature nitrogen adsorption. **Characterization of Porous Solids VII - Proceedings of the 7th International Symposium on the Characterization of Porous Solids (Cops-Vii), Aix-En-Provence, France, 26-28 May 2005**, v. 160, p. 279-286, 2006.
- 121 SHIRAZI, L.; JAMSHIDI, E.; GHASEMI, M. R. The effect of Si/Al ratio of ZSM-5 zeolite on its morphology, acidity and crystal size. **Crystal Research and Technology**, v. 43, n. 12, p. 1300-1306, 2008.

- 122 ERDEM, A.; SAND, L. B. Crystallization and metastable phase-transformations of zeolite zsm-5 in the $(\text{tpa})_2\text{o}-\text{na}_2\text{o}-\text{k}_2\text{o}-\text{al}_2\text{o}_3-\text{sio}_2-\text{h}_2\text{o}$ system. **Journal of Catalysis**, v. 60, n. 2, p. 241-256, 1979.
- 123 VANKONINGSVELD, H.; VANBEKKUM, H.; JANSEN, J. C. On the location and disorder of the tetrapropylammonium (tpa) ion in zeolite zsm-5 with improved framework accuracy. **Acta Crystallographica Section B-Structural Science**, v. 43, p. 127-132, 1987.
- 124 AJIKUMAR, P. K. et al. Morphology and growth aspects of Cr(N) phases on gas nitridation of electroplated chromium on AISI 316 LN stainless steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 201, n. 1-2, p. 102-107, 2006.
- 125 HUNGER, M.; KARGER, J.; PFEIFER, H.; CARO, J.; ZIBROWIUS, B.; BULOV, M.; MOSTOWICZ, R. Investigation of internal silanol groups as structural defects in zsm-5-type zeolites. **Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I**, v. 83, p. 3459-3468, 1987.
- 126 DIAZ, I. et al. Surface structure of zeolite (MFI) crystals. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 25, p. 5226-5232, Dec 14 2004.
- 127 LANG, L.; LIU, X.; ZHANG, B. Controlling the orientation and coverage of silica-MFI zeolite films by surface modification. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 9, p. 4886-4890, 2009.

APÊNDICE

Pedido de patente depositado junto ao INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial



Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT

Número do Processo: BR 10 2016 017774 0

Dados do Depositante (71)

Depositante 1 de 1

Nome ou Razão Social: UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA JULIO DE MESQUITA FILHO

Tipo de Pessoa: Pessoa Jurídica

CPF/CNPJ: 48031918000124

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Jurídica: Instituição de Ensino e Pesquisa

Endereço: Rua Quirino de Andrade, 215

Cidade: São Paulo

Estado: SP

CEP: 01049-010

País: Brasil

Telefone: 11 5084-5330

Fax: 115084-5334

Email: tinoco@tinoco.com.br

Dados do Pedido

Natureza Patente: 10 - Patente de Invenção (PI)

Título da Invenção ou Modelo de Utilidade (54): PROCESSO DE OBTENÇÃO DE CROMOSSILICATOS

MICROPOROSOS E PRODUTO OBTIDO

Resumo: É descrita a invenção de um processo de obtenção de cromossilicatos microporosos mediante síntese hidrotermal de novos catalisadores heterogêneos à base de cromossilicatos na ausência de compostos orgânicos ou de agentes direcionadores de estruturas, de relação molar $\text{Na}_2\text{O} : (0,1-0,5) \text{Cr}_2\text{O}_3 : (7-30) \text{SiO}_2 : (20-80) \text{H}_2\text{O}$, com tratamento do material sólido obtido após a síntese hidrotermal que envolve uma etapa de centrifugação e uma de dissolução fracionada, com consequente separação de duas fases sólidas distintas: sólido amorfo (verde escuro) e cromossilicato cristalino (verde claro).

Figura a publicar: 2

Dados do Inventor (72)

Inventor 1 de 2

Nome: JOSÉ GERALDO NERY

CPF: 06952407812

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Física: Professor do ensino superior

Endereço: Rua Cristóvão Colombo, nº 2265, Jardim Nazareth

Cidade: São José do Rio Preto

Estado: SP

CEP: 15054-000

País: BRASIL

Telefone: (11) 339 37904

Fax:

Email: auin@unesp.br

Inventor 2 de 2

Nome: ROBERTO ANTONIO LUIZON FILHO

CPF: 32263012842

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Física: Outras ocupações não especificadas anteriormente

Endereço: Rua Cristóvão Colombo, nº 2265, Jardim Nazareth

Cidade: São José do Rio Preto

Estado: SP

CEP: 15054-000

País: BRASIL

Telefone: (11) 339 37904

Fax:

Email: auin@unesp.br

Apresentação de trabalho em congresso

LUIZON FILHO, R. A.; TEODORO, G. C.; CANCELLA, E. P.; POSSATO, L. G.; MARTINS, L.; NERY, J. G. Synthesis and characterization of aluminum free chromium silicate with MFI topology and its application as heterogeneous catalyst in the glycerol conversion into fine chemicals. XIII Encontro da SBPMat, João Pessoa, 28 de Setembro a 02 de Outubro de 2014.

LUIZON FILHO, R. A.; TEODORO, G. C.; POSSATO, L. G.; MARTINS, L.; NERY, J. G. Comparison between synthesized CrMFI and commercial high silica MFI zeolites on gas phase glycerol conversion into liquid products. 18º Congresso brasileiro de catálise: descobrindo novas rotas para o desenvolvimento sustentável, Porto Seguro, 13 a 17 de Setembro de 2015.