MARIANA VEIGA RODRIGUES

Estudo da acessibilidade aos sítios ativos e desativação na desidratação do glicerol utilizando catalisadores zeolíticos lamelares

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

Orientador: Prof. Dr. Leandro Martins

Araraquara
2014

MARIANA VEIGA RODRIGUES

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

Araraquara, 25 de julho de 2014.

BANCA EXAMINADORA

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

Profª Drª REGINA CELIA GALVÃO FREM
Instituto de Química, UNESP – Araraquara

Prof. Dr. DILSON CARDOSO
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, UFSCar – São Carlos

FICHA CATALOGRÁFICA

Rodrigues, Mariana Veiga
R696e Estudo da acessibilidade aos sítios ativos e desativação na desidratação do glicerol utilizando catalisadores zeolíticos lamelares / Mariana Veiga Rodrigues. – Araraquara : [s.n], 2014
91 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Leandro Martins

1. Glicerina. 2. Acessibilidade. 3. Catálise heterogênea. 4. Desidratação. 5. Síntese inorgânica. I. Título.

Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara
Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

Dados Pessoais

Nome: Mariana Veiga Rodrigues
Filiação: José Rodrigues da Silva
Margareth Ferreira da Veiga Silva
Data de nascimento: 16 de julho de 1990
Naturalidade: São Paulo/SP
Nacionalidade: Brasileira
Estado civil: Solteira
Endereço residencial: Av. Alberto Toloi, 185 Apartamento: 41 do Bloco: 2 – Bairro: Quitandinha – Araraquara/SP

Formação Acadêmica

-Ensino Fundamental
Colégio Eniac em 1997.
E.E. Zilda Romeiro Pinto Pereira da Silva no período de 1998-2000.
Colégio Eniac no período de 2001-2004.

- Ensino Médio
Colégio Eniac no período de 2005-2007.

- Ensino Superior
Graduada no curso de Bacharelado em Química Tecnológica pela Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" /SP no período de 2008 a 2012.

- Curso de pós-graduação modalidade mestrado em química, área de concentração: Físico-Química, Título: *"Estudo de acessibilidade aos sítios ativos e desativação na desidratação do glicerol utilizando catalisadores zeolíticos lamelares"* sob a orientação do Prof. Dr. Leandro Martins, no Instituto de Química, UNESP, Araraquara, no período de 2012 a 2014 com auxílio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

Estágios e Bolsas auxílio

- Bolsa BAAE II - PROENC (Projeto de Ensino em Ciências), no Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" em 2008.

- Estágio de Iniciação Científica "Caracterização de efluente proveniente do processo de obtenção de leite de soja quanto ao teor de isoflavonas" sob a orientação da Prof. Dr. Mary Rosa Rodrigues de Marchi no Departamento de Analítica no Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", no período de 2010 a 2011 com auxílio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

- Estágio de Iniciação Científica com projeto intitulado **"**Síntese e caracterização de aluminas macro-/mesoporosas hierarquicamente ordenadas" sob a orientação do Prof. Dr. Leandro Martins no Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química na Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", no período de 2011 a 2012 com auxílio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

- Bolsa de Mestrado, no período de 2012 a 2014, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

- Bolsa de Estágio e Pesquisa no Exterior em 2013, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

Apresentação de Trabalhos em Congressos

RODRIGUES, M. V. GARETTO, T. MARTINS, L. Estudo da acessibilidade aos sítios ativos e desativação na desidratação do glicerol utilizando catalisadores zeolíticos lamelares. Trabalho apresentado oralmente e painel no XI Encontro Regional de Catálise, 2014, Campinas.

RODRIGUES, M. V. MARTINS, L. Estudo comparativo entre os métodos de síntese estático e agitado do precursor lamelar MWW. In: 17°Congresso Brasileiro de Catálise e VII Congresso de Catálise do Mercosul, 2013, Gramado.

GALLO, V. L. RODRIGUES, M. V. MARTINS, L. Síntese de aluminas porosas pelo processo sol-gel e moldes de emulsões com parafinas como fase apolar. In: 17° Congresso Brasileiro de Catálise e VII Congresso de Catálise do Mercosul, 2013, Gramado.

RODRIGUES, M. V. PASSOS, A. R. SANTILLI, C. V. MARTINS, L. Síntese de aluminas porosas pelo método sol-gel e na presença de parafinas com diferentes temperaturas de fusão. In: X Encontro Regional de Catálise, 2012, Araraquara. X Encontro Regional de Catálise, 2012.

RODRIGUES, M. V.; PASSOS, A. R.; SANTILLI, C. V.; MARTINS, L. Porosity control of aluminas by a dual soft template method using paraffin and surfactant.. In: 16º Congresso Brasileiro de Catálise, 2011, Campos do Jordão.

RODRIGUES, M. V.; PASSOS, A. R.; SANTILLI, C. V.; MARTINS, L. Aluminas porosas hierarquicamente estruturadas obtidas na presença de tensoativos e de parafinas. In: XXIII Congresso de Iniciação Científica UNESP, 2011, 1ª fase em Araraquara e 2ª fase em São Pedro.

Participação em Eventos

XI Encontro Regional de Catálise, 2014.

17° Congresso Brasileiro de Catálise e VII Congresso de Catálise do Mercosul, 2013.

IV International Workshop of Layered Materials, 2012.

Post Workshop School in Advanced Characterization Techniques of Layered Materials, 2012.

X Encontro Regional de Catálise, 2012.

16° Congresso Brasileiro de Catálise, 2011.

XXIII Congresso de Iniciação Científica UNESP, 2011.

XIV Encontro de Empresas Juniores da UNESP, 2010.

XVI EPEJ FEJESP, 2010.

Trainee-me FEJESP, 2010.

39ª Semana da Química - Tendências e Aplicações de uma Ciência Multifacetada, 2009.
Dia do Químico IQ/UNESP, 2009.
Physics and Chemistry of Climate Change and Entrepreneurship, 2009.
Dia do Químico IQ/UNESP, 2008.

Estágio no Exterior

- Bolsa de Estágio e Pesquisa no Exterior para a Universidad Nacional del Litoral, Santa Fé, Argentina, 2013 para o desenvolvimento do projeto "Glycerol dehydration catalyzed by coke resistant lamellar MCM-22 zeolites." Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

Dedico este trabalho inteiramente aos meus pais,
A minha mãe Margareth por ser minha fonte de inspiração
Ao meu pai que sempre me deu apoio e aonde estiver sei que está comigo
E ao meu irmão, minha fonte de alegria.

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço à Deus por proporcionar-me a vida e por colocar no meu caminho pessoas especiais que durante essa etapa foram essenciais para que eu chegasse até aqui.

Aos meus pais que sempre estavam dispostos a me apoiar, me dar força para seguir em frente e que são totalmente responsáveis pela pessoa que sou hoje. Mãe, em especial, quero te agradecer por segurar as pontas quando a dor foi praticamente insuportável. Pai, você está comigo sempre, em todos os momentos. Eu amo vocês.

A toda minha família, irmão, meus tios, avó e primos por amenizarem a dor, por ajudar na alegria e dar suporte na tristeza, por me amarem sempre e por estarem ao meu lado quando eu mais precisei.

Ao professor Leandro Martins por ter exercido um papel fundamental nessa etapa, tanto no profissional quanto no pessoal, provavelmente sem todo o apoio, compreensão, paciência e incentivo, eu teria desistido logo no início. Realmente, meu muito obrigada!

Aos meus amigos que me deram todo o suporte para seguir em frente e realizar meus sonhos, por abrirem meus olhos quando eu nada mais enxergava, por me darem esperança. Obrigada pela amizade de vocês, às amigas que me acompanham desde sempre: Sabrina, Andréa, Thais, Bruna, Camila, Vanessa e Aline; aos meus amigos que se tornaram minha família do interior: Bruno, Verônica, Luna, Milena, Vitória, Larissa e Karina.

Em especial, ao Bruno, muito obrigada por estar sempre presente, por me tirar do chão muitas vezes, por ter me ajudado nos momentos mais difíceis da vida, sem perder o humor e nem o carinho que sempre acompanhou nossa amizade.

Aos amigos do Grupo de Pesquisa em Catálise, pelos cafés, pelo companheirismo, pelas piadas, pelos momentos de alegria e descontração, pelas discussões científicas e filosóficas, por tornarem mais leve o trabalho.

Aos amigos do Grupo de Físico-Química de Materiais por sempre me receberem muito bem. Principalmente à Nalva e a Aline, por me ajudarem desde técnicas e discussões científicas a apoio emocional, que muito me foi oferecido centenas de vezes, muito obrigada.

Ao Grupo de Investigación en Ciencias y Ingeniería Catalíticas (Universidad Nacional del Litoral - Santa Fé - Argentina) por terem me recebido de braços abertos, em especial a Prof. Teresita Garetto por ter me ajudado do início ao fim da minha jornada argentina. ¡Muchas Gracias!

A todos os funcionários do Instituto de Química, da biblioteca, seção de pós-graduação, técnicos, por toda dedicação, ajuda e apoio durante esse período.

Ao Laboratório de Apoio e Uso Geral do DEMa/UFSCAR pelas medidas de microscopia.

À FAPESP pela bolsa de estudo concedida (2012/08305-2) e pelo apoio financeiro durante a execução deste trabalho.

E a todas as pessoas que contribuíram na execução desse trabalho, diretamente ou indiretamente.

“Só se pode alcançar um grande êxito
quando nos mantemos fiéis a nós mesmos.”

Friedrich Nietzsche

RESUMO

Este trabalho propõe o emprego de catalisadores lamelares ácidos na reação de desidratação do glicerol com seletividade para produtos de maior valor agregado, como a acroleína. Uma das motivações deste trabalho é a crescente produção e demanda de biodiesel, já que o principal co-produto oriundo do processo é o glicerol. A utilização deste glicerol torna-se imprescindível para uma produção mais eficiente de biodiesel.

Os catalisadores lamelares com a presença de micro e mesoporos foram sintetizados e avaliados em termos da acessibilidade dos reagentes aos sítios ácidos, conversão de glicerol e a seletividade a acroleína. Para tal espera-se evitar reações em série que induzem formação de coque e obter-se uma propriedade útil singular destes catalisadores. Os catalisadores ácidos poderiam obter grande conversão de glicerol e alta seletividade para a acroleína se não fosse à deposição de coque no catalisador.

As zeólitas lamelares MCM-36 e ITQ-2, que apresentam duas famílias de poros, geralmente têm desempenho catalítico destacado em comparação com a MCM-22, puramente microporosa. Baseado em relatos do uso destes catalisadores em outras reações químicas, o processo de esfoliação causa perda da força dos sítios ativos, mas em contrapartida ocorre a melhora na acessibilidade aos sítios mais internos superando a desvantagem obtida com a perda da força ácida.

Algumas caracterizações estruturais e superficiais foram utilizadas para compreensão dos mecanismos envolvidos e na avaliação do desempenho dos catalisadores, aplicando um amplo conjunto de técnicas experimentais. A acessibilidade aos sítios ativos mostrou-se como ponto crucial no desempenho dos catalisadores, aliada ao estudo da acidez e influências na catálise e na desativação dos materiais.

Palavras-chave: MWW, Desidratação do glicerol, Desativação, Pilarização, Deslaminação.

ABSTRACT

The layered MWW family, including the purely microporous MCM-22, pillared MCM-36 and delaminated ITQ-2, was used as catalysts in gas-phase dehydration of glycerol. The method used to produce the mesoporous zeolites minimized diffusion limitations and increased glycerol lifetime conversion due to the secondary system of pores created in the zeolites.

The chemical, structural and superficial properties of catalysts were characterized by X-ray diffraction, N_2 adsorption-desorption isotherms, SEM, TEM, NH_3-TPD and pyridine chemisorptions followed by IR-spectroscopy. The results clearly show that the modified zeolites with designed mesopore structure allowed a rapid diffusion and consequently improved the glycerol conversion.

Acid sites characterization revealed that the relative abundance of Brønsted and Lewis acid sites are important for the efficiency of the catalysis performed by these materials. The ^{13}C NMR spectra of the spent catalysts confirmed the change in the nature and amount of carbonaceous deposits due to pore-structure properties of the catalysts, *i.e.* the formation of polyaromatics compounds are more abundant inside zeolite pores but polyglycols are preferentially formed in the outer surface of the zeolites MCM-36 and ITQ-2, as expected for the more exposed sheets.

Keywords: MWW. Glycerol dehydration. Deactivation. Pillarization. Delamination.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Progresso das partículas presentes na mistura de síntese para a formação da zeólita cristalina. 22

Figura 2 – Representação esquemática da formação da MCM-22 a partir da calcinação e demonstração dos canais de poros da estrutura. 27

Figura 3 – Família MWW com a disposição das lâminas de cada derivado, a distância entre estas e o processo de modificação aplicado. 29

Figura 4 – Produção de biodiesel anual no Brasil 31

Figura 5- Propriedades físico-químicas e estrutura molecular do glicerol. 33

Figura 6 – Processo de transesterificação utilizado na produção do biodiesel. 33

Figura 7 – Distribuição do consumo de glicerol por setor. 34

Figura 8 – Processos possíveis na aplicação do glicerol cru. 35

Figura 9 - Oxidação seletiva do propeno. 37

Figura 10 – Síntese industrial do poliacrilato de sódio, material superabsorvente. 38

Figura 11 – Etapas químicas da produção industrial da DL-metionina 38

Figura 12 - Esquema do processo hidrotérmico com agitação. 42

Figura 13 – Sequência dos métodos de expansão, pilarização e esfoliação para a síntese das zeólitas MCM-22 3D, MCM-36 pilarizada e ITQ-2 esfoliada. 44

Figura 14 - Difratogramas de raios X para as amostras agitada e estática (a), curva de cristalinidade para os dois métodos (b) e difratogramas de raios X conforme o tempo de tratamento hidrotérmico para as amostras agitada (c) e estática (d). 49

Figura 15 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura para as amostras sintetizadas pelo método agitado (A) e estático (B). 51

Figura 16 - Taxa de nucleação (linha cheia) e curva de crescimento do cristal (linha tracejada) para amostra agitada e estática. 52

Figura 17 - Isotermas de dessorção e adsorção de nitrogênio (A) e distribuição de poros (B) para as amostras de zeólita precursora agitada e estática. 53

Figura 18 - Caracterizações da superfície ácida: perfis de dessorção de amônia a temperatura programada em (A) e espectros de quimissorção de piridina seguida por espectroscopia na região do infravermelho com o aumento na temperatura para a amostra agitada em (B) e amostra estática em (C). 54

Figura 19 - Conversão do glicerol em 6 horas de reação nas amostras MCM-22 estática e agitada. 55

Figura 20 - Difratogramas de raios-X para as amostras sintetizadas a partir da aplicação dos métodos de expansão, pilarização e esfoliação. 56

Figura 21 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura das zeólitas MCM-22 calcinadas sem aplicação do tratamento alcalino de expansão (A) e zeólitas ITQ-2 submetidas ao tratamento de expansão (B). 57

Figura 22 - Micrografias realizadas com microscópio eletrônico de transmissão (MET) das amostras em (a) lâminas ordenadas da MCM-22, (b) conjunto de lâminas separadas da ITQ-2. 57

Figura 23 – Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e distribuição de poros* para os métodos A e B. *Determinado por BJH. 58

Figura 24 - Ilustração da esfoliação parcial de uma amostra de ITQ-2 e da formação dos poros de agregação de diferentes tamanhos na MCM-36 e ITQ-2. 59

Figura 25 - Espectros de ressonância magnética nuclear para as zeólitas sintetizadas nos métodos A e B. 60

Figura 26 - Curvas de dessorção a temperatura programada de amônia nos métodos A e B e da alumina de referência. 62

Figura 27 – Adsorção da piridina nos diferentes sítios ácidos em (1) sítios de Brønsted e (2) sítios de Lewis. 63

Figura 28 - Espectros na região do infravermelho de quimissorção de piridina. 64

Figura 29- Prováveis etapas simplificadas da reação de desidratação do glicerol nos sítios de Brønsted e Lewis, que geram reações em série e em paralelo. 65

Figura 30 - Conversões do glicerol com o tempo das amostras do método A e B. 66

Figura 31 - Efeito do tempo no comportamento catalítico (seletividade, balanço de carbono e conversão do glicerol) das amostras sintetizadas no método A e B. 68

Figura 32 – Valores de TOF calculados a partir da conversão do glicerol para as amostras nos dois métodos de síntese. 70

Figura 33 - Curvas termogravimétricas dos catalisadores após 6h de reação (Método A e B). 71

Figura 34 - Distribuição de poros dos materiais antes e após a reação de desidratação do glicerol para os métodos A e B. Curva com símbolos e linha referente a distribuição de poros após 6h de reação e Curva tracejada referente a amostra pré-reação. 72

Figura 35 – Espectro de RMN 13C das amostras após 6h de reação para os métodos A e B. 73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química e propriedades texturais das amostras. 61

Tabela 2 – Principais resultados da aplicação das amostras sintetizadas na reação de desidratação do glicerol. 69

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

2D - Bidimensional

3D - Tridimensional

ANP - Agência Nacional do Petróleo

BJH - Barrett - Joyner - Halenda

BtL - Biomass to Liquid

CTMABr - Brometo de cetiltrimetil amônio

HMI - Hexametilenoimina

HY - Zeólita Y Protônica

IEZ - Zeólita Interlamelares Expandidas

ITQ-2 - Instituto de Tecnologia 2

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry

IZA - International Zeolite Association

MCM-22 - *Mobil Crystalline Material 22*

MCM-36 - *Mobil Crystalline Material 36*

MCM-49 - *Mobil Crystalline Material 49*

MCM-56 - *Mobil Crystalline Material 56*

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão

MFI - *Mobil Five*, denominação topológica da IZA para a estrutura zeolítica ZSM-5

MWW - Denominação topológica da IZA para a estrutura zeolítica MCM-22

Py-IV-FT - Quimissorção de Piridina acoplado a Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

RMN - Ressonância Magnética Nuclear

SAPO - Silicoaluminofosfatos

TEOS - Ortosilicato de Tetraetila

TOF - Turnover of Frequency

TPAOH - Hidróxido de Tetrapropilamônio

TPD-NH_3 - Dessorção de Amônia a Temperatura Programada

ZSM-5 - Zeolite Socony Mobil-5, de acordo com a classificação da International Zeolite Association, IZA

Sumário

Motivações e Objetivos 16

Capítulo 1: Revisão Bibliográfica 19

1.1 Zeólitas 20

1.1.1 Introdução 20

1.1.2 Síntese de zeólitas 21

1.2 Zeólitas lamelares 23

1.2.1 Introdução 23

1.2.2 Estrutura MWW 25

1.3 Glicerol 31

1.3.1 Introdução 31

1.3.2 Características físico-químicas 33

1.3.3 Principais usos 34

1.3.4 Desidratação do glicerol 37

Capítulo 2: Procedimento Experimental 41

2.1 Sínteses 42

2.1.1 Síntese da zeólita precursora (MCM-22P) 42

2.1.2 Zeólitas modificadas: expansão, pilarização e esfoliação. 43

2.2 Caracterizações 44

2.3 Avaliação catalítica 46

Capítulo 3: **Resultados e Discussão** 48

3.1 Zeólita precursora (MCM-22P) 49

3.2 Zeólitas modificadas e 3D convencional 55

3.2.1 Caracterizações estruturais 55

3.2.1 Medidas de acidez 61

3.2.2 Avaliação catalítica: desidratação do glicerol 64

Capítulo 4: **Considerações Finais** 75

REFERÊNCIAS 77

APÊNDICES 81

APÊNDICE 1: Planilha de cálculo da síntese da zeólita MCM-22P 82

APÊNDICE 2: Planilhas de cálculo de síntese da zeólita MCM-22 expandida, ITQ-2 esfoliada e MCM-36 pilarizada. 83

APÊNDICE 3: Espectros na região do infravermelho de quimissorção de piridina em todas as temperaturas. 84

APÊNDICE 4: Planilha de reação para o cálculo de TOF, seletividade e conversão na desidratação do glicerol. 85

APÊNDICE 5: Cromatogramas referentes a injeção da alíquota de reação. 88

Motivações e Objetivos

As zeólitas são alumino-silicatos cristalinos microporosos, que possuem estruturas tridimensionais e no presente momento há cerca de 200 estruturas que são formalmente reconhecidas pela IZA ("International Zeolite Association"). O aumento deste número é uma tendência, já que há mais de meio século, as sínteses de zeólitas continuam sendo desenvolvidas e exploradas visando à descoberta de novos materiais microporosos para expansão dos benefícios práticos das zeólitas em catálise heterogênea, adsorção e troca iônica.[1]

Do ponto de vista da catálise, a eficiência das zeólitas é atribuída as suas características peculiares em comparação com outros catalisadores. Estas estruturas apresentam altas áreas específicas e grande capacidade de adsorção que variam em um amplo aspecto: (1) do alto caráter hidrofóbico ao alto caráter hidrofílico; (2) estruturas e composições que permitem a criação de sítios ativos e a variação de suas características, como força e concentração que também podem ser controladas como desejado; (3) cavidades e canais com tamanhos compatíveis com a maioria dos reagentes utilizados na indústria química e uma estrutura complexa de canais que demonstra seletividades de forma diferentes, o que as torna aplicáveis em uma gama de processos.[2]

Apesar de todas essas vantagens, as zeólitas apresentam um inconveniente em relação ao bloqueio dos poros quando utilizadas em alguns processos, isto se deve ao fato de que os poros zeolíticos exibem diâmetros de poros na ordem de microporos. O bloqueio dos poros deve-se a baixa difusão de reagentes ou produtos e a formação de compostos carbonáceos, chamados de coque, que ficam retidos no catalisador. Algumas rotas sintéticas que envolvem a criação de meso e macroporos para o aumento da acessibilidade e da difusão das moléculas de reagentes através da estrutura, são alternativas viáveis para solucionar este problema.[2]

Os sólidos lamelares, também chamados de sólidos 2D, estão sendo extensivamente utilizados e estudados por causa das suas interessantes propriedades fundamentais e valiosas aplicações. As zeólitas lamelares são muito interessantes por apresentarem poros ajustáveis, altas áreas específicas e sítios ácidos fortes mais acessíveis do que nas essencialmente microporosas, sendo uma alternativa ao bloqueio dos poros nanométricos presentes nas zeólitas convencionais.

A presença de camadas intercaladas por compostos iônicos, que compensam as cargas presentes na superfície das lâminas, facilita os processos de expansão, pilarização e esfoliação, possibilitando a obtenção de novos materiais com diâmetros de poros maiores e com maior

acessibilidade aos sítios ativos, sem a perda das características físico-químicas das zeólitas convencionais.[2; 3; 4]

O descobrimento da zeólita MCM-22 marcou o começo da evolução das zeólitas como sólidos 2D e continua desempenhando um papel de destaque nesta contínua expansão. Este é um importante catalisador para processos de conversão de aromáticos, especialmente na reação de alquilação usada nos processos comerciais. As tecnologias do etilbenzeno e do cumeno com utilização de zeólitas MWW no processo correspondem a 50 % ou mais do mercado.[3; 5]

Novas oportunidades em aplicações catalíticas também surgem devido aos processos de pilarização e esfoliação da família MWW, a partir do precursor lamelar MCM-22P. Estas modificações trazem vantagens para processos catalíticos que envolvam reagentes, produtos ou intermediários de elevado peso molecular. Essas versões modificadas como MCM-36 pilarizada e ITQ-2 esfoliada atraem principalmente pela melhoria na acessibilidade aos sítios ativos. A principal diferença entre as zeólitas que tem um precursor lamelar e as zeólitas convencionais é que a catálise ocorre quase que exclusivamente na superfície destes materiais e não dentro dos canais de poros.[3]

Os pesquisadores da Mobil desenvolveram um processo de pilarização aplicado ao precursor lamelar MCM-22P, criando um novo material chamado MCM-36, sendo este o primeiro material zeolítico pilarizado. Apesar da modificação do precursor, o sistema de microporos dos anéis de 10 membros se mantém intacto no material final.[2] O processo consiste na expansão e na conseguinte pilarização, que forma um novo sistema de mesoporos e um consequente aumento na área específica do material em comparação com a MCM-22. Os mesoporos têm dimensão de 3,0 a 3,5 nm e este novo sistema de poros traz mais acessibilidade a sítios ativos mais internos, o que aumenta o interesse catalítico e de adsorção do material.[2]

De outra maneira, a partir do mesmo precursor lamelar pode-se obter um material com acessibilidade completa, possibilitando a síntese de novos sólidos com características de uma superfície microporosa totalmente acessível, assim os precursores inorgânicos são submetidos a um processo de esfoliação.[4]

No processo de esfoliação, o objetivo é separar completamente as lâminas do precursor. O material final é totalmente desordenado no espaço, apresenta um aspecto similar a um "castelo de cartas" baseado na distribuição randômica das camadas individuais. No entanto, é importante ressaltar que apesar destes materiais esfoliados serem sólidos desordenados, não devem ser considerados como amorfos ou sem qualquer tipo de estruturação, pelo contrário é

possível determinar suas características estruturais e propriedades físico-químicas, usando uma análise adequada dos resultados provenientes das caracterizações do material.[4]

Em síntese, a zeólita ITQ-2, derivada esfoliada do precursor MCM-22P, apresenta as características e propriedades correspondentes a uma estrutura zeolítica altamente acessível, constituída de camadas MWW individuais com uma distribuição aleatória no espaço, combinando acidez e a estabilidade hidrotérmica das zeólitas convencionais em conjunto com elevada acessibilidade às moléculas volumosas. A zeólita ITQ-2 combina os benefícios dos materiais zeóliticos com as de um material mesoporoso.[4]

Neste cenário, o uso das zeólitas modificadas, por meio de pilarização e esfoliação, permitiu uma expansão no número de reações em que as zeólitas podem ser aplicadas como catalisador. Por isso, o emprego destes materiais derivados foi amplamente utilizado nos últimos anos com bons resultados.[4]

Partindo deste fato, aliado a alta demanda mundial de combustíveis e a uma redução na disponibilidade de combustíveis fósseis, o biodiesel entra como alternativa em recursos para suprir essa necessidade. Entretanto, a produção de biodiesel gera um co-produto: o glicerol em grande quantidade (a cada 9 kg de biodiesel produzido tem-se a geração de 1 kg de glicerol), sendo assim é necessário a aplicação deste produto ou aumentar seu valor agregado para que a produção de biodiesel se torne mais vantajosa e rentável. Entre as formas de valorização estão os processos de oxidação, reforma, hidrogenólise, esterificação, eterificação e condensação. Outra alternativa, é a desidratação do glicerol para a formação de acroleína, aplicada na obtenção do ácido acrílico, que apresenta um vasto uso na produção de adesivos, tintas, plástico e superabsorventes.[4; 5; 6; 7]

A atividade catalítica depende diretamente da acidez e do tamanho dos poros presente no material. Para a reação de desidratação do glicerol, os catalisadores com microporos têm uma menor atividade catalítica em comparação com materiais que apresentam mesoporos e em termos de acidez tem-se que sítios ácidos de Brønsted com força fraca e média catalisam a produção de acroleína.[7; 8]

Neste contexto, este trabalho tem como objetivo a aplicação das zeólitas de estrutura MWW, incluindo MCM-22 microporosa, MCM-36 pilarizada e ITQ-2 esfoliada, na desidratação do glicerol a acroleína visando a valorização do glicerol bruto gerado na produção de biodiesel.

Capítulo 1:

Revisão Bibliográfica

1.1 Zeólitas

1.1.1 Introdução

Em termos formais, as zeólitas são definidas como estruturas formada por tetraedros interconectados e por um longo tempo foram conhecidas como alumino-silicatos cristalinos microporosos, constituídos por unidades de construção de AlO_4 e SiO_4 conectados através de pontes de oxigênio, entretanto o silício pode ser substituídos por outros heteroátomos. Isto significa que estas são construídas a partir de unidades TO_4, onde T= Fe, Ge, Ti, B, Ga etc. As combinações entre os tetraedros constituintes da estrutura formam unidades de construção secundárias que dão origem a anéis de 4-, 5- e 6- membros ou até de 8-, 10- e 12- membros. A variedade dos sistemas de canais tem origem na conectividade tridimensional formada pelos unidades secundárias.[1]

Atualmente, mais de 200 estruturas são reconhecidas com diferentes tamanhos, formas e conectividade entre os canais geralmente com anéis de 8- a 30- membros. O tamanho da entrada do canal zeolítico supera em alguns casos 1 nm, mas deve-se ressaltar que para aplicações industriais o diâmetro máximo utilizado é de 0,74 nm (anéis de 12 membros).[9]

A cristalinidade é um dos maiores recursos das zeólitas aliado com sua estabilidade térmica e hidrotérmica. Devido a presença de poros uniformes na ordem de microporos, as zeólitas exibem seletividade, distinguindo moléculas pelo seu tamanho e forma. As zeólitas apresentam importantes aplicações em processos de separação e adsorção. Esta propriedade é muito útil em inúmeras aplicações como a deionização da água e a formulação de detergentes.[10]

A presença do alumínio é crucial na catálise, pois este introduz uma carga negativa na rede zeolítica e para a compensação dessas cargas há a formação de sítios ácidos. A concentração de sítios de Brønsted é controlada pela composição química da zeólita enquanto a força ácida por sítio diminui com o aumento da quantidade de alumínio na rede. A existência de sítios ácidos fortes e ajustáveis favorece a utilização do material em um grande número de reações catalisadas por sítios ácidos, principalmente processos de interesse como refino de óleos e indústrias petroquímicas.[1; 10]

As zeólitas representam um grupo importante na catálise heterogênea da indústria com várias aplicações em larga escala como em refino e na petroquímica e com potencial crescente como catalisador ambiental e na produção de química fina.[9]

A descoberta de novas estruturas e a expansão do conhecimento sobre as zeólitas é o principal foco de interesse e inovação nesta área já que este material oferece uma variedade de

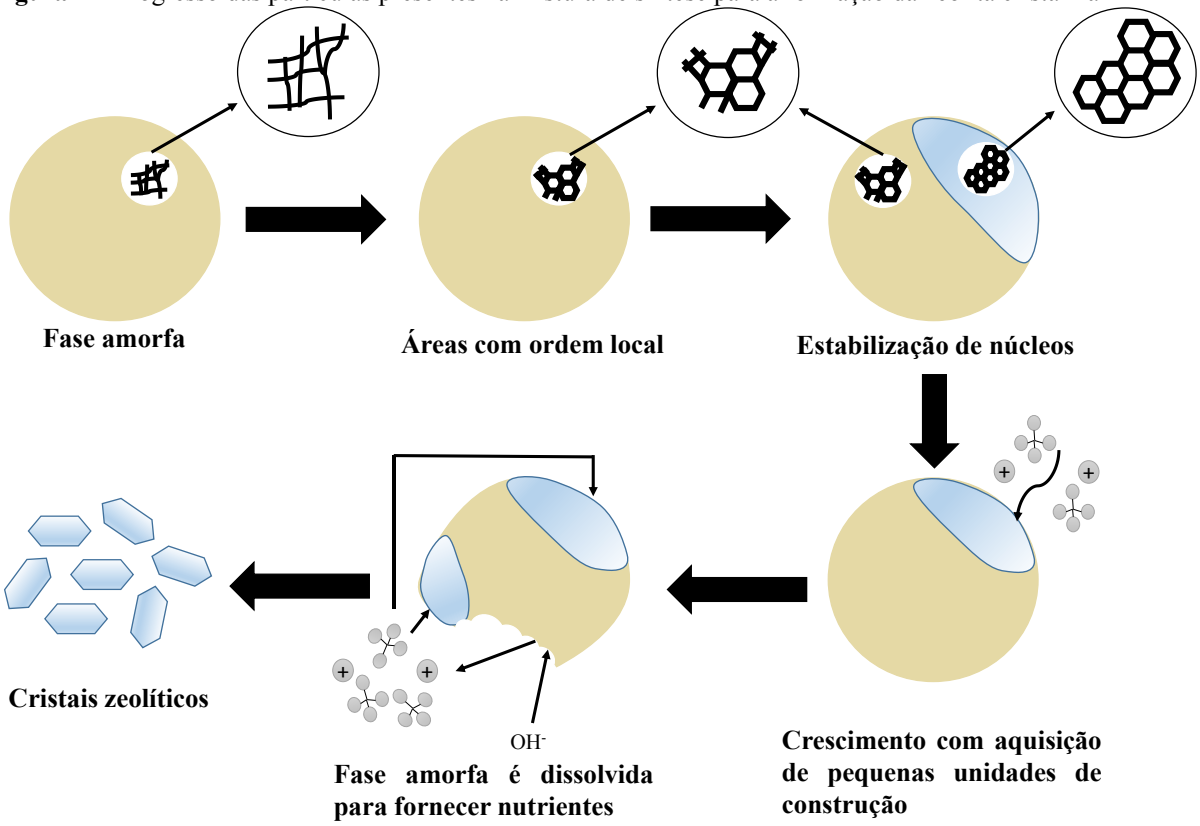
modificações e oportunidades para melhoria de suas propriedades. Além do que as perspectivas para o prosseguimento e aumento da aplicação das zeólitas como catalisadores industriais dependem basicamente do ajuste fino das características desses materiais para que atenda a necessidade dos objetivos de cada processo específico.[9; 11]

1.1.2 Síntese de zeólitas

A síntese de zeólitas e zeótipos é conhecida por ser um processo complexo que depende de um amplo número de parâmetros, estes podem influenciar nas taxas de cristalização, nos produtos formados e nas suas propriedades particulares como a morfologia, o hábito e a distribuição do tamanho do cristal. Estes parâmetros estão inseridos nas condições de cristalização destes materiais, que são definidas como a temperatura, agitação, uso de sementes e envelhecimento, como também podem estar vinculados com a composição química utilizada para a síntese. Assim o pH, a quantidade de água e a razão em mol de reagentes essenciais como direcionadores de estrutura, concentração entre os componentes e a força iônica do meio contribuem para o resultado final.[12]

Cinco etapas são necessárias para a formação de cristais zeolíticos e estão enumeradas a seguir, na Figura 1 demonstra-se a ilustração do processo: (1) uma mistura de reagentes amorfos que contenha os íons formadores da estrutura em um meio geralmente básico. Isto leva a formação de uma mistura heterogênea que é chamada de fase amorfa primária; (2) a mistura reacional é aquecida a temperaturas acima de 100 °C sob pressões autógenas em autoclaves metálicas, este processo é conhecido como tratamento hidrotérmico. Previamente a este pode ser necessária uma etapa de envelhecimento; (3) ocorre a formação da fase amorfa secundária, que consiste em um pseudo equilíbrio com a solução, há evidências de que esta fase possui algumas pequenas ordenações estruturais com a presença de cátions orgânicos; (4) Após um tempo de indução, a formação de núcleos começa; e por último mas não menos importante (5) o crescimento do cristal é iniciado com o uso dos nutrientes disponíveis na fase amorfa.[12]

Figura 1 – Progresso das partículas presentes na mistura de síntese para a formação da zeólita cristalina.



Fonte: CUNDY, C. S.; COX, P. A. – adaptado da ref. [13]

Estas etapas não são muito bem definidas para muitas zeólitas, mas em todo caso existe uma dificuldade em diferenciá-las devido a sobreposição de alguma destas ou por dificuldades experimentais.

Na etapa de nucleação, aceita-se que o processo ocorre progressivamente ordenando-se dentro da mistura de síntese, que é conduzida através de um mecanismo reversível de quebra e reconstrução de ligações químicas na estrutura catalisada por hidroxilas. Os cátions e direcionadores de estrutura tem um papel fundamental no processo de nucleação por se auto organizarem com as espécies óxido metálicas em geometrias preferenciais, devido a interações eletrostáticas e interações de Van der Waals.

Na etapa de crescimento do cristal, existem dois estágios intermediários cruciais, o desenvolvimento de uma ordem local e a permissão da descontinuidade do processo de nucleação. Em geral, as partículas podem crescer de duas maneiras: (1) por adição de unidades de crescimento unitárias e (2) por agregação. Enquanto há evidências abundantes para a agregação e coalescência de macrocristais zeolíticos durante seu crescimento, o mecanismo de crescimento predominante, claramente, envolve a adição de unidades muito pequenas passo a passo.[13]

Como dito anteriormente vários aspectos podem influenciar na síntese de zeólitas. A alcalinidade da mistura de síntese pode afetar a cristalização e o produto final, já que em valores altos de pH, a solubilidade das fontes de Si e Al aumenta, enquanto que o grau de polimerização de ânions silicatos diminui e acelera a polimerização de polissilicatos e de ânions aluminato.

Em consequência, o aumento da alcalinidade diminui os períodos de indução e nucleação, acelerando assim a cristalização das zeólitas. A alteração na alcalinidade também pode afetar o tamanho de partícula do material, o aumento desta pode resultar na diminuição do cristal, tanto como fornecer uma distribuição randômica de tamanho das partículas.[14]

Outro parâmetro importante é a aplicação de uma etapa de envelhecimento na síntese, que consiste em um período onde uma mistura homogênea dos reagentes é disposta por um tempo específico antes do tratamento hidrotérmico. O envelhecimento tem efeitos importantes na química da mistura de síntese, afetando a nucleação e a cinética de crescimento do cristal. Acredita-se que o germe é formado durante este período e ficam efetivamente adormecidos até que a temperatura seja elevada, durante um período de envelhecimento moderado. Assim, as influências na nucleação e no crescimento que a etapa de envelhecimento pode acarretar são: (1) aumento na taxa de nucleação; (2) redução do período de indução e no tempo de duração da cristalização; (3) reduz o tamanho do cristal e (4) aumenta a quantidade de cristais formados.[14]

Tipicamente, zeólitas são sintetizadas em laboratório sob condições estáticas, mas diversos estudos demonstram que a agitação durante a síntese pode efetivamente modificar a cinética de cristalização, em particular o tamanho do cristal. Cristais pequenos são obtidos com aplicação de agitação, já que a supersaturação pode ser rapidamente atingida devido a aceleração no transporte de massa. Também observa-se que a agitação modifica a seletividade para a formação de uma zeólita específica dentre outra fase zeolítica.[15; 16]

1.2 Zeólitas lamelares

1.2.1 Introdução

Os sólidos que apresentam estrutura laminar são bidimensionais, possuindo átomos ligados entre si em duas direções no espaço com a formação de lâminas e na direção perpendicular ao plano laminar são fracamente ligadas por interações eletrostáticas de Van der Waals ou ligações de hidrogênio.[4]

Tradicionalmente, as zeólitas se manifestam em uma única estrutura tridimensional e contínua, aparentemente com crescimento direto em todas as direções. Sua geometria era fixa,

formada em uma única etapa e não era possível mudanças significativas sem degradação estrutural.

Entretanto, em 1990 foi descoberto o primeiro precursor zeolítico lamelar, MCM-22P, composto por lâminas com estrutura MWW com a espessura de uma cela unitária, alinhada verticalmente mas sem interações covalentes. A estrutura tridimensional é obtida após a calcinação do precursor onde ocorre a contração do espaço interlaminar e a condensação responsável pela formação das pontes Si-O-Si.[17] Após estas descoberta, outros precursores zeolíticos foram reconhecidos como sólidos lamelares ou preparado tal como estes, constituindo atualmente uma família de sólidos bidimensionais e tridimensionais.[2]

As zeólitas lamelares com suas estruturas organizadas em finas lâminas são interessantes no desenvolvimento de novos materiais com "*nano-design"* adaptado, sítios ácidos fortes, acessibilidade controlada e altas áreas de superfície. Em particular, os derivados pilarizados e esfoliados obtidos via precursor lamelar são importantes em catálise por manterem a estabilidade térmica e acidez das zeólitas e com área superficial característica de materiais mesoporosos, assim apresentando atividades catalíticas superiores em comparação com as zeólitas convencionais.[2]

Há, aproximadamente, 10 estruturas zeolíticas com natureza lamelar comprovada e estas estão sendo desenvolvidas similarmente como a família MWW, que representa 6 materiais distintos diferenciados no empacotamento das lâminas.[17] Já foi postulado que a maioria, se não todas, as estruturas zeolíticas tem potencial para a formação de um precursor lamelar,[18] a síntese recente da zeólita ZSM-5 em lâminas[19] auxilia nessa hipótese e causa um maior interesse nessa área.

Uma questão fundamental surge acerca de quais fatores durante a síntese levam a formação da estrutura em camadas, ao em vez da direção do crescimento direto em 3D. Em geral, isto é determinado pela composição das misturas de síntese, mas o mecanismo detalhado e as causas permanecem obscuros.[17]

Evidentemente, na superfície da estrutura lamelar, a camada termina com hidroxilas, protonadas ou contrabalanceadas em um modelo cationicamente carregado, o que evita a propagação nas três dimensões. Não há razão para esta interrupção definitiva do crescimento ser estabelecida, mas pode ser o resultado do bloqueio do molde adsorvido ou simplesmente a ligação Si-OH, que não é reativa suficiente. Assim, em comparação com uma zeólita tradicional, a superfície da camada deverá ser preenchida com T-OH ou grupos $T\text{-}O^-$ carregados. Este fenômeno merece investigação mais aprofundada.[17]

As modificações de maior destaque para zeólitas lamelares são os processos de pilarização e esfoliação. O primeiro consiste na inserção de compostos orgânicos ou inorgânicos no espaço entre as lâminas, que ajam como pilares formando mesoporos e assim evitando as ligações covalentes entre as lâminas após a remoção das moléculas iônicas das quais compensavam as cargas presentes na superfície das lâminas.[4]

Já no processo de esfoliação, um material com acessibilidade total é formada pelo desordenamento das lâminas que constituem o precursor no espaço, apresentando uma estrutura de um "castelo de cartas" com uma distribuição randômica destas lâminas. Estes materiais esfoliados exibem elevada área externa, que pode ser usada na incorporação de diferentes sítios ativos; estes podem ser separados por uma distância controlada sobre a superfície das lâminas gerando um catalisador multifuncional, do qual apresenta vantagens na acessibilidade e a combinação com a estabilidade hidrotérmica característica de sólidos inorgânicos.[4]

A principal diferença entre as zeólitas lamelares e as zeólitas convencionais vem do fato de que a adsorção e a catálise nas zeólitas bidimensionais ocorrem quase que exclusivamente na superfície destes materiais e não dentro dos poros.[1]

1.2.2 Estrutura MWW

A zeólita precursora (MCM-22P) é uma estrutura de lâminas empilhadas e alinhadas com espessura de 2,5 nm e apresenta um espaço interlaminar de 0,2 nm que aprisiona o agente direcionador de estrutura hexametilenoimina ($C_6H_{12}NH$). Adicionalmente, as lâminas são conectadas com ligações de hidrogênio entre os silanóis presentes nas superfícies vizinhas. Após a calcinação, há uma contração de aproximadamente 0,2 nm, causada pela retirada do direcionador orgânico ocluído entre as lâminas e pela condensação dos grupos Si-OH da superfície que formam pontes Si-O-Si, assim a zeólita MCM-22 é gerada. Diferente do precursor, a zeólita MCM-22 é uma estrutura tridimensional que não permite modificações estruturais sem que ocorra a degradação do material.[2]

O precursor lamelar MCM-22P já foi obtido com alta cristalinidade em uma variação de 15 a 70 na razão molar Si/Al e observa-se que quanto maior o teor de alumínio na mistura de síntese, maior é a possibilidade de contaminação pela fase MFI. Normalmente, a síntese é realizada em um meio alcalino, usando sódio como cátion compensador de carga. O tratamento hidrotérmico, responsável pela indução da cristalização, pode ser executado de duas maneiras: (I) do modo agitado em um tempo de 7 a 12 dias a 135 - 150ºC ou (II) do modo estático com um tempo acima de 15 dias e com maior risco de contaminação por mordenita ou ferrierita.[2; 4]

O precursor lamelar MWW também é obtido com a incorporação de outros metais além do alumínio nas lâminas como gálio[20], vanádio[21], boro[22] , titânio[23], entre outros. Normalmente, a incorporação de espécies metálicas é realizada pela hidrólise e condensação dos reagentes de silício com os sais metálicos em um meio ácido moderado seguido da troca do meio para condições básicas para a aplicação do tratamento hidrotérmico.[4]

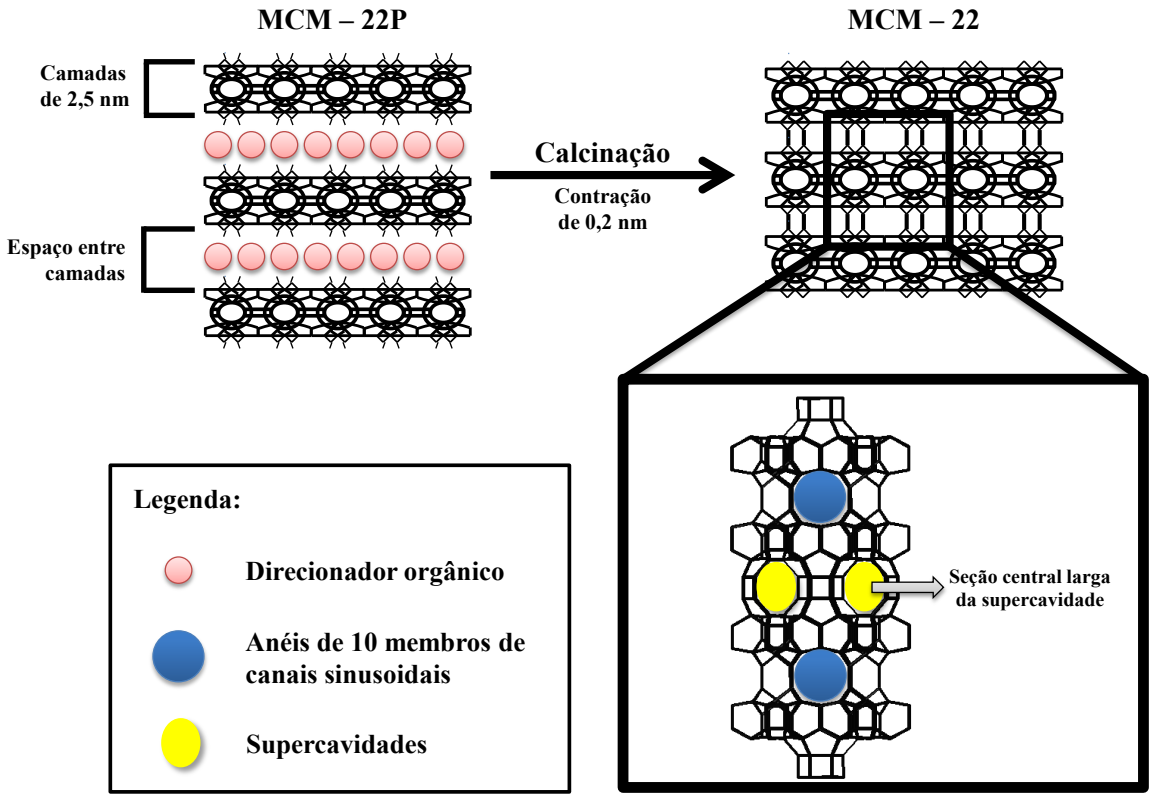
A estrutura 3D (MCM-22) pertence ao grupo espacial P6/mmm e pode ser atribuída duas formas estruturais ao material: a ortorrômbica e a hexagonal. A sua cela unitária contém oito sítios T (Si/Al) e a topologia do material é composta de dois sistemas de poros: um de canais bidimensionais, compostos por anéis de 10 membros sinusoidais que mantém um diâmetro único (0,4 x 0,55 nm) ao longo de toda estrutura e o outro sistema é tridimensional, definido por um canal de anéis de 12 membros, composto por um empilhamento de supercavidades, internamente com dimensões de 0,71 nm de diâmetro e 1,82 nm de altura.[2; 24]

O empilhamento das supercavidades ocorre por meio de anéis prismáticos duplos de 6 membros e estas são acessíveis por uma leve distorção elíptica no anel de 10 membros através de janelas (0,42 x 0,51 nm). A combinação dos anéis de 6, 10 e 12 membros produzem um grande espaço sinusoidal vazio com diâmetro interno de 1,64 nm e uma altura de 0,42 nm. Entre os dois sistemas de canais não há comunicação.[2; 24]

Outras zeólitas tridimensionais com estrutura MWW podem ser formadas diretamente sem a formação do precursor MCM-22P, como a MCM-49. Neste caso, afirma-se que a proporção em mol de HMI/Na^+ na mistura de síntese ou uma etapa de envelhcimento prévio podem influenciar na cristalização de materiais MWW de formação tridimensional direta. Também pode-se obter de forma direta o derivado MWW, MCM-56, que apresenta uma disordem parcial das lâminas devido a um empacotamento curvo, do qual melhora sua área superficial em comparação com a MCM-22.[4]

A Figura 2 mostra uma representação esquemática da calcinação do precursor para a formação da MCM-22 e as cavidades presentes na estrutura MWW.

Figura 2 – Representação esquemática da formação da MCM-22 a partir da calcinação e demonstração dos canais de poros da estrutura.



Fonte: RAMOS, F. S. O. R. PIETRE, M. K.; PASTORE, H. O. e IZA ("International Zeolite Association") – adaptado ref.[2]

1.2.3 Família MWW

Em termos simples, nas zeólitas lamelares há diferentes modos nos quais as lâminas, que funcionam assim como blocos construtores, organizarem-se de maneiras mais ou menos comuns ou desconhecidas. Isso inclui as possibilidades já conhecidas e as perspectivas que devem ser identificadas no futuro.

Como a estrutura MWW foi a origem dos precursores lamelares, esta apresenta a mais diversa gama de modificações, que devem ser possíveis para outras estruturas. Essa variedade demonstra a diversidade em materiais distintos baseados na estrutura MWW e o conjunto destes derivados é chamado de família MWW, sendo um ícone em inovação nesta área.

Há 3 principais transformações para o precursor lamelar em adição a calcinação que podem produzir estruturas tridimensionais: (1) mudança do modelo a partir de extração química; (2) estabilização e produção de zeólitas interlamelares expandidas (IEZ); e (3) intercalação ou expansão com moléculas orgânicas, que permite a aplicação de modificações que produzem derivados pilarizados, esfoliados e zeólitas coloidais. Normalmente, quando processos de modificação do precursor são aplicados é necessário um aumento na severidade

deste sendo prejudicial ao cristal zeolítico e os esforços para a obtenção do material resultante são grandes, por existir uma dificuldade inerente destes processos.

Os materiais lamelares gerados a partir do precursor MWW são considerados interessantes devido as suas estruturas peculiares com lâminas individuais, que favorecem sua alta estabilidade hidrotérmica e seletividade de forma. Estes fatores combinados com a alta acessibilidade aos sítios ativos torna as zeólitas pilarizadas e esfoliadas excelentes catalisadores para execução de diferentes processos reativos nos quais as reações e etapas apresentem moléculas de alta massa molecular presentes como reagentes, intermediários ou produtos.[4]

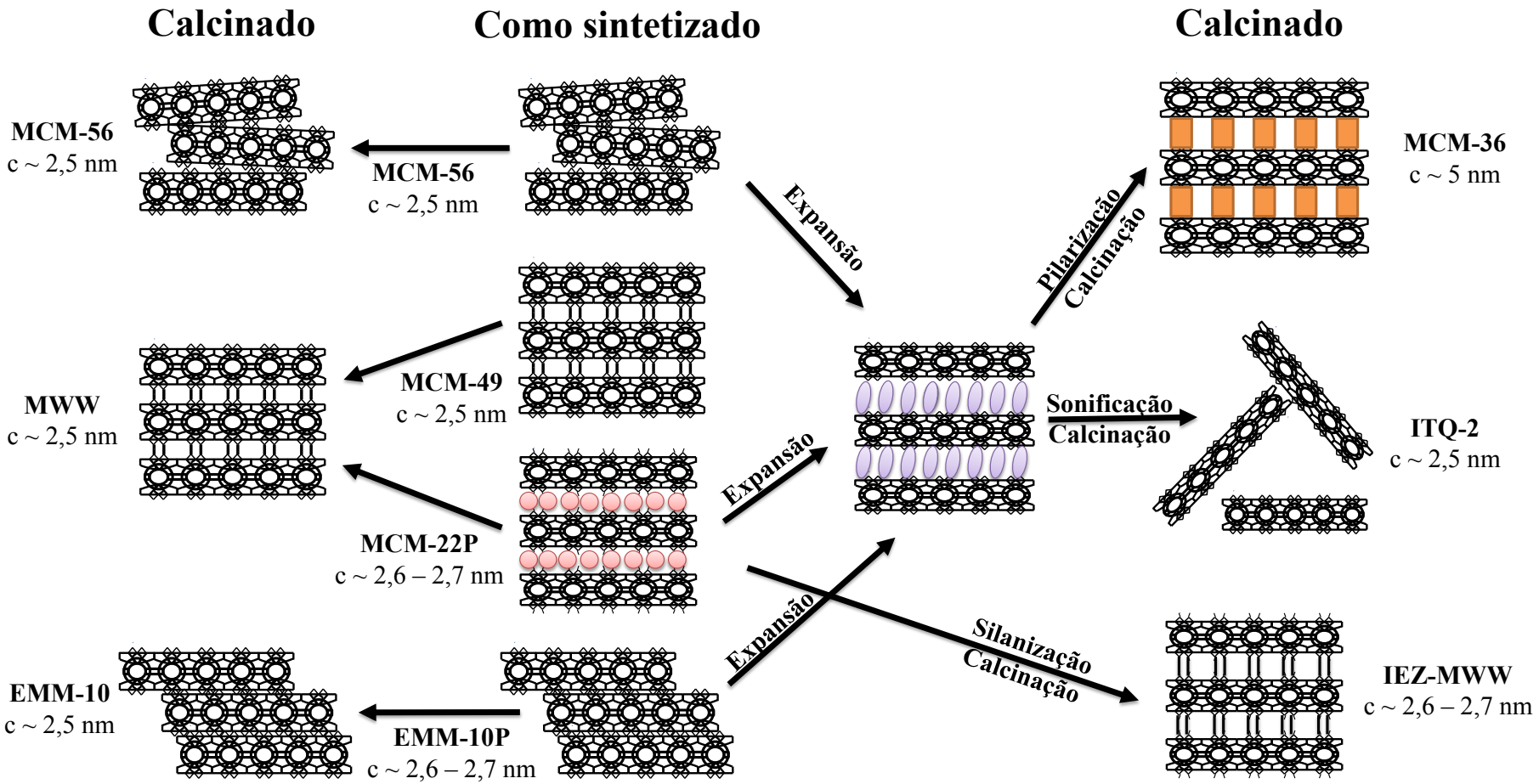
Os processos de expansão e pilarização criam um novo sistema de mesoporos e aumentam a área específica na derivada pilarizada MCM-36. Adicionalmente, a pilarização gera um novo material zeolítico com um sistema único de poros que simultaneamente compreende microporosidade presente no interior das lâminas cristalinas e uma mesoporosidade no formato de fendas no espaço interlaminar. Além disso, o sistema de microporos com anéis de 10 membros e a estrutura porosa do precusor se mantém intacta no material final.[2]

Visando o aumento da acessibilidade e a diminuição na perda em cristalinidade, estudos são desenvolvidos para uma maior eficiência no processo de expansão e pilarização. O emprego de surfactantes em alto pH converte com sucesso o precursor MCM-22P ao seu derivado pilarizado MCM-36. Assim, a melhora na área específica apresenta um aumento acentuado na adsorção de 2,6-di-tert-butil-piridina de, aproximadamente, 75% de melhoria em comparação com a MCM-22P, o que sugere uma elevada acessibilidade para moléculas de alta massa molecular e então conclui-se que o uso de surfactantes permite uma expansão efetiva no precursor.[4]

Já a natureza exata dos pilares, como suas dimensões laterais, distribuição espacial (ordenado ou desordenado) permanece desconhecidas. Até agora, não há controle sobre o tamanho destes pilares ou da distribuição de como estão intercalados com o material orgânico e é isto que determina a porosidade final.[1]

Na Figura 3, tem-se a família MWW atualizada ilustrando a disposição das lâminas no espaço, de acordo com seu respectivo derivado.

Figura 3 – Família MWW com a disposição das lâminas de cada derivado, a distância entre estas e o processo de modificação aplicado.



Fonte: ROTH, W. J.; CEJKA, J. – adaptado da ref. [1]

De outra maneira, é possível preparar o material pilarizado MCM-36 com outros materiais além da SiO_2 para a formação de pilares, como Al_2O_3, pura ou com óxidos mistos como $MgO\text{-}Al_2O_3$, $BaO\text{-}Al_2O_3$, $SiO_2\text{-}Al_2O_3$, $MgO\text{-}SiO_2\text{-}Al_2O_3$ e $BaO\text{-}SiO_2\text{-}Al_2O_3$.[25] Estes óxidos introduzidos como pilares podem conferir propriedades ácidas ou básicas, o que afeta fortemente as interações do catalisador com reagentes, intermediários ou produtos. Assim, a MCM-36 pode gerar uma gama de materiais que podem ser ajustados conforme a necessidade da aplicação catalítica.

Já no processo de esfoliação pode-se aplicar três métodos: (I) Processos químicos como a solvatação de cátions interlaminares, o que facilita a separação entre as camadas diminuindo as forças atrativas entre elas; (II) A inserção de moléculas nos espaços entre as lâminas, aumentando a separação entre as camadas inorgânicas, o que favorece sua desordem espacial; ou por último (III) Processos mecânicos como métodos ultrassônicos, agitação, liofilização ou sistemas de centrifugação dos quais se apresentam como processos para a esfoliação do precursor lamelar. [4]

Assim, para o precursor lamelar MCM-22P, a inserção de moléculas entre as camadas devido ao processo de expansão e logo em seguida o processo mecânico, no caso um banho de ultra-som, gera a zeólita ITQ-2 esfoliada. O primeiro material esfoliado sintetizado dentre as zeólitas 2D, a ITQ-2 é constituída por lâminas individuais com altura de 2,5 nm, apresenta poros em um arranjo de copos com uma abertura de aproximadamente 0,7 nm que penetra nas camadas de ambos os lados através das janelas de 12 membros. O material apresenta alta área específica (>700 m^2/g^{-1}) e o processo causa um aumento nos grupos silanóis da superfície do material. Ao longo do processo de esfoliação, há uma perda no tamanho do cristal zeolítico e na ordenação do material devido ao caráter agressivo do processo. Apesar disso, a estrutura das lâminas que são características da estrutura MWW é preservada.[2; 4]

Os benefícios associados a facilidade de acesso aos sítios ativos dispostos nas lâminas da zeólita ITQ-2 e a difusão aprimorada resulta em altas conversões de n-decano, 1,3-diisopropilbenzeno e gás-óleo a vácuo, utilizando este material como catalisador quando comparado com outros derivados da estrutura MWW.[1]

Em síntese, a zeólita ITQ-2, derivada esfoliada do precursor MCM-22P, apresenta as características e propriedades correspondentes a uma estrutura zeolítica altamente acessível, constituída de camadas MWW individuais com uma distribuição aleatória no espaço, combinando acidez e estabilidade hidrotérmica das zeólitas convencionais em conjunto com a elevada acessibilidade às moléculas volumosas.[4]

1.3 Glicerol

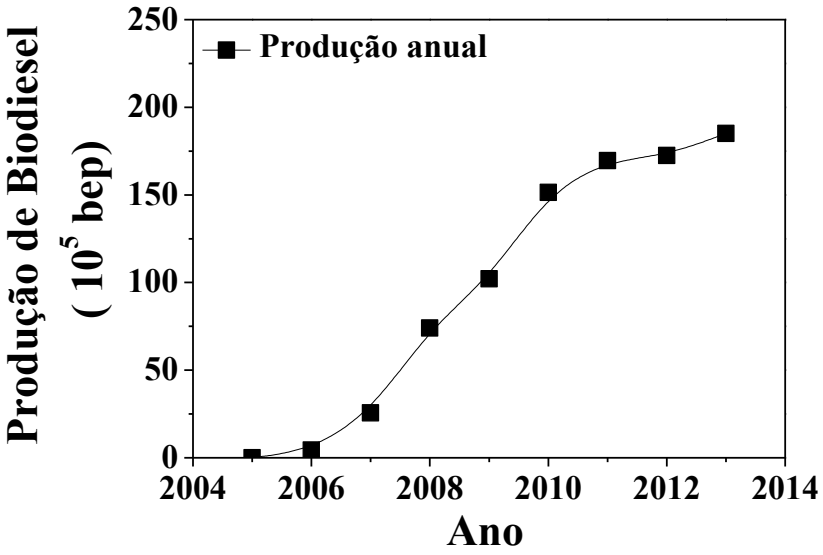
1.3.1 Introdução

O glicerol ganha cada vez mais força no cenário internacional como matéria-prima graças a sua alta disponibilidade no mercado por ser um co-produto na produção do biodiesel durante a reação de transesterificação de triglicerídeos com metanol. De fato, desde que os governos – especialmente a união europeia – decidiram por misturar combustíveis provindos do petróleo com ésteres de ácidos graxos fornecidos a partir de recursos renováveis, uma alta quantidade de dinheiro foi investido no negócio do biodiesel, em refinarias e também em subsídios para o cultivos de óleos vegetais (canola, girassol, óleo de palma, óleo de mamona).[26]

Como de fato, a produção mundial de biodiesel também tem um aumento pronunciado e ainda está prevista para alcançar quase o dobro de 22,7 milhões de toneladas métricas em 2012 para 36,9 milhões de toneladas métricas em 2020.[26]

Na Figura 4, observa-se a produção de biodiesel no Brasil nos anos de 2005 a 2013 e a cada ano há um crescimento expressivo em comparação com o anterior.

Figura 4 – Produção de biodiesel anual no Brasil



*bep: barris equivalentes de petróleo.

Fonte: ANP (Agência Nacional do Petróleo), 2014.

Em 1 de Janeiro de 2008, a adição de 2 % em volume de biodiesel ao óleo diesel passou a ser obrigatória no Brasil. Esta inclusão é exigida pela Lei 11.097 de 13 de janeiro de 2005, que estabelece a introdução do biodiesel na matriz energética do Brasil. De acordo com o

Ministério de Minas e Energia, o emprego do biodiesel no país aumentará a participação de fontes de energia renováveis em sua matriz energética.[27]

Como via de regra, a explosão no crescimento da indústria do biodiesel resultou em uma alta na produção de glicerol e como esperado esta quantidade elevada de glicerol cru não foi absorvida pelos consumidores tradicionais deste material como os mercados de cosméticos, tabaco etc. A cada 9 kg de biodiesel produzido gera-se 1 kg de glicerol cru, ou seja, é formado a partir deste processo glicerol impuro. O grau de pureza deste glicerol depende do processo utilizado na quebra do ácido graxo e isto pode variar muito. Na maioria dos processos convencionais de biodiesel obtém-se glicerol na seguinte especificação: aproximadamente 80% em glicerol, vários sais orgânicos e inorgânicos, saponáceos, água, metanol e traços de glicerídeos.[26; 28]

Na maioria dos casos, este glicerol cru deve ser purificado para sua aplicação em processos já concebidos e para isso passa por uma etapa de destilação de alto custo. Assim, a proporção de glicerol que é purificada diminui constantemente tendo em vista o alto custo do processo de purificação e isto ocasiona em um aumento rápido na disponibilidade de glicerol bruto, também devido à ausência de mercado que absorva esta matéria-prima. A valorização deste glicerol geraria a diminuição nos custos da produção do biodiesel, que até agora é compensada na venda do produto, então novas maneiras de valorização do co-produto devem ser desenvolvidas para garantir a sustentabilidade do setor do biodiesel.[28]

Atualmente, o glicerol cru que não é refinado geralmente é queimado, o que pode ser considerado um desperdício de matéria-prima em potencial. O glicerol apresenta um alta potencialidade que oferece inúmeras oportunidades para conversões químicas e bioquímicas para produção de materiais químicos com alto valor agregado.[28]

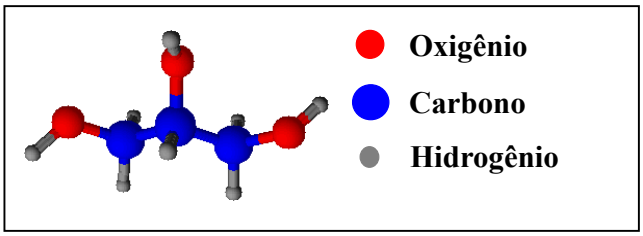
Em resumo, o mercado global foi muito alterado com a entrada da indústria do biodiesel, com o aumento das quantidades de glicerol que são despejadas no mercado, os preços começaram a despencar atingindo os menores valores já alcançados. O glicerol refinado apresenta muitas aplicações e valorizações muito rentáveis mas a etapa de purificação demanda de alto custo o que não é economicamente viável. Assim, alternativas para o uso direto deste glicerol cru estão sendo exploradas cada dia mais para que a produção do biodiesel cresça competitivamente no mercado, além do que agregar valor a este co-produto otimiza a eficiência do processo e reduz os impactos ambientais e econômicos.[29]

1.3.2 Características físico-químicas

O glicerol conhecido como propano-1,2,3-triol de acordo com a IUPAC ("International Union of Pure Applied Chemistry") e comercialmente como glicerina, apresenta baixa toxicidade. Formado por uma cadeia de três carbonos com grupos hidroxila em cada carbono e é derivado de estoques naturais ou petroquímicos. Este é um líquido oleoso, viscoso, sem cheiro e apresenta um sabor adocicado. A estrutura molecular e suas características físico-químicas estão apresentadas na Figura 5.

Figura 5- Propriedades físico-químicas e estrutura molecular do glicerol.

Propriedades Físico-Químicas	
Ponto de Fusão	18 °C
Ponto de Ebulição	290 °C
Ponto de auto ignição	304 °C
Massa molecular	92,09 g/mol
Densidade (20 °C)	1,261 g/cm^3
Viscosidade (20 °C)	1,5 Pa.s



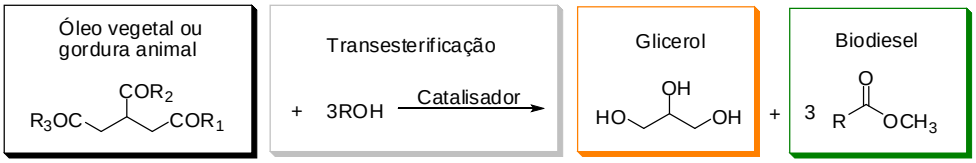
Fonte: a autora.

Por causa da sua estrutura molecular, é completamente miscível em água e álcoois, levemente solúvel em éter e dioxano, mas insolúvel em hidrocarbonetos. O glicerol é quimicamente estável sob condições normais de armazenamento, no entanto, em contato com fortes agentes oxidantes como clorato de potássio, torna-se explosivo.

O glicerol é uma molécula reativa que possui um número extenso de reações devido a presença de grupos alcóolicos primários e secundários que podem ser substituídos por outros grupos químicos. Além de que pode ser submetido a várias reações para formar outros derivados como éter, éster, aminas e aldeídos.

O glicerol pode ser produzido a partir de várias rotas como a saponificação, hidrólise, esterificação, e na transesterificação, entretanto é mais comum no processo de transesterificação, exemplificado na Figura 6.[30]

Figura 6 – Processo de transesterificação utilizado na produção do biodiesel.



R_1, R_2, R_3 = hidrocarbonetos de cadeia longa
R = $-CH_3$ (metanol) ou $-CH_2CH_3$

Fonte: LEONETI, A. B. et. al. (2012) – adaptado ref. [27]

1.3.3 Principais usos

Atualmente, o glicerol refinado tem mais de 1500 aplicações diretas conhecidas, especialmente na indústria de cosméticos, farmacêutica e alimentícia. Essa grande aplicabilidade é devido as suas características estruturais e por ser uma espécie muito hidrofílica sendo muito empregado em situações onde a quantidade de água deve ser controlada, como em adesivos ou cola.[28]

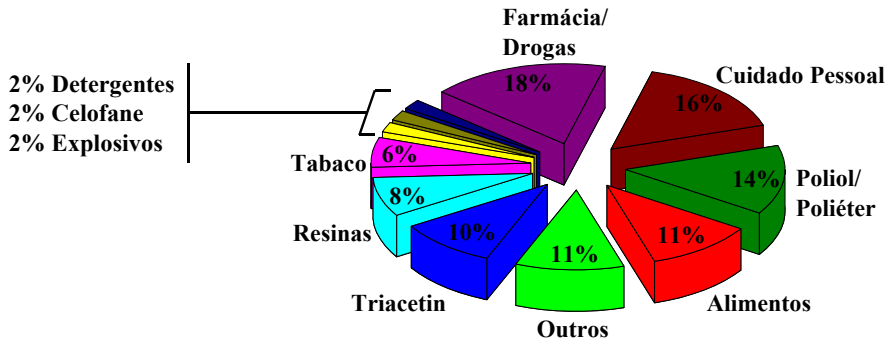
A sua alta viscosidade contribui para a sua aplicação como amaciador de resinas e plásticos para o envolvimento de cápsulas farmacêuticas, em lubrificantes para a indústria farmacêutica, também com o propósito de dissolver drogas, no fornecimento de umidade para pílulas e para aumentar a viscosidade em remédios como xaropes para tosse, remédios para a infecção de ouvido e como veículo para antibióticos e antisépticos.[28; 30]

Por apresentar características não-tóxicas e um sabor adocicado é largamente aplicado em alimentos agindo como adoçante e agentes conservantes, comumente adicionado em chás, extrato de café, gengibre e em outras substâncias vegetais. Agente amaciante em pães, bolos, carnes, queijo e doces, não há objeção no seu uso em alimentos quando é providenciada sua pureza e quantidade utilizada.[30]

Também é utilizado em formulações de cosméticos e produtos para cuidados pessoais, principalmente para obtenção de lubrificação, melhora na suavidade, como umectante e umidificador em produtos de cuidado para cabelo e pele.[31] O glicerol é o ingrediente mais utilizado em pastas de dente para evitar o endurecimento e secagem dentro da embalagem, este uso compõe quase um terço do mercado de cuidados pessoais para o glicerol.

Infelizmente, o glicerol cru apresenta impurezas que tornam o seu uso inapropriado nestas aplicações sem uma prévia etapa de purificação.[28] A Figura 7 demonstra a distribuição do consumo do glicerol por setor.

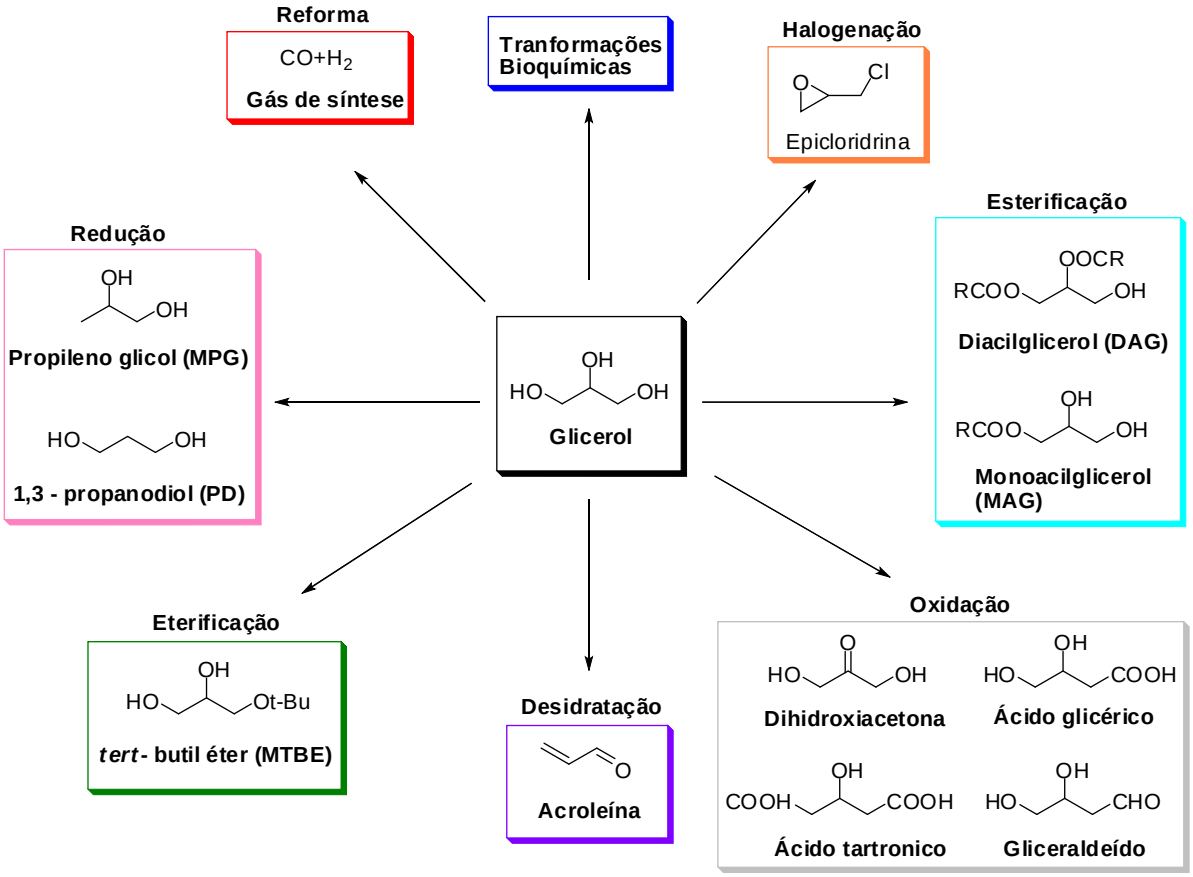
Figura 7 – Distribuição do consumo de glicerol por setor.



Fonte: KATRYNIOK, B. et. al. (2010) –adaptado ref. [28]

Entretanto, há uma seleção de aplicações que podem ser utilizadas para o uso do glicerol gerado a partir da produção do biodiesel sem purificação prévia. Na Figura 8, estas possibilidades são apresentadas.

Figura 8 – Possíveis processos para transformação do glicerol.



Fonte: KATRYNIOK, B. et. al. (2010) –adaptado ref. [28]

No momento, poucas aplicações baseadas na valorização do glicerol cru atingiram o nível industrial. A mais conhecida é sem dúvidas a halogenação da epocloridrina do qual é um intermediário para resinas epóxi. O processo utiliza ácido hidroclórico na presença de ácidos orgânicos (ácido caprílico – Solvay / ácido acético – Dow) como catalisadores trabalhando em fase gasosa a 180-220 °C sob pressão 1 a 5 bar.[28] Esta tecnologia foi comercializada em 2007 pela Solvay, e opera em uma unidade existente na França que era antigamente utilizada para a produção de glicerol a partir da epicloridrina, nesta fábrica são produzidas 10 kt/ano e mais duas novas plantas na China e na Tailândia oferecem a capacidade de 100 kt/ano cada e começaram a operar em 2013.[26; 28]

Outro processo de destaque e produzido em larga escala é o consumo de glicerol como matéria-prima em reforma utilizando catalisador de Pt-Rh para a produção de gás de síntese. Este produto pode ser usado na reação de Fisher-Tropsch para síntese de alcanos (Biomass to Liquid, BtL) ou para a síntese de metanol como realizada pela BioMCN em Delfzijl na Holanda com a capacidade de 200 kt/ano.[32]

Em adição a estes métodos já produzidos industrialmente tem-se outros caminhos para a valorização do glicerol que são explorados em escala laboratorial como a oxidação parcial, hidrogenólise, e eterificação. A maioria destes processos são afirmados como economicamente viáveis.

O uso do glicerol também pode ser uma opção na síntese do 1,3-propanodiol que é um intermediário na produção de polímeros, cosméticos, alimentos, lubrificantes e medicamentos. A rota atual de produção desta matéria-prima é limitada e de alto custo, assim o glicerol se torna um estoque atrativo de preço baixo e presente em abundância. Este pode ser produzido através de reações como fermentação, desidroxilação e hidrogenólise.[30]

Há também rotas alternativas de uso do glicerol voltadas a processos energéticos como a transformação deste em produtos de alto valor agregado como a síntese de gases, aditivos oxigenados para a gasolina, biodiesel e diesel. O desenvolvimento de uma rota para a produção de oxicombustíveis também tem destaque a partir da eterificação para a formação de produtos que podem ser misturados ao diesel e biodiesel, como *tert*-butil éteres. A vantagem destes produtos é ser um aditivo para gasolina ambientalmente favorável substituindo o problemático metil *tert*-butil éter.[33; 34]

A conversão catalítica do glicerol em olefinas é relativamente um processo promissor que ainda está em desenvolvimento. O processo consiste em uma desidratação seguida de uma desidrogenação, geralmente realizada sob catalisadores zeolíticos como a ZSM-5 e apenas em escala laboratorial. Este processo pode ser a resposta para o abastecimento sustentável de olefinas a partir do glicerol que é categorizado como um combustível renovável.[35; 36]

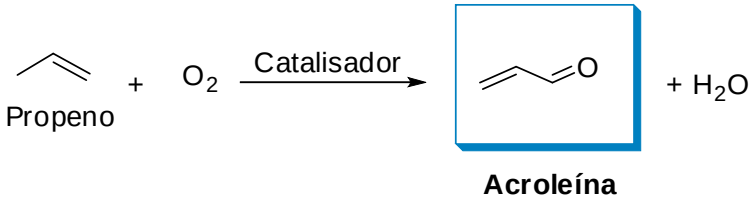
A aplicação de biomassa como matéria-prima para a produção de hidrogênio é uma das alternativas mais interessantes atualmente, levando em conta a preocupação causada tanto pela diminuição das reservas energéticas não-renováveis e quanto pelo aquecimento global. O hidrogênio é um combustível renovável e seu consumo é quase neutro em emissão de gases do efeito estufa em comparação com os combustíveis atuais. Este processo pode consistir na aplicação de catalisadores metálicos na reforma a vapor [37; 38; 39] e também na aplicação de micro-organismos.[40; 41]

1.3.4 Desidratação do Glicerol

A desidratação do glicerol é uma das rotas mais promissoras para a valorização do glicerol. O produto formado, a acroleína, é um dos mais importantes intermediários para indústrias químicas e agrárias.[26]

Atualmente, a síntese da acroleína é baseada na oxidação seletiva do propeno, exemplificada na Figura 9, realizada sob um catalisador multicomponente complexo baseado em $BiMoO_x$, a reação é realizada em alta temperatura (> 300 °C). A seletividade atingida pelo processo é de aproximadamente de 85 a 95 % de conversão. Novas abordagens com a aplicação do propano como matéria-prima estão sendo exploradas em escala laboratorial, mas a reação não fornece rendimento suficiente, o que é incompatível com a comercialização.[28; 42]

Figura 9 - Oxidação seletiva do propeno.

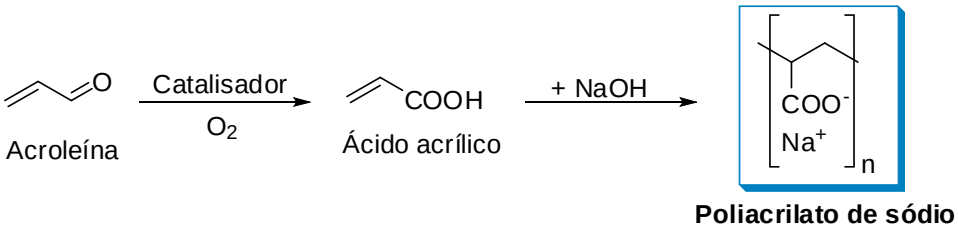


Fonte: KATRYNIOK, B. et. al. (2010) –adaptado ref. [28]

Como uma alternativa aos recursos petroquímicos cada vez mais escassos, a substituição destes processos por métodos que utilizem matérias-primas nativas da biomassa tornam-se importantes e destacam-se como a produção da acroleína a partir do glicerol que atrai pesquisadores de universidades e indústrias ao redor do mundo. Com a alta disponibilidade do glicerol cru este processo tornou-se totalmente viável e vantajoso para a produção da acroleína, apesar de que alguns problemas técnicos como a presença de impurezas neste glicerol devem ser resolvidos para evitar principalmente o envenenamento prematuro do catalisador.[42]

Geralmente, a acroleína devido a sua toxicidade é diretamente convertida em produtos de alto valor agregado. A maior parte da acroleína gerada é utilizada para a produção de ácido acrílico, o qual é usado como matéria-prima para a síntese do poliacrilato de sódio, demonstrada na Figura 10. Este é um polímero classificado como um superabsorvente utilizado em produtos de higiene como fraldas, em tintas, adesivos e plásticos.[5]

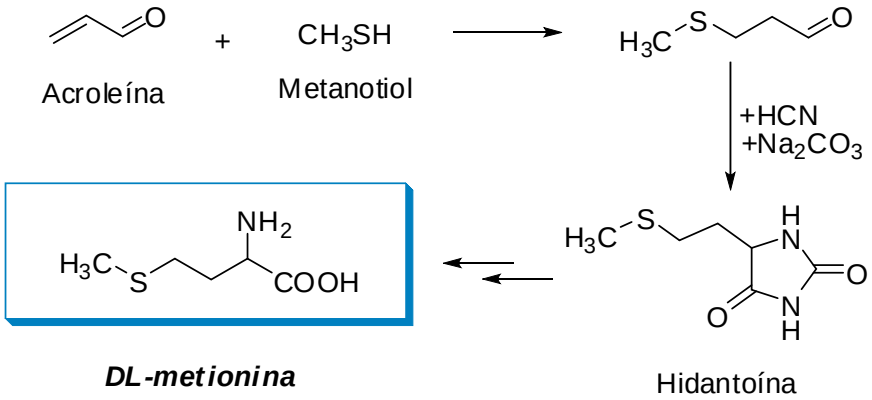
Figura 10 – Síntese industrial do poliacrilato de sódio, material superabsorvente.



Fonte: KATRYNIOK, B. et. al. (2010) –adaptado ref. [28]

O segundo maior processo consumidor de acroleína é representado pela síntese da *DL-metionina* via 3-metiltio-propionaldeído como um intermediário. A *DL-metionina* é um aminoácido essencial do qual não pode ser sintetizado por organismos vivos e é amplamente usado para acelerar o crescimento do animal para a produção de carne. A *metionina* natural é estocada em plantas e micro-organismos em baixas concentrações que são insuficientes para suprir a necessidade na produção de carnes, assim sendo é preciso a síntese desta em escala industrial, a produção é exemplificada na Figura 11.[28]

Figura 11 – Etapas químicas da produção industrial da DL-metionina



Fonte: KATRYNIOK, B. et. al. (2010) –adaptado ref. [28]

A rota sustentável da síntese da acroleína consiste em uma desidratação intramolecular do glicerol na presença de compostos ácidos. Em 1933, foi depositada a primeira patente acerca deste processo que reportava a obtenção de acroleína com aquecimento de uma solução aquosa de glicerol na presença de fosfato de lítio e de cobre como catalisadores.[43]

A desidratação do glicerol pode ser executada tanto em fase gasosa quanto em fase líquida, entretanto no caso da fase líquida há uma grande perda de seletividade e a conversão é limitada de 15 a 25 % apenas, o que a torna desvantajosa. Já em fase gasosa, a conversão do glicerol e a seletividade a acroleína pode ser mais facilmente modulada, permitindo alterações

nos aspectos da reação como o fluxo de reagentes ou a temperatura, além do que evita problemas como corrosão, separação do catalisador e na gestão de resíduos.[43]

Na última década, muitos estudos foram desenvolvidos na desidratação do glicerol em fase gás sob catalisadores ácidos sólidos, incluindo sistemas de catalisadores suportados ou não. Na literatura, o catalisador deve apresentar sítios de Brønsted para ser seletivo a acroleína, entretanto as propriedades texturais e a porosidade também exercem um papel importante na atividade e seletividade.[43]

Muitos catalisadores ácidos foram testados na reação de desidratação do glicerol em fase gasosa em geral sob uma temperatura de 275 °C a 350 °C, como SiO_2/AlO_3, TiO_2, η-Al_2O_3 que não apresentam uma seletividade satisfatória a acroleína. Observa-se um aumento na seletividade quando se utiliza Nb_2O_5, WO_3/ZrO_2, fosfatos dopados com óxidos metálicos (Al_2O_3 - PO_4, TiO_2-PO_4), heteropoliácidos e zeólitas como MFI, BETA e SAPOs, nestes materiais uma baixa seletividade vem acompanhada de uma alta conversão e os catalisadores apresentam uma baixa estabilidade.[5; 7]

A aplicação de zeólitas como catalisador na reação de desidratação do glicerol tem sido amplamente estudada e algumas conclusões sobre o que influencia os resultados em atividade e na seletividade a acroleína foram determinados. A variação da razão Si/Al entre zeólitas de mesma estrutura já foi desenvolvida e os resultados mostram que quanto maior a quantidade de sítios ácidos do tipo Brønsted no material mais efetivo será o rendimento de acroleína. A ideia de que a força dos sítios ácidos podem ser ajustados conforme a razão Si/Al é uma forma de otimização do material zeolítico aplicado.

As propriedades texturais das zeólitas também determinam o desempenho do catalisador. Na literatura, há uma concordância na questão de que mesoporos são mais favoráveis do que microporos por serem mais eficientes no transporte de massa e a difusão.[44] Em uma comparação entre zeólitas MFI microporosas e meso-microporosas demonstra-se que as últimas apresentam melhores valores de conversão do glicerol além de que a acumulação de coque se dá nos mesoporos não bloqueando a superfície e o acesso aos sítios ativos mais internos, já no caso de materiais essencialmente microporosos tem-se o bloqueio dos microporos mais externos prejudicando o desempenho do catalisador.

As zeólitas com diferentes canais de poros foram estudadas na desidratação do glicerol, as amostras utilizadas foram HZSM-5, HZSM-11, HY e H-beta. Estes materiais apresentam diferenças significativas no tamanho de poros e na estrutura da rede, enquanto as zeólitas HZSM-5 e HZSM-11 apresentam poros de 0,51 e 0,53 nm, respectivamente. As zeólitas HY e H-beta exibem poros maiores de 0,67 e 0,74 nm. Além do que, a zeólita HY dispõe de

supercavidades de 1,3 nm. Claramente, todos os materiais apresentam desativação mas de diferentes modos, enquanto a desativação da zeólita HY é de 60 % após 3 h de reação, a zeólita HZSM-11 decai apenas 15 % em conversão. Assim, o mecanismo de formação do coque depende da estrutura dos canais de poros das zeólitas. Os catalisadores que apresentam canais de poros menores impedem a formação de coque pelo mecanismo multimolecular, já que apresenta poros na mesma faixa de tamanho do glicerol, entretanto em supercavidades e poros maiores este mecanismo é permitido aumentando assim a formação de material carbonáceo.[45]

A possibilidade de ajuste das características físico-químicas das zeólitas, como a razão Si/Al e as propriedades texturais, colaboram em estabelecer estes catalisadores como muito promissores em obter altos desempenhos em questão de conversão e acessibilidade na desidratação do glicerol a acroleína.[26; 28]

Capítulo 2:

Procedimento Experimental

2.1 Sínteses

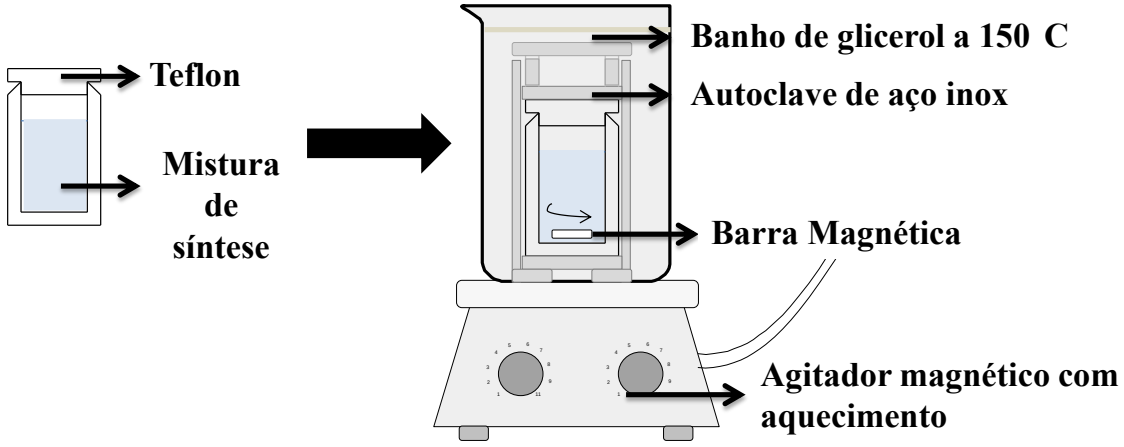
As sínteses dos catalisadores incluindo todos os materiais e métodos utilizados estão descritas neste tópico.

2.1.1 Síntese da zeólita precursora (MCM-22P)

Os catalisadores utilizados neste trabalho foram sintetizados a partir da síntese da zeólita precursora, baseada na ref. [46]. Os reagentes utilizados para esta síntese foram hidróxido de sódio 95%, aluminato de sódio (Sigma-Aldrich), hexametilenoimina (Sigma-Aldrich) como direcionador de estrutura e sílica pirolisada (Sigma-Aldrich).

Na etapa do tratamento hidrotérmico adotou-se dois métodos diferentes: estático e agitado, no primeiro a autoclave é colocada em estufa a 150 °C por 25 dias e no segundo processo a autoclave é submetida a um banho de glicerol a 150 °C com uma barra magnética interna a autoclave que promove uma agitação magnética durante o tratamento por 7 dias, esquema exposto na Figura 12.

Figura 12 - Esquema do processo hidrotérmico com agitação.



Fonte: a autora.

A composição em mol da mistura de síntese, primeiramente, foi de 30 SiO_2: 1 $NaAl_2O_3$: 6 NaOH: 18 HMI: 900 H_2O para a avaliação dos métodos agitado e estático de síntese.

Após isso, as zeólitas precursoras foram sintetizadas com aplicação de tratamento hidrotérmico estático em duas composições diferentes de razão Si/Al para avaliação dos parâmetros que determinam as melhores condições para os conseguintes processos de modificação: a expansão, pilarização e esfoliação. Assim, as composições em mol aplicadas na zeólitas precursoras sintetizadas no método estático foram 30 SiO_2: 1 $NaAl_2O_3$: 6 NaOH: 18

HMI: 900 H_2O e 50 SiO_2: 1 $NaAl_2O_3$: 6 NaOH: 30 HMI: 900 H_2O, obtendo razões Si/Al igual a 15 e 25, respectivamente. Ao longo do texto, as zeólitas sintetizadas com razão Si/Al 15 compreendem o método A e as com razão Si/Al 25 determinadas como método B.

As zeólitas precursoras obtidas foram lavadas com uma solução 0,01 % de ácido acético para evitar a peptização das amostras e secas a temperatura ambiente para posteriores processos de modificação ou de calcinação a 580 °C por 3 h em uma rampa de 2 °C/min para a obtenção da zeólita MCM-22 microporosa.

2.1.2 Zeólitas modificadas: expansão, pilarização e esfoliação.

As zeólitas precursoras (MCM-22P) foram submetidas a um tratamento de expansão, que resulta na inserção de um tensoativo entre as lâminas do material. Este processo é realizado em um refluxo na presença de brometo de hexadeciltrimetil amônio (CTMABr – Sigma Aldrich) e hidróxido de tetrapropil amônio (TPAOH 20% - Sigma Aldrich) com uma temperatura de 80 °C por 24 h, processo baseado na ref. [47]. Em uma porcentagem mássica de 18,5 $CTMA^+Br^-$: 70,3 H_2O: 8,0 TPAOH: 5,0 MCM-22P. O pH ideal de operação é de 12,3.

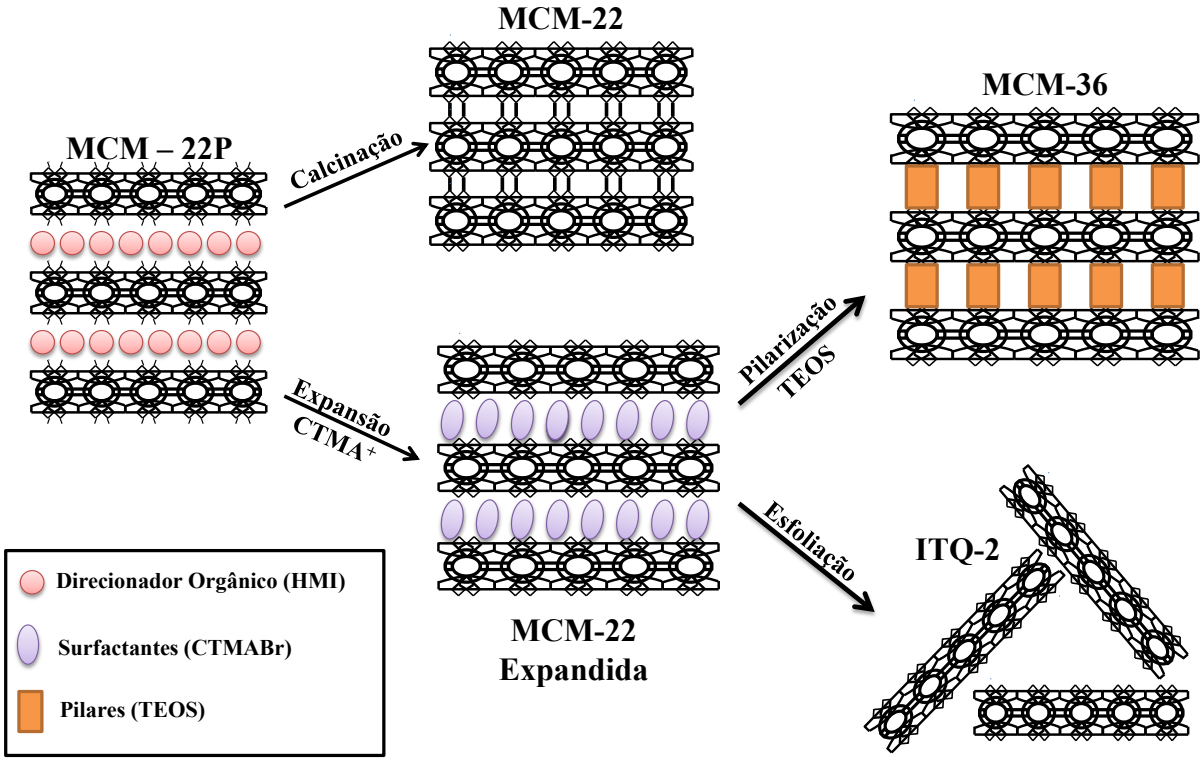
No processo de pilarização, a zeólita expandida foi lavada com água destilada e seca em temperatura ambiente por 7 dias e submetida a um refluxo na presença de ortosilicato de tetraetila (TEOS – Sigma Aldrich) a 80 °C sob agitação constante por 24h e atmosfera de N_2, necessária para evitar a polimerização do TEOS, a proporção mássica utilizada na síntese é de 5 TEOS: 1 MCM-22E (zeólita expandida).

Por seguinte, o material foi seco a temperatura ambiente para o processo de hidrólise dos silanóis presentes nas extremidades das lâminas que contribui com o processo de pilarização. O procedimento foi realizado em um béquer onde se adicionou o material e água destilada em um excesso de 10x em comparação com a massa de amostra, a mistura foi submetida a uma temperatura de 80°C sob agitação por 24h. Após o processo, o material foi filtrado, seco em temperatura ambiente e calcinado a 450 °C por 3 h e a 580 °C por mais 6h na presença de fluxo de ar em uma rampa de 2 °C/min nas duas etapas da calcinação para formação da zeólita MCM-36 pilarizada.

Na obtenção do material esfoliado (ITQ-2), após o processo de expansão da zeólita, o balão do refluxo foi colocado no ultrassom por 2 h a 50 °C e a seguir o pH da mistura foi ajustado para 2 com adição de ácido clorídrico concentrado para auxiliar na remoção das lâminas da fase coloidal. O material foi centrifugado e lavado com água por várias vezes, seco a 100 °C por 24 h e calcinado a 580 °C por 3 h em uma rampa de 2 °C/min.

A sequência dos processos de expansão, pilarização e esfoliação está demonstrada na Figura 13.

Figura 13 – Sequência dos métodos de expansão, pilarização e esfoliação para a síntese das zeólitas MCM-22, MCM-36 pilarizada e ITQ-2 esfoliada.



Fonte: CORMA, A. et. al. (1999) –adaptado da ref [48].

Após a calcinação dos materiais, estes foram convertidos para sua forma ácida por três trocas iônicas consecutivas em NH_4NO_3 0,1 mol/L e calcinadas novamente em atmosfera de ar a 500 °C por 2 h com rampa de aquecimento de 2 °C/min.

2.2 Caracterizações

As amostras calcinadas foram analisadas por difração de raios X, usando um difratômetro Siemens D5000 e radiação Cu K_α selecionada por monocromador de grafite. Os dados foram coletados na faixa de 2θ de 2 a 40 º usando passo de 0,01 º e tempo de contagem de 4 s. As curvas de cristalinidade foram construídas baseadas nas intensidades dos picos presentes nos difratogramas de raios X em uma escala de acordo com o material de maior cristalinidade.

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio foram obtidas em temperatura de nitrogênio líquido e pressões relativas entre 0,001 e 0,998 no aparelho Micrometrics (ASAP 2010). As amostras foram dispostas sob vácuo, previamente a 200 °C por 12 h e $1x10^{-5}$ Pa. O método t-

plot foi aplicado para a contribuição individual de meso e microporos e a distribuição de mesoporos foi estimada pelo método BJH. O volume de mesoporos foi estimado de acordo com: $V_{meso} = V_p - V_{micro}$, em que V_p e V_{micro} são o volume total de poros e o volume de microporos, respectivamente.

O tamanho de cristais e a morfologia das zeólitas foram observados por imagens de microscopia eletrônica de varredura sobre um microscópio Philips FEG XL30. As amostras foram previamente depositadas em um suporte de alumínio coberto com tinta prata, onde a amostra foi depositada para posterior recobrimento por banho de ouro. As medidas de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas no microscópio JEOL 3010 operando a 300 kV de alta resolução para imagens das lâminas do material em um suporte de grades de cobre.

A composição química das amostras foram determinadas por espectroscopia de absorção atômica usando o equipamento Agilent 240FS, a abertura das amostras calcinadas foi realizada em banho de areia a 150 °C na presença de 1 mL de ácido fluorídrico concentrado, 1 mL de água destilada e 2 gotas de ácido sulfúrico concentrado para 100 mg de amostra em cadinhos de teflon por 1 h. Após este tratamento, o conteúdo foi diluído em um balão de 100 mL com água destilada.

Os espectros de ressonância magnética nuclear ^{27}Al foram determinados com um espectrômetro Varian INOVA 500 equipado com uma sonda de 7 mm a velocidade de rotação de 4,5 kHz. A frequência de operação foi de 78,2 MHz com um tempo de aquisição de 15,4 ms, largura de pulso de 2,4 μs, reciclo delay de 0,1 s, 256 varreduras foram realizadas.

As propriedades ácidas dos catalisadores foram determinadas por dessorção a temperatura programada de amônia (TPD-NH_3). Em todas as experiências, 150 mg de amostra foram tratadas a 200 °C durante 1 h sob fluxo de hélio (60 mL/min) e em seguida arrefecidas a 100 °C. Nessa temperatura a amostra foi exposta a um fluxo de 60 mL/min de 1 % de amônia em hélio, durante 1 h. Após, atingida a saturação de amônia adsorvida, a amostra foi exposta a 150 °C durante 1 h, com hélio para remover o excesso de amônia, e em seguida a temperatura foi programada com uma rampa de 10 °C/min até 700 °C em fluxo de hélio a 60 mL/min. A quantidade de amônia dessorvida por grama de amostra foi monitorada e estimada pelo espectrômetro de massas modelo Balzers Omnistar.

Para as medidas de quimissorção de piridina por espectroscopia na região do infravermelho (Py-TF-IV), as amostras calcinadas foram moldadas em pastilhas, sob pressão de 1,5 ton/cm^2 com massas de aproximadamente 20 mg, tratadas a vácuo (0,013 Pa) da temperatura ambiente até 300 °C e manteve-se nessa temperatura por 30 minutos. Houve o resfriamento da amostra para a temperatura ambiente e o espectro da matriz (zeólita) foi traçado.

Após isso, injetou-se 2 μL de piridina e após 15 min de vácuo um espectro de piridina quimissorvida à temperatura ambiente foi feito. Os espectros apresentados foram adquiridos sob temperatura de 300 °C, após o aquecimento era necessário o resfriamento da amostra para a realização da medida no infravermelho e o espectro da matriz era subtraído. O experimento foi realizado pelo instrumento Shimadzu Prestige IR 21 em que a cela de porta amostra é em vidro. A concentração relativa de sítios ácidos de Brønsted e Lewis foi calculada pela intensidade das bandas PiH^+ and PiL (cerca de 1545 e 1450 cm^{-1}, respectivamente).

A análise termogravimétrica dos catalisadores utilizados após a reação foi realizada sob atmosfera oxidante (100 mL/min) utilizando uma termobalança TA SDT Q600 TGA/DSC em uma taxa de aquecimento de 10 ° C/min e na faixa de 30-1000 °C.

As medidas de ressonância magnética nuclear ^{13}C (MAS NMR) foram conduzidas usando o equipamento Bruker Avance III 400 MHz WB com uma sonda de 4 mm e uma velocidade de rotação de 15 KHz. As amostras após a reação foram colocadas em rotores de zircônia com diâmetro de 4 mm em uma sonda MAS Bruker. Os rotores foram preenchidos com o mesmo volume de amostra. Os espectros de ^{13}C RMN assumem a mesma densidade em quantidade proporcional para cada amostra. As condições experimentais foram frequência de 12 KHz e uma largura de pulso de 2,4 s com um tempo de contato de 2000s.

2.3 Avaliação Catalítica

A reação de desidratação do glicerol foi realizada em fase gasosa a 320 °C sob pressão atmosférica em um reator de leito fixo de vidro, a massa de catalisador calcinado utilizada foi de 100 mg. O glicerol foi utilizado tal como recebido (99 % da Sigma-Aldrich). A composição da solução de glicerol alimentada foi de 10 % em água (m/m) em fluxo de 3 mL/h, controlado por uma bomba de passo KdScientific e gás nitrogênio foi utilizado como gás de arraste (15 mL/min). A solução e o gás foram alimentados para o reator através de uma linha aquecida. Os produtos foram recolhidos em um coletor frio mantido a 1 °C por um banho ultracriostato Nova Ética e analisados por cromatografia a gás (Shimadzu GC-2014, equipado com uma coluna capilar RTX-1, 60 m, 0,32 mm 1 μm) e detector FID.

Antes de cada análise cromatográfica, uma massa conhecida de n-butanol foi adicionada como padrão interno. Os tempos de retenção foram comparados com os compostos conhecidos. A conversão de glicerol e a seletividade aos produtos foram calculadas de acordo com as seguintes equações 1 e 2:

$$Convers\tilde{a}o\,Glicerol(\%) = \frac{n_{Gl}^{\ entra} - n_{Gl}^{\ sai}}{n_{Gl}^{\ entra}} \times 100 \text{ (Equação 1)}$$

$$Seletividade(\%) = \frac{n_i}{n_{Gl}^{\ entra} - n_{Gl}^{\ sai}} \times \frac{Zi}{Z_{Gl}} \times 100 \text{ (Equação 2)}$$

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

A desativação relativa dos catalisadores usados na desidratação do glicerol foi calculada de acordo com a equação 3:

$$D\ (\%) = \frac{\left(X_{glicerol}\right)_{1h} - \left(X_{glicerol}\right)_{após\,6h}}{\left(X_{glicerol}\right)_{1h}} \times 100 \text{ (Equação 3)}$$

O balanço molar de carbono (C_{sai} / C_{entra}) x100 representa a quantidade de átomos de carbono que sai do reator.

Capítulo 3

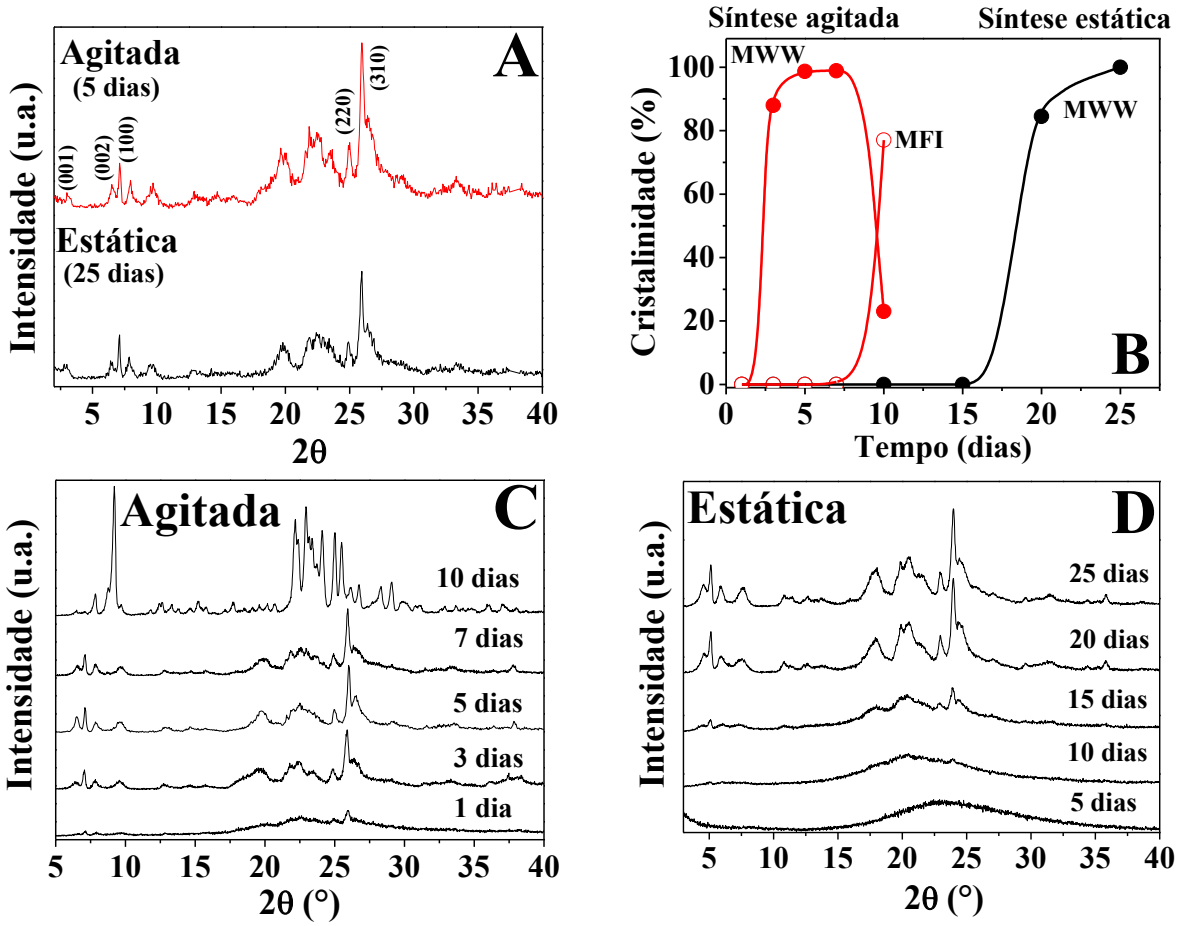
Resultados e Discussão

3.1 Zeólita precursora (MCM-22P)

Um estudo preliminar foi realizado aplicando métodos de síntese distintos para a avaliação da influência destes na cristalização e na qualidade das zeólitas precursoras para a aplicação dos processos de expansão, esfoliação e pilarização com sucesso. Os métodos aplicados foi com agitação durante o tratamento hidrotérmico ou sem, visando o melhor precursor ao final do processo.

A confirmação da estrutura cristalina e a cinética de cristalização das amostras foram determinadas a partir dos difratogramas de raios X e destes construiu-se uma curva de cristalinidade da amostra agitada e da amostra estática, demonstrados na Figura 14.

Figura 14 - Difratogramas de raios X para as amostras agitada e estática (a), curva de cristalinidade para os dois métodos (b) e difratogramas de raios X conforme o tempo de tratamento hidrotérmico para as amostras agitada (c) e estática (d).



Fonte: a autora.

Em uma análise dos difratogramas de raios X das duas amostras é perceptível a formação da estrutura MWW nos dois métodos com diferentes tratamentos hidrotérmicos, isto pode ser afirmado pela presença dos picos característicos da estrutura da zeólita MCM-22P.

As reflexões (100), (220) e (310) são característicos das lâminas da estrutura MWW que estão presentes no precursor e os picos (001) e (002) confirmam a presença de uma distância interlamelar, causada pela oclusão do direcionador orgânico (hexametilenoimina) entre as camadas do precursor.[49] Na Figura 14(A), a comparação entre as amostras de maior cristalinidade nos dois métodos demonstra que a qualidade dos materiais sintetizados são equiparáveis.

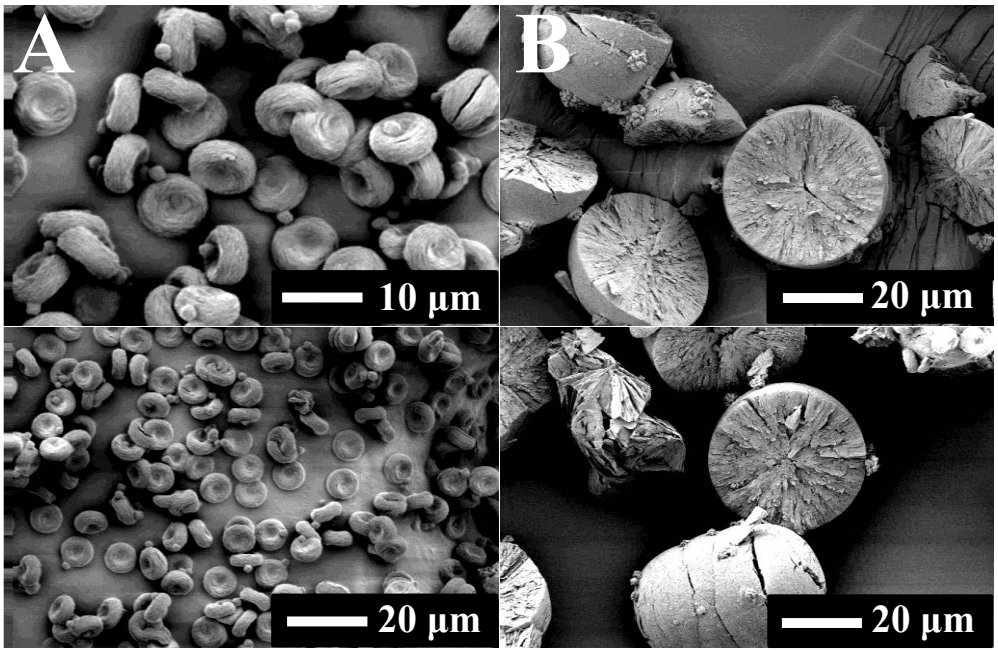
A curva de cristalinidade demonstra claramente que com a aplicação do método agitado a formação da zeólita MCM-22P foi mais rápida em comparação com o método estático. Os difratogramas de raios X apresentados demonstram que para a amostra agitada a partir do 5º dia de tratamento hidrotérmico houve a formação da estrutura MWW, já para a amostra estática tem-se o início da cristalização a partir do 15° dia. Não há contaminação com um tratamento hidrotérmico de até 7 dias para amostra agitada nem de até 25 dias para a amostra estática. Após o tempo de cristalização ideal, há a contaminação por outras fases zeolíticas, visualizadas em 10 dias de tratamento hidrotérmico agitado.

A síntese de zeólitas pode ser dividida em três etapas cruciais. O tempo de indução é o período entre o alcance do grau de supersaturação de uma solução amorfa ao aparecimento dos primeiros cristais. Após este período tem início a etapa de nucleação, caracterizada pela formação de núcleos, e a de crescimento dos cristais que pode ocorrer de duas maneiras: por adição de pequenas partículas ou por agregação. Estas etapas ocorrem em ordem cronológica como apresentada, assim só ocorre crescimento dos cristais após o término do período de nucleação.[12]

Um dos fatores importantes que governa a cinética de cristalização é a aplicação de agitação durante a síntese da zeólita, isto influencia no tamanho da partícula, no tempo de indução, na distribuição do tamanho de partícula e na razão Si/Al final da estrutura. A agitação torna o transporte das espécies reativas mais eficaz favorecendo a formação de núcleos que aumentam a taxa de cristalização e o crescimento do cristal, mas por outro lado, a agitação também pode favorecer a dissolução dos núcleos ou do próprio cristal zeólitico e reduzir assim a taxa de cristalização e crescimento do cristal.[50]

As maiores diferenças entre as amostras agitada e estática são o tamanho de partícula e o tempo de cristalização. Os tamanhos de partículas distintos, observados na microscopia eletrônica de varredura na Figura 15, tem origem na agitação da amostra durante o tratamento hidrotérmico, obtendo-se um cristal de aproximadamente 5 μm para a amostra agitada e de 25 μm para a amostra estática. A morfologia é característica da estrutura MWW, que são lâminas enoveladas em forma de circunferência.

Figura 15 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura para as amostras sintetizadas pelo método agitado (coluna A) e estático (coluna B).



Fonte: a autora.

A força motriz necessária para a nucleação e o crescimento dos cristais é chamada de supersaturação e esta é definida como a diferença entre o potencial químico da molécula em solução e da fase cristalina. Quando o potencial resultante é maior que zero é dito que a solução é supersaturada, o que significa que a nucleação e o crescimento são possíveis, mas quando o potencial é menor que zero a solução é insaturada e a dissolução é predominante. [12]

Percebe-se que a nucleação só se inicia após o período de indução, que consiste no tempo necessário entre a solução atingir a supersaturação e a observação dos primeiros cristais. A taxa de nucleação aumenta rapidamente mas depois atinge o zero. Após, um certo número de núcleos formados o crescimento do cristal toma lugar. Inicialmente a taxa de crescimento aumenta exponencialmente mas atinge rapidamente o equilíbrio e finalmente diminui até zero quando os nutrientes da solução esgotaram-se. [12]

Em síntese, o nível da supersaturação aumenta, inicialmente dando início a fase de nucleação e crescimento, quando os níveis de saturação vão diminuindo e a taxa de crescimento atinge um estado de equilíbrio decaindo a zero, todos os nutrientes da solução foram incorporados na fase de crescimento. [12]

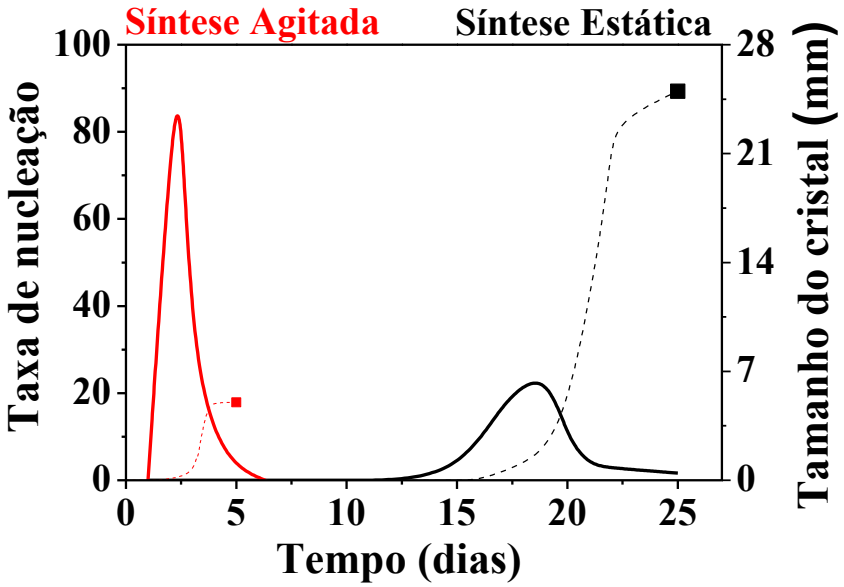
Assim, neste caso a taxa de nucleação da amostra agitada é muito alta, o que demonstra que a agitação diminui o tempo de indução da amostra e favorece a formação de núcleos, estes núcleos são dissolvidos e formados novamente, assim a fase de crescimento do cristal não é

beneficiada e como consequência há a formação de partículas menores em comparação com o método estático. Já no método estático, tem-se um período de indução muito maior, com uma fase de nucleação mais rápida, o que favorece o crescimento do cristal com mais nutrientes disponíveis por meio de agregação ou por adição de unidades simples.[13]

Outro fator que corrobora com esta afirmação é que em misturas de sínteses muito alcalinas tem-se que a agitação ajuda na dissolução dos núcleos e cristais zeóliticos formados, o que não favorece o crescimento do cristal, assim ao final da síntese obtém-se cristais pequenos, menores do que na síntese estática[12] e observa-se essa situação neste trabalho.

A Figura 16 mostra a curva típica de cristalização de zeólitas, onde ambas as taxas de nucleação e de crescimento do cristal estão demonstradas em função do tempo de cristalização das zeólitas sintetizadas no método agitado e estático. A taxa de nucleação foi obtida a partir da derivada da curva de cristalinidade e a curva de crescimento é um modelo que atinge o tamanho de partícula obtido.

Figura 16 - Taxa de nucleação (linha cheia) e curva de crescimento do cristal (linha tracejada) para amostra agitada e estática.

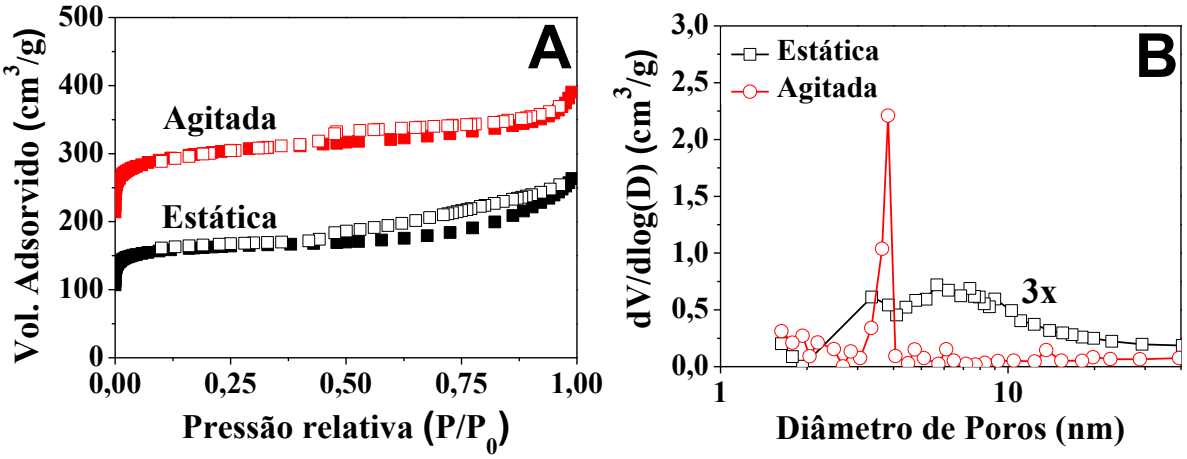


Fonte: a autora.

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio apresentadas na Figura 17 são do tipo I, típica de materiais microporosos que relativamente apresentam superfícies externas menores e onde a adsorção é governada pelo volume de microporos acessíveis ao invés da sua área superficial interna.[51] A amostra agitada adsorve um volume maior de nitrogênio do que a

estática, concluindo que a primeira tem um volume de microporos maior do que a última, característica desejada em catálise.

Figura 17 - Isotermas de dessorção e adsorção de nitrogênio (A) e distribuição de poros (B) para as amostras calcinadas de zeólita precursora agitada e estática.

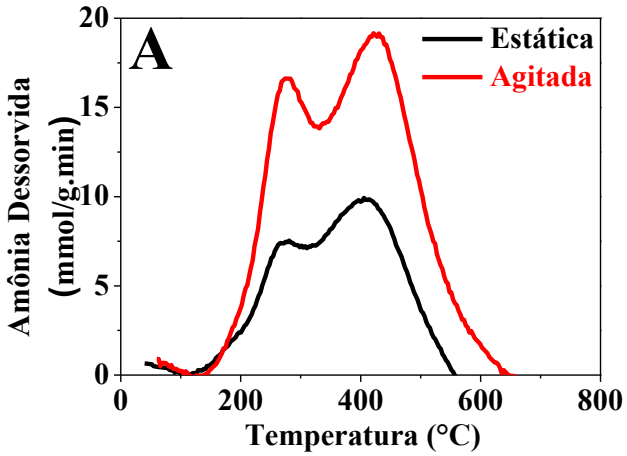


Fonte: a autora.

Na distribuição de poros, nota-se que há uma diferença entre a amostra agitada e estática, a última apresenta uma faixa de poros larga não muito aparente, que não é visualizada na amostra agitada. Uma explicação para esse comportamento distinto pode ser justificado devido ao empacotamento das lâminas que se mostram divergentes entre as amostras, infere-se que a amostra estática tenha um empacotamento não tão denso quanto na amostra agitada e isso pode facilitar a aplicação do tratamento alcalino de expansão na precursora para a formação das zeólitas modificadas. Na amostra agitada nota-se que a distribuição de poros é bem estreita, o que concorda com o empacotamento das lâminas ser mais denso e mais ordenado em comparação com a amostra estática.

As razões Si/Al global das amostras estática e agitada foram determinadas. Para amostra agitada obteve-se Si/Al=16 e para amostra estática Si/Al=20, infere-se que na síntese agitada há uma incorporação dos reagentes na rede mais eficaz do que no método estático, pois a agitação favorece o transporte das espécies reativas e isto pode influenciar na acidez das amostras. Para determinar o perfil dos sítios ácidos e do teor de acidez das duas amostras foram realizadas medidas de dessorção de amônia a temperatura programada (TPD-NH_3). Na Figura 18 estão apresentadas as medidas ácidas das amostras.

Figura 18 - Caracterizações de superfície ácida com os perfis de dessorção de amônia a temperatura programada em (A).

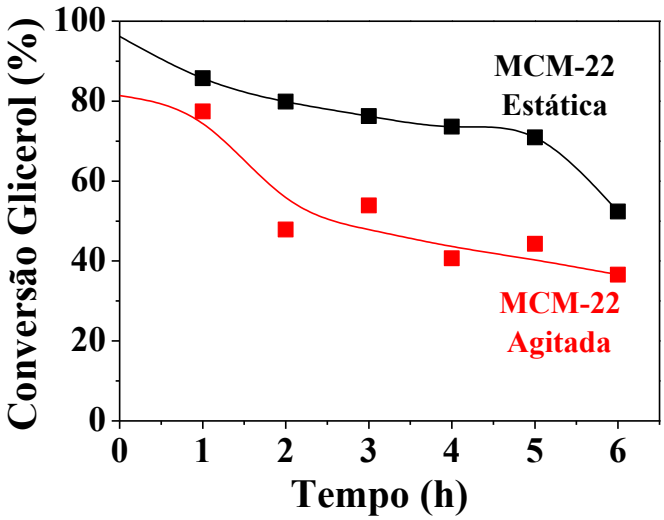


Fonte: A autora.

Com as medidas para a determinação da acidez nas zeólitas, visivelmente, percebe-se que a amostra agitada apresenta uma acidez mais acentuada do que a estática. Pode-se explicar esta diferença baseado nas razões Si/Al, onde a amostra agitada apresenta uma razão de 16 e a estática de 20, assim a amostra agitada apresenta mais sítios de Brønsted. No entanto, como a diferença não é tão expressiva, a amostra agitada pode ser mais acessível à molécula de amônia do que a estática, alcançando assim sítios mais internos. A diferença na densidade de sítios é alta, mas a força destes é equiparável já que os picos presentes nas curvas estão localizados nas mesmas temperaturas.

Para uma análise mais particular, ambos os materiais, calcinados e em suas formas ácidas foram aplicados na desidratação do glicerol para avaliar o desempenho das amostras frente à reação de interesse como mostrado na Figura 19, visando a escolha do melhor material para aplicação na reação e para a obtenção os melhores resultados com as zeólitas modificadas.

Figura 19 - Conversão do glicerol em 6 horas de reação nas amostras MCM-22 estática e agitada.



Fonte: a autora.

Os resultados de conversão da amostra agitada foram piores do que para amostra estática, o que resultou no uso da zeólita estática para a síntese das zeólitas modificadas. A amostra agitada demonstra uma desativação acentuada de quase 40% já na 2ª hora de reação, prejudicando sua conversão ao longo do tempo, provavelmente os microporos externos foram bloqueados prematuramente ou houve um rápido envenenamento dos sítios.

Este desempenho abaixo do esperado para a amostra agitada, já que esta amostra demonstrava-se promissora por apresentar áreas externas maiores do que a amostra estática e alta acidez, pode ter sido causado pela diferença no empacotamento das lâminas entre as amostras, pois o material sintetizado com agitação é mais denso, o que dificulta à acessibilidade aos sítios comparada a amostra estática.

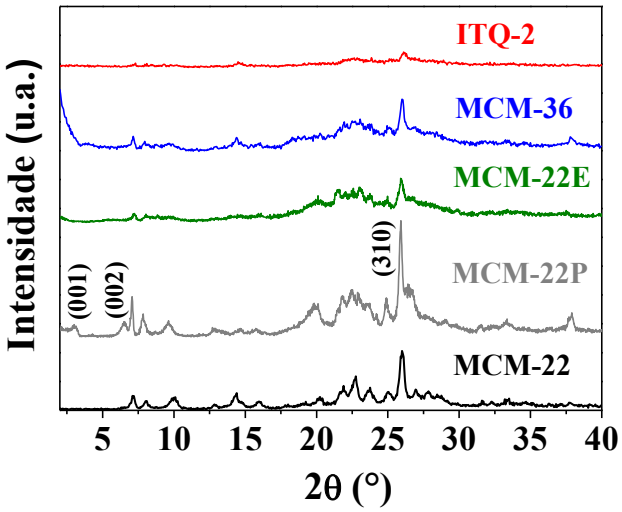
3.2 Zeólitas Modificadas e 3D convencional

3.2.1 Caracterizações Estruturais

Para a síntese das zeólitas modificadas utilizou-se a zeólita MCM-22 precursora obtida pelo modo estático. A partir deste método, as zeólitas modificadas foram sintetizadas com duas razões Si/Al distintas: método (A) com razão Si/Al 15 e método (B) com razão Si/Al 25. Os dois métodos são iguais em termos estruturais, assim sendo, nas caracterizações utilizadas para a confirmação da estrutura apenas o método B será apresentado.

Os difratogramas de raios-X das amostras sintetizadas no método B são apresentados na Figura 20.

Figura 20 - Difratogramas de raios-X para as amostras sintetizadas a partir da aplicação dos métodos de expansão, pilarização e esfoliação.



Fonte: a autora.

Os difratogramas de todas as etapas de síntese, incluindo a zeólita expandida (MCM-22E), a zeólita precursora (MCM-22P) e as amostras sintetizadas MCM-22, MCM-36 e ITQ-2 estão apresentados. A diferença entre os difratogramas é inteiramente resultante das diferenças estruturais das zeólitas e seus intermediários.

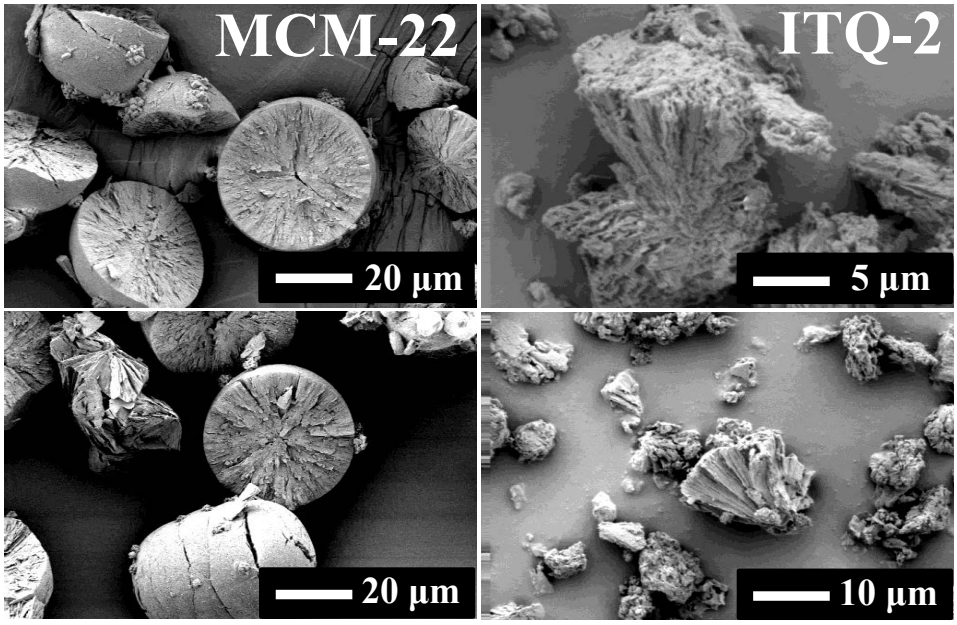
A ausência dos picos (001) e (002) na MCM-22 é causada pela retirada do direcionador orgânico presente entre as lâminas da zeólita precursora na calcinação, gerando a condensação das camadas. Na zeólita intermediária expandida MCM-22E, a perda de cristalinidade é comum, causada pela aplicação do processo de expansão totalmente alcalino e por um aumento na distância interlaminar devido ao tensoativo presente entre as lâminas.

A zeólita MCM-36 apresenta o mesmo comportamento descrito anteriormente, já que os pilares mantém a distância interlaminar e distingue-se um pico em aproximadamente 2θ = 2° que confirma a presença de um maior espaço entre as lâminas MWW do material e por fim no material ITQ-2 observa-se a ausência de picos, por este não apresentar ordem no espaço, isso é uma evidencia de que possivelmente a esfoliação do material tenha ocorrido.

Na Figura 21, visualiza-se o cristal zeolítico antes dos processos de modificação na MCM-22 3D e após com a zeólita esfoliada ITQ-2. As imagens foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura e observa-se uma destruição parcial do cristal zeolítico depois da aplicação das modificações. Micrografias obtidas com o microscópio eletrônico de transmissão foram realizadas e são apresentadas na Figura 22, a presença das lâminas no material é

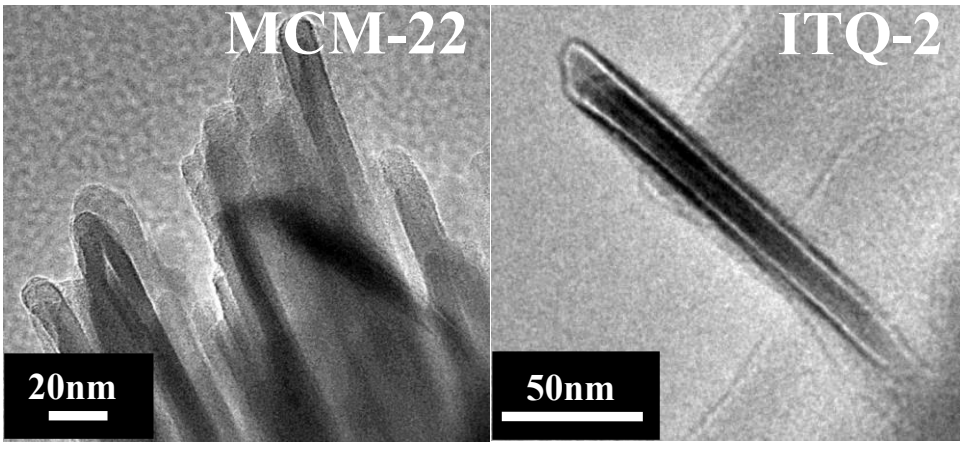
incontestável, tanto como sua organização no material MCM-22. Foi possível visualizar também um conjunto de lâminas separadas o que é característico do material ITQ-2.

Figura 21 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura das zeólitas MCM-22 calcinadas sem aplicação do tratamento alcalino de expansão (A) e zeólitas ITQ-2 submetidas ao tratamento de expansão (B).



Fonte: a autora.

Figura 22 - Micrografias realizadas com microscópio eletrônico de transmissão (MET) das amostras observa-se lâminas ordenadas da MCM-22 e um conjunto de lâminas separadas da ITQ-2.



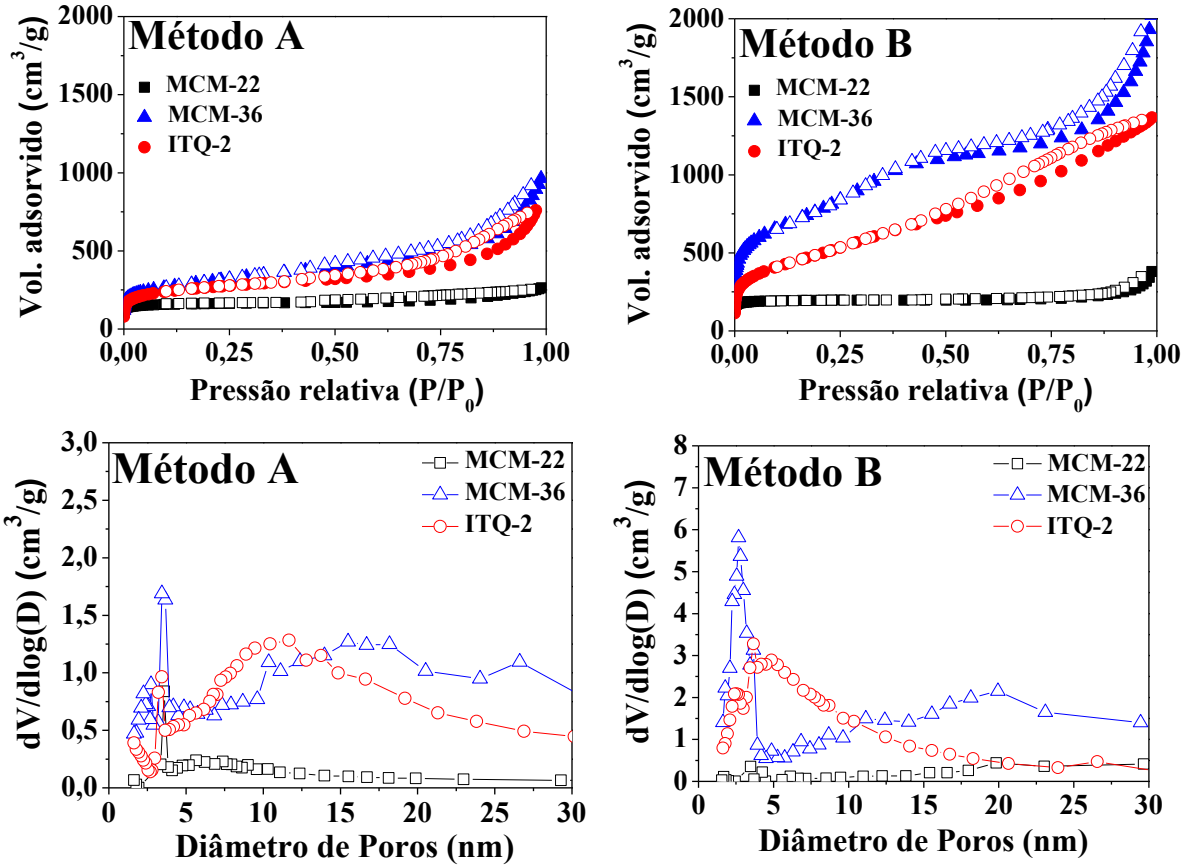
Fonte: a autora.

As zeólitas modificadas foram sintetizadas com teores diferentes de Al na rede e isso traz diferenças nas características texturais e de superfície exibidas pelas diferentes técnicas de caracterização utilizadas. Deste ponto em diante apresenta-se todas as técnicas com distinção

entre o método (A) com razão Si/Al 15 e método (B) com razão Si/Al 25, isto foi necessário para o estudo da influência da composição nas características texturais e na atividade catalítica. Por ventura, serão utilizadas a letra do método em sequência à amostra para diferencia-las quanto ao modo de preparação.

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio juntamente com a distribuição de poros para as amostras sintetizadas no método A e B estão apresentadas na Figura 23.

Figura 23 – Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e distribuição de poros* para os métodos A e B. *Determinado por BJH.



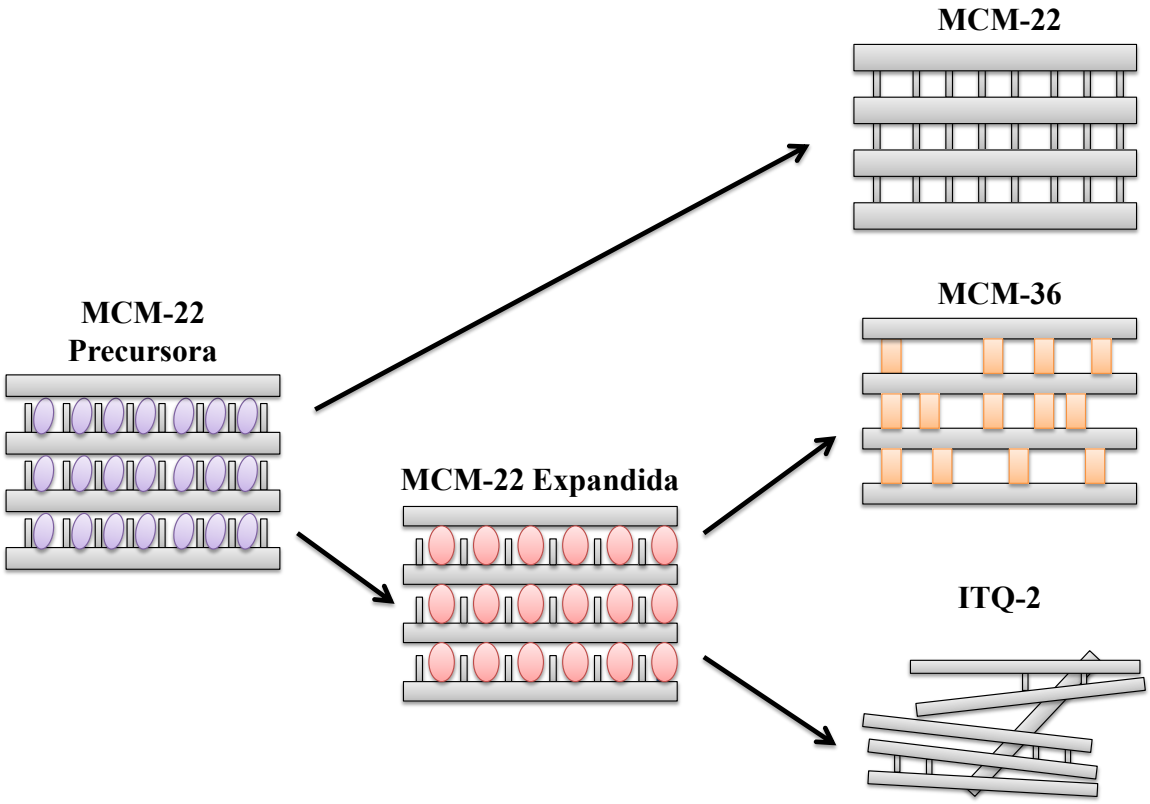
Fonte: a autora.

A zeólita MCM-22 apresenta uma isoterma do tipo I característica de materiais essencialmente microporosos e para as zeólitas MCM-36 e ITQ-2 visualiza-se uma mistura de isotermas do tipo I e IV caracterizadas por materiais micro e mesoporosos e apresentam uma histerese provinda de poros em formato de fendas, que no caso da ITQ-2 é proveniente do empacotamento não paralelo das lâminas, ou seja, da desordem destas. Além de que, os resultados de fisissorção de nitrogênio confirmam a esfoliação das amostras ITQ-2, já que as isotermas confirmam a presença de material microporoso formado pelas lâminas.

Na distribuição de poros, as amostras MCM-36 e ITQ-2 apresentam uma larga distribuição, confirmando a existência de mesoporos. No caso das zeólitas MCM-36 e ITQ-2 sintetizadas pelo método A, há indícios de que o processo de expansão foi parcial por apresentarem uma distribuição de poros extremamente larga e randômica.

Isto é causado pela presença de lâminas condensadas ou semi-condensadas formando no material poros de agregação em maior quantidade, estes poros são decorrentes da sobreposição de algumas lâminas. A Figura 24 demonstra como estão dispostos os poros de agregação e o material resultante de processos de expansão e esfoliação parcial.

Figura 24 - Ilustração da esfoliação parcial de uma amostra de ITQ-2 e da formação dos poros de agregação de diferentes tamanhos na MCM-36 e ITQ-2.



Fonte: PERGHER; DETONI; MIGNONI (2011) - adaptado da ref. [49]

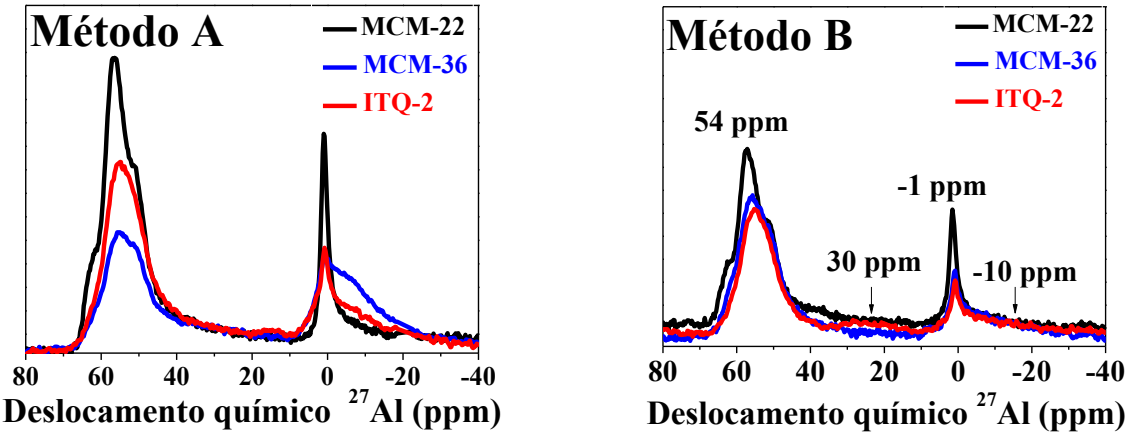
Nas amostras com maior teor de alumínio os processos de expansão e esfoliação são dificultados, pois a presença de muitos silanóis na superfície das lâminas gera uma interação mais forte, devido a maior quantidade de espécies e como consequência dificulta a separação.

Poucos trabalhos relatam estudos sistemáticos sobre o processo de produção da ITQ-2, um destes estabeleceu que o processo de esfoliação é dependente da composição dos materiais

precursores e dos métodos utilizados e, em particular, a esfoliação dos precursores MCM-22 expandidos é favorecida pela diminuição da concentração de alumínio no precursor.[52]

A presença do alumínio na estrutura zeolítica é diretamente ligada a acidez ocasionada por sítios de Brønsted, assim a quantificação dos átomos de alumínio em alumínio extra rede e em alumínio estrutural é fundamental para o entendimento da influência da composição na acidez das zeólitas. Os espectros de ressonância magnética nuclear ^{27}Al estão apresentados na Figura 25.

Figura 25 - Espectros de ressonância magnética nuclear para as zeólitas sintetizadas nos métodos A e B.



Fonte: A autora.

De acordo com os espectros apresentados na Figura 25, em zeólitas hidratadas temos que o alumínio tetracoordenado consiste de um único sinal na região de deslocamento químico em torno de 54 ppm. Nas amostras tratadas em meio alcalino, MCM-36 e ITQ-2, este sinal é levemente alargado devido a distorção do alumínio do tetraedro estrutural. Os sinais relacionados com as famílias de alumínio penta- e hexacoordenado estão em torno $\delta = 30$ ppm e na faixa de $\delta = 10$ a 0 ppm, respectivamente, são atribuídos a agregados indefinidos de espécies poliméricas de oxihidroxi de alumínio ou a partículas iônicas que agem no balanceamento de cargas na estrutura zeolítica.[53; 54]

A estrutura MWW é suscetível ao tratamento alcalino para as etapas de expansão, pilarização e esfoliação, levando em conta o aparecimento de espécies de alumínio extra-rede. Apesar do aumento na acessibilidade aos sítios ativos nas zeólitas MCM-36 e ITQ-2, estas espécies de alumínio extra-rede influenciam negativamente na acidez destes materiais. A intensidade relativa dos sinais no RMN de ^{27}Al correspondentes as espécies permitem um cálculo aproximado da razão Si/Al da rede, estes valores estão sumarizados na Tabela 1 com as

propriedades texturais das amostras. Como a quantifição por RMN de ^{27}Al é limitada pelo momento quadrupolar do alumínio, deve-se ressaltar que isto é uma estimativa da razão Si/Al real dos materiais.

Tabela 1 – Composição química e propriedades texturais das amostras.

Método	Amostras	Si/Al_{global}	Si/Al_{rede} [1]	V_{meso} (mL/g)	V_{micro} (mL/g)
	MCM-22	20	25	0,13	0,19
A	MCM-36	21	37	0,61	0,28
	ITQ-2	18	23	0,53 (0,04)	0,21 (0,00)
	MCM-22	28	35	0,10 (0,00)	0,25 (0,21)
B	MCM-36	27	31	0,76 (0,48)	1,33 (0,00)
	ITQ-2	41	50	0,53 (0,14)	0,21 (0,01)

[1]Razão Si/Al estimada pela deconvolução do espectro de RMN ^{27}Al; 2. Os valores de volume de poros para as amostras após 6h de reação estão entre parênteses.

Fonte: a autora.

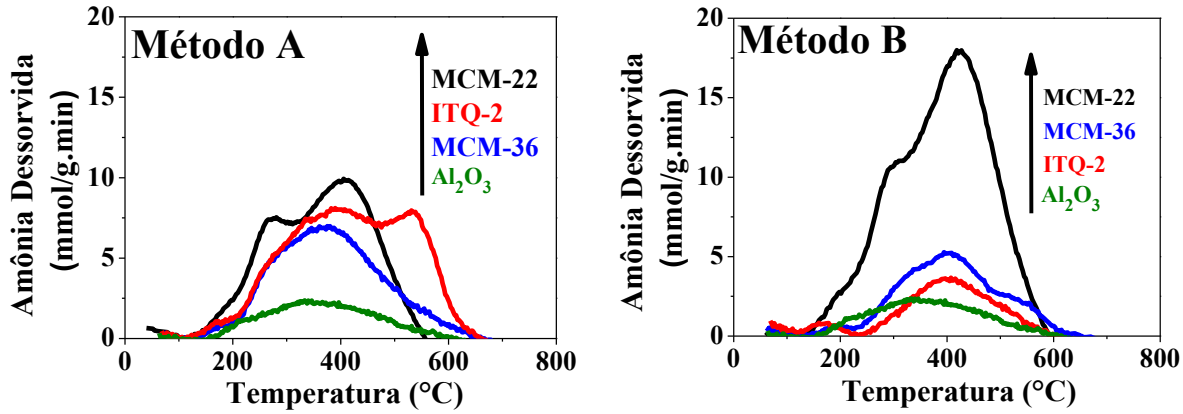
3.2.1 Medidas de acidez

A acidez aliada com a acessibilidade aos sítios ativos é um dos fatores essenciais no desempenho de um catalisador diante de uma reação. Assim, avaliou-se as amostras quanto a sua acidez com uso da técnica de dessorção a temperatura programada de amônia (TPD-NH_3) para a quantificação dos sítios ácidos e a de quimissorção de piridina por espectroscopia na região do infravermelho (Py-TF-IV) para a qualificação do sítios funcionando como um complemento ao TPD-NH_3.

As curvas de dessorção de amônia a temperatura programada apresentadas na Figura 26 demonstram as diferenças de acidez entre as amostras sintetizadas. Nos dois métodos tem-se que a zeólita MCM-22 apresenta as maiores áreas, ou seja, maiores volumes de amônia adsorvida, confirmando sua maior acidez dentre as outras amostras em ambos os métodos de síntese. As zeólitas que são submetidas ao tratamento de expansão, totalmente alcalino, exibem uma perda de acidez que está associada à retirada involuntária de alumínio da rede, processo que ocorre em consequência a dessilicação promovida pela expansão.

A eficácia no processo de pilarização e esfoliação também influencia na acidez do material obtido, no caso do método B há uma grande diferença entre a precursora calcinada e as outras provenientes dos processos mencionados, isso ocorre, pois o processo de expansão foi mais eficaz no método B do que no método A. Já em relação à classificação dos sítios entre Brønsted e Lewis foram realizadas medidas de quimissorção de piridina por espectroscopia na região do infravermelho (Py-TF-IV).

Figura 26 - Curvas de dessorção a temperatura programada de amônia nos métodos A e B e da alumina de referência.



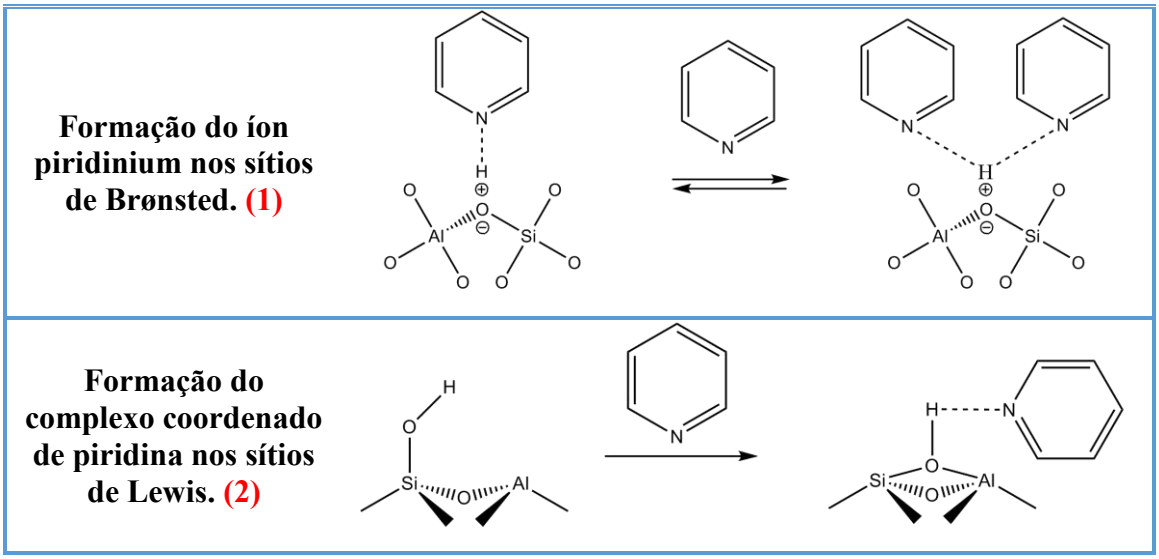
*A amostra de alumina foi adicionada como meio de comparação.

Fonte: a autora.

As curvas de TPD-NH_3 determinam que a zeólita MCM-22 com maior razão Si/Al apresenta maior acidez em comparação com a zeólita de menor razão Si/Al, isto pode ocorrer com a ocorrência de um ou os dois fatores que influenciam na acidez demonstrada pelas zeólitas, assim tem-se que: (1) no método A, a força ácida de cada sítio é menor em comparação com a zeólita sintetizada pelo método B, pois como há uma maior densidade de alumínio na estrutura, a força individual de cada sítio é diminuída[53]; (2) a provável presença de sítios ácidos muito fortes nas supercavidades da zeólita sintetizada no método B resultante da interação de sítios de Brønsted com as espécies de alumínio extra-rede.[55]

A análise qualitativa dos sítios foi feita com a técnica de quimissorção de piridina, que funciona da seguinte maneira: a piridina é utilizada como molécula sonda por se adsorver nos sítios ácidos de duas formas diferentes dependendo da espécie do sítio a qual está adsorvida, na Figura 27 demonstra-se como a piridina se adsorve nos dois sítios ácidos. Duas bandas são distinguidas no infravermelho: uma banda em 1450 cm^{-1} referente aos sítios de Lewis, onde a piridina se adsorve mais fracamente e já para os sítios de Brønsted, a piridina mais fortemente ligada, a banda que surge é em 1540 cm^{-1}.[56]

Figura 27 – Adsorção da piridina nos diferentes sítios ácidos em (1) sítios de Brønsted e (2) sítios de Lewis.



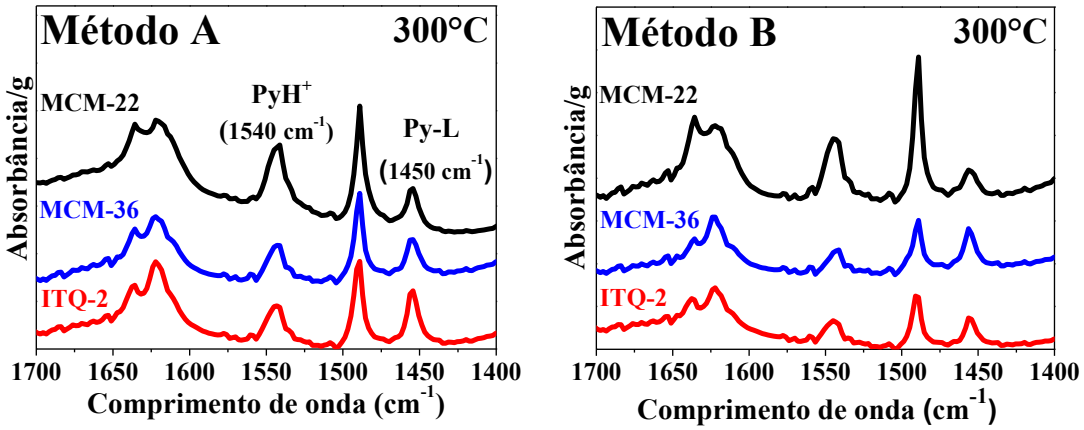
Fonte: JIN, L. – adaptado ref.[56]

Os espectros obtidos a 300 °C estão mais próximos das condições reacionais já que esta foi feita em uma temperatura de 320°C, assim os sítios ácidos nesta temperatura são mais próximos dos que estão presentes durante a reação. Comparando as amostras nos dois métodos é perceptível que após o tratamento de expansão há perda de sítios ácidos, principalmente os mais fortes, de Brønsted. A perda é bem significativa levando em conta a diminuição na relação entre os sítios de Brønsted e Lewis.

A relação entre os sítios ácidos foram determinadas para os dois métodos de síntese. A diminuição da quantidade de sítios de Brønsted entre as zeólitas MCM-22 e as modificadas é claro. No método A, por ter uma quantidade maior de Al na rede dificulta o processo de esfoliação assim não havendo diferença entre as relações dos sítios nas zeólitas modificadas. Já no método B, como os processos são mais eficazes em termos de pilarização e esfoliação percebe-se que a perda de sítios fortes de Brønsted é mais acentuada na zeólita ITQ-2 esfoliada.

Com essa distinção das bandas pode-se classificar os sítios entre Brønsted e Lewis e relacionar suas quantidades, essa avaliação foi realizada a 300 °C. Os espectros de infravermelho em todas as temperaturas para as amostras são demonstrados na Figura 28.

Figura 28 - Espectros na região do infravermelho de quimissorção de piridina.



*As bandas relativas aos sítios de Brønsted e de Lewis estão destacados no espectro referente ao método A; As relações entre os sítios ácidos de Brønsted e de Lewis são para o método A: MCM-22 – 1,51; MCM-36 – 1,17; ITQ-2 – 1,17 e para o método B: MCM-22 – 1,63; MCM-36 – 1,33; ITQ-2 – 1,11.

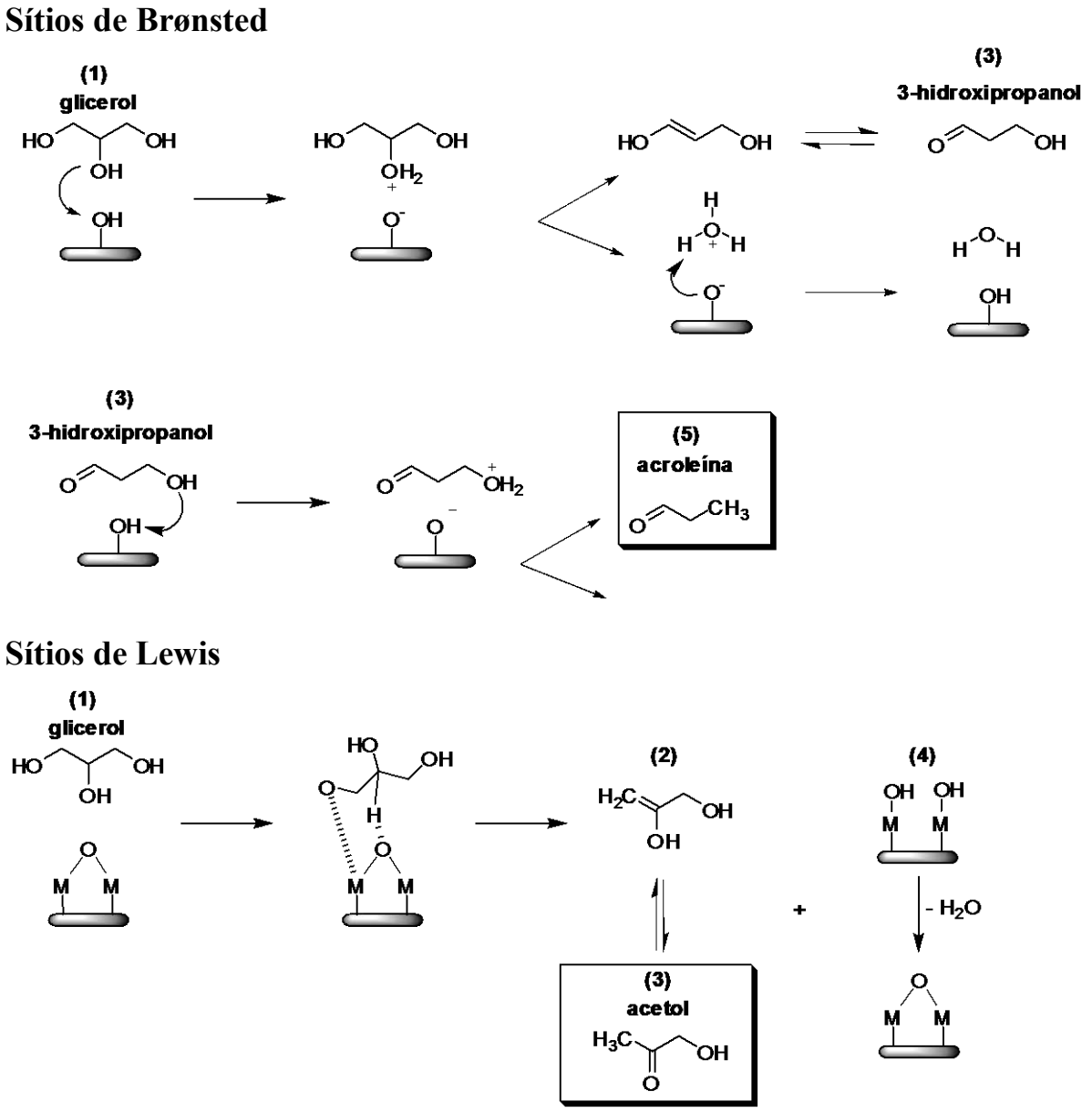
Fonte: a autora.

3.2.2 Avaliação catalítica: Desidratação do glicerol

Os catalisadores sintetizados foram estudados na reação de desidratação do glicerol com o objetivo de avaliar a conversão obtida, as influências da melhoria na acessibilidade aos poros mais internos e aos sítios ativos e as diferenças que provém das distintas características texturais apresentadas pelos materiais.

Um esquema de reação nos distintos sítios ácidos para a formação de acroleína e dos principais co-produtos gerados é apresentado na Figura 29.

Figura 29- Prováveis etapas simplificadas da reação de desidratação do glicerol nos sítios de Brønsted e Lewis, que geram reações em série e em paralelo.



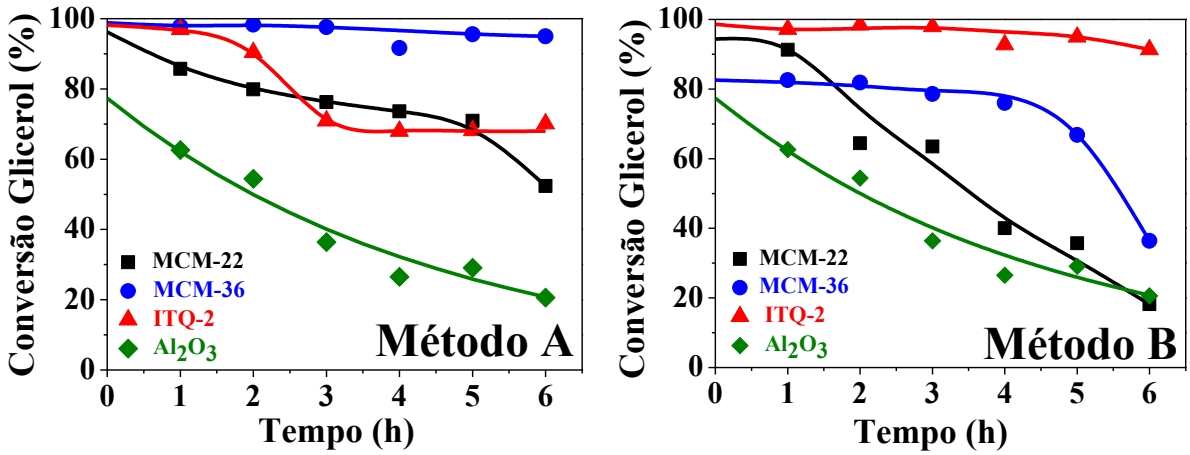
Fonte: POSSATO, et. al. (2013)[53]

Nos sítios de Brønsted, há dois eventos de desidratação que estão em série. A hidroxila secundária do glicerol é protonada na etapa (1). Subsequente, há a formação de um intermediário, 1,3-dihidroxipropeno (2), e depois disso, um rearranjo ceto-enólico leva a 3-hidroxipropanal (3). No passo (4) o catalisador é regenerado. Após a formação de 3-hidroxipropanal (3) a desidratação ocorre através da segunda protonação do grupo hidroxila restante para produzir acroleína (5). No passo 6, o mesmo que o passo (4), o catalisador é regenerado.[53]

Há a desidratação do glicerol por uma rota paralela a de Brønsted que ocorre nos sítios ácidos de Lewis (1) através da interação do grupo hidroxila terminal do glicerol com o sítio ativo. Em seguida, ocorre a formação de 2,3-dihidroxipropeno (2) e o rearranjo ceto-enólico permite a produção de acetol (3). As origens de outros subprodutos não são tão claras. Uma explicação óbvia é que todos esses compostos podem ser derivados a partir da modificação química ou cisão de ligações dos produtos mencionados anteriormente. [53]

Os resultados de conversão de glicerol em 6 h de reação para as amostras estão expostos na Figura 30.

Figura 30 - Conversões do glicerol com o tempo das amostras do método A e B.



Fonte: a autora.

O comportamento dos materiais diante da reação de desidratação do glicerol é divergente de acordo com a composição da mistura de partida (método A e B). Os resultados obtidos destacam que os aspectos de acidez, acessibilidade e modelo de desativação são importantes no desempenho catalítico do material. Nas curvas de conversão do glicerol com o tempo cada amostra se comporta de uma maneira dependendo da composição em mol utilizada na síntese. Em ambos os métodos a MCM-22-A e MCM-22-B apresentam uma desativação ao longo do tempo que é gerada pelo bloqueio dos microporos por material carbonáceo. A MCM-22-B apresenta uma desativação mais rápida que a MCM-22-A que deve ser causada porque a densidade de sítios de Brønsted é menor na amostra B do que na A.

Já para as amostras modificadas, há uma diferença de comportamento nas curvas de conversão de acordo com o método utilizado na síntese. No método A, onde existe mais alumínio na composição, a amostra que apresenta maior conversão e a mantém durante as 6h de reação é a MCM-36-A. A amostra esfoliada ITQ-2-A entre a 2ª e 3ª hora de reação apresenta uma desativação repentina, uma queda de aproximadamente 30% na conversão, e estabiliza-se

a partir da 4ª hora, este fenômeno pode ter sido causado pela esfoliação parcial da amostra, pois com o bloqueio de alguns poros pelo coque houve uma diminuição na acessibilidade aos poros mais internos por ainda haver algumas lâminas sobrepostas uma na outra.

Nas amostras do método B, tem-se uma inversão entre a MCM-36-B e a ITQ-2-B em comparação com as respectivas amostras sintetizadas pelo método A. Neste caso, a ITQ-2-B tem um melhor desempenho na conversão do glicerol, praticamente sem desativação em 6h de reação e a MCM-36-B começa a desativar na 4ª hora com uma queda brusca a partir deste momento. Isso pode ser explicado por uma esfoliação do material mais efetiva, ou seja, as lâminas estão melhores espaçadas entre si e consequentemente com mais sítios ácidos expostos, assim um catalisador mais ativo.

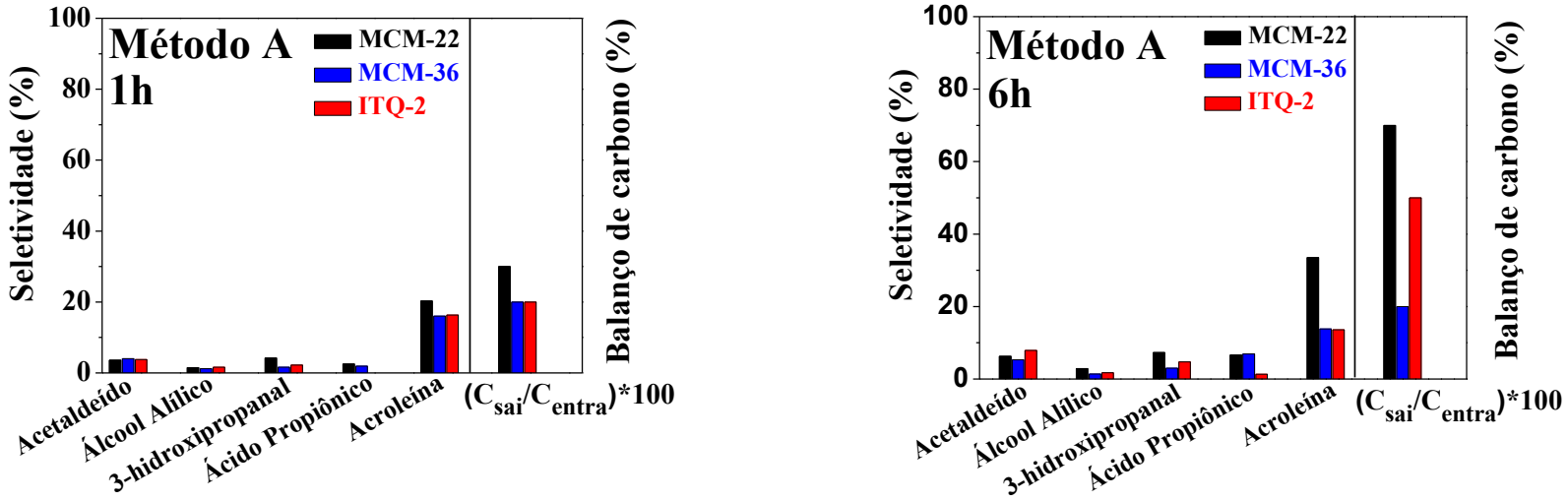
As amostras foram comparadas com o desempenho da alumina amorfa em termos de conversão do glicerol por dois motivos, primeiramente para que não haja dúvidas que os materiais zeolíticos apresentam melhores conversões e que sua acidez e estrutura são necessárias para obtenção de ótimos resultados frente a reações de catálise ácida e em segundo para confirmar por meio de resultados reacionais que a amostra ITQ-2 realmente é o material esfoliado da estrutura MWW, já que apresenta conversões comparáveis a zeólitas e não a materiais amorfos como aluminas.

Na Figura 31 expõem-se os gráficos de seletividade e balanço de carbono das três zeólitas sintetizadas pelo método A e B na 1ª e 6 ª hora de reação.

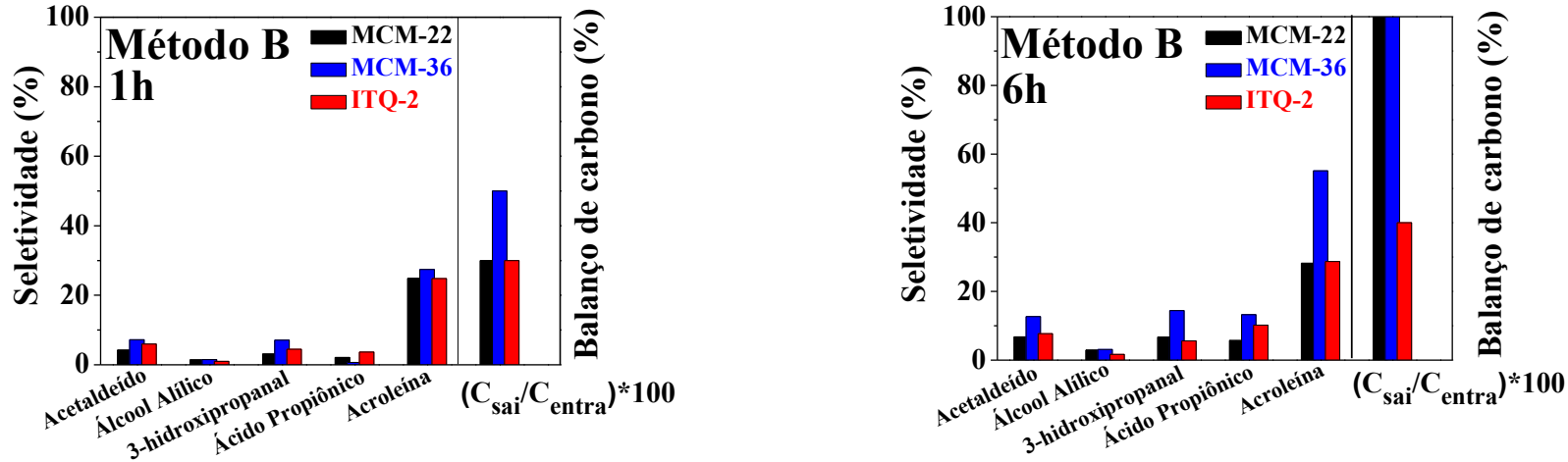
A reação forma como produto principal a acroleína em todos os catalisadores testados, outros produtos em destaque são acetaldeído, álcool alílico, 3-hidroxipropanal e ácido propiônico. Em geral, as amostras apresentam uma boa conversão e seletividade a acroleína, observando-a como produto majoritário.

Para todas as amostras, na primeira hora de reação obtém-se uma alta conversão do glicerol, mas um balanço de carbono muito baixo, o que demonstra que logo no começo da reação, já existe uma grande deposição de coque sob a amostra. Na sexta hora, ocorre outro comportamento, uma diminuição na conversão, um aumento na seletividade a acroleína bem expressivo e um balanço de carbono alto na maioria das amostras, o que confirma que quase não há mais deposição de coque ao final, o que pode ser explicado pelos poros mais externos já estarem obstruídos, mas a alta seletividade a acroleína quando o catalisador já está com uma alta desativação pode estar relacionada a uma possível formação desta na superfície do material e não tão internamente aos poros.

Figura 31 - Efeito do tempo no comportamento catalítico (seletividade, balanço de carbono e conversão do glicerol) das amostras sintetizadas no método A e B.



Método A



Método B

Fonte: a autora.

A MCM-36-A tem o melhor desempenho catalítico dentre as outras zeólitas sintetizadas pelo método A, já que apresenta uma alta conversão da primeira até a sexta hora e que sua seletividade a acroleína não diminui conforme o tempo. O balanço de carbono se mantém baixo, confirmando que ainda há formação de coque no material, mas que em 6h de reação ainda existe sítios ácidos acessíveis, não prejudicando a conversão do glicerol nem a seletividade a acroleína. As outras zeólitas sintetizadas pelo método A, MCM-22-A e ITQ-2-A, apresentam uma desativação durante o processo diminuindo suas conversões durante o tempo, mesmo havendo um aumento na seletividade a acroleína o que não é uma grande vantagem já que a conversão é baixa.

No método B, a zeólita que apresenta maior conversão é a ITQ-2-B, mas em contrapartida a que apresenta maior seletividade a acroleína é a MCM-36-B, tanto no início da reação quanto no término, considerando que ao longo da reação a conversão se mantém alta e só há uma desativação a partir da 5ª hora, este material também apresenta um ótimo desempenho. A MCM-22-B tem uma grande desativação ao passar do tempo, demonstrando que há uma obstrução dos poros mais externos impedindo a acessibilidade aos poros mais internos, o que contribui muito para a desativação do material.

Em um resumo do comportamento das amostras na desidratação do glicerol apresenta-se a Tabela 2 com as características mais importantes.

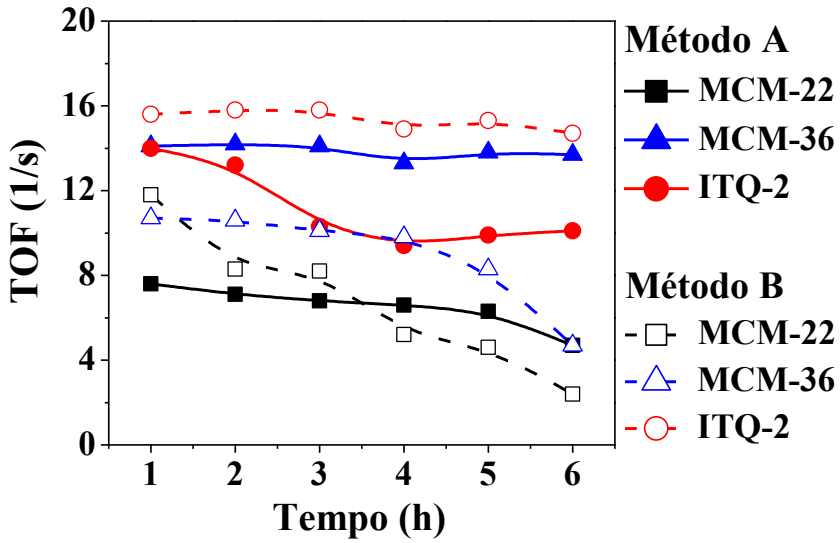
Tabela 2 - Principais resultados da aplicação das amostras sintetizadas na reação de desidratação do glicerol.

Método	Amostras	Sel. Acroleína$_{1h}$	Sel. Acroleína$_{6h}$	(%) Desativação 6 h	Massa de coque (%)
A	MCM-22	20,3	33,5	45,6	20,4
	MCM-36	16,0	13,8	4,0	23,0
	ITQ-2	16,3	13,6	28,6	23,0
B	MCM-22	33,5	28,2	80,7	18,5
	MCM-36	13,8	55,1	55,9	25,6
	ITQ-2	13,6	28,7	7,3	22,2

Fonte: a autora.

Para uma avaliação detalhada do desempenho dos catalisadores diante a reação de desidratação do glicerol, os valores de TOF ("*turnover of frequency*") para cada zeólita, ou seja o número de moléculas convertidas por sítio, foi determinado em cada hora de reação e o comportamento dos materiais pode ser visualizado na Figura 32.

Figura 32 – Valores de TOF calculados a partir da conversão do glicerol para as amostras nos dois métodos de síntese.



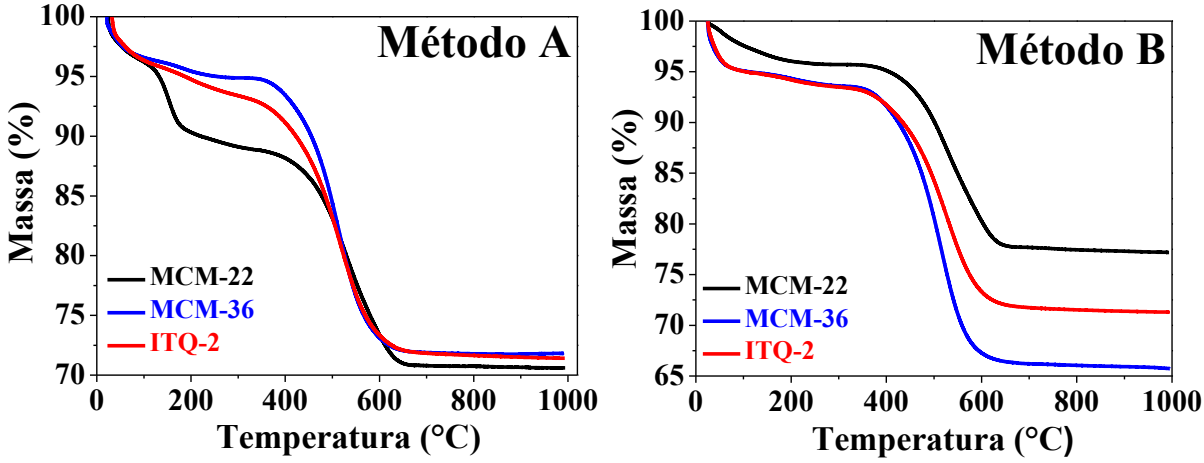
Fonte: a autora.

As amostras que apresentam os maiores valores de TOF são as mesmas que exibem melhor desempenho na conversão de glicerol. Em uma análise específica das zeólitas MCM-22 de cada método pode-se afirmar que o comportamento que apresentam corroboram com os resultados de acidez, o valor de TOF para a zeólita MCM-22 B é maior do para a MCM-22 A, onde a zeólita MCM-22 sintetizada pelo método B que apresenta razão Si/Al maior do que a sintetizada pelo método A é realmente mais ácida pelos motivos já anteriormente exemplificados.

Em catálise, um fator de grande relevância é a desativação do catalisador. Na maioria dos processos catalisados por zeólitas, a principal causa da desativação é o depósito de carbonáceos, denominados como coque. Neste trabalho não seria diferente, ainda que na reação de desidratação do glicerol ocorram várias reações paralelas que contribuem para esses depósitos. A deposição do coque no catalisador é rápida, ocorrendo em cada passo da reação e reversível já que esses materiais podem ser queimados e o catalisador regenerado. Este fenômeno pode interferir tanto na atividade do catalisador quanto na seletividade do mesmo.[57]

Para uma análise de como a desativação acontece no material é necessária a determinação da quantidade de coque presente nas amostras, a localização desse coque e um modelo de desativação a partir das técnicas aplicadas. A quantidade de coque nas amostras foi determinada por análise termogravimétrica e as curvas são exibidas na Figura 33.

Figura 33 - Curvas termogravimétricas dos catalisadores após 6h de reação (Método A e B).



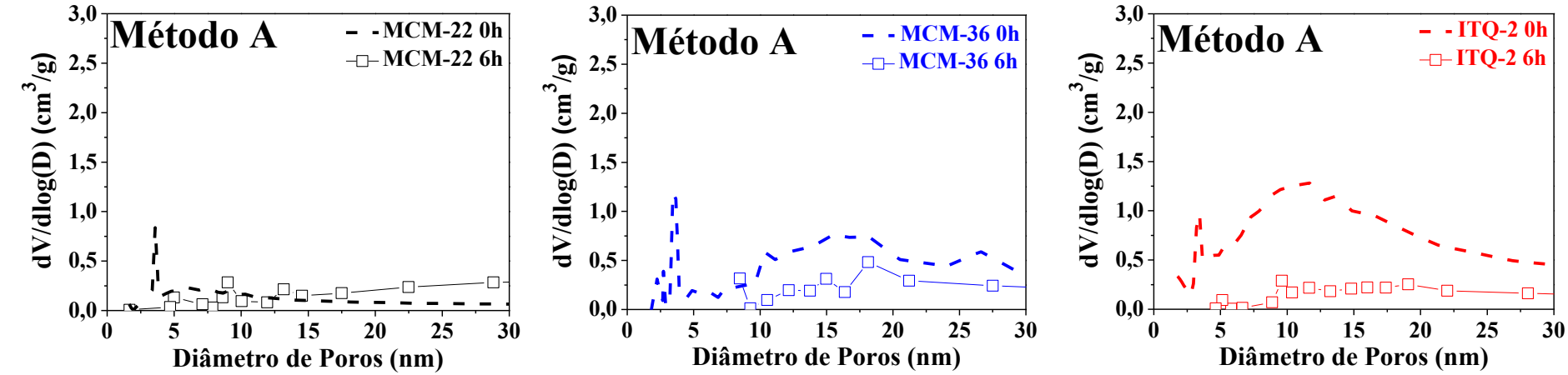
Fonte: a autora.

Observa-se que as amostras das zeólitas MCM-22, em ambos os métodos, apresentam aproximadamente 20% em massa de coque enquanto que para as amostras esfoliadas e pilarizadas tem-se em massa de coque aproximadamente 25%. Essa diferença se dá pela natureza essencialmente microporosa da zeólita MCM-22, o coque bloqueia a entrada dos canais e assim não há mais espaço para deposição de material e uma diminuição brusca da conversão de glicerol.

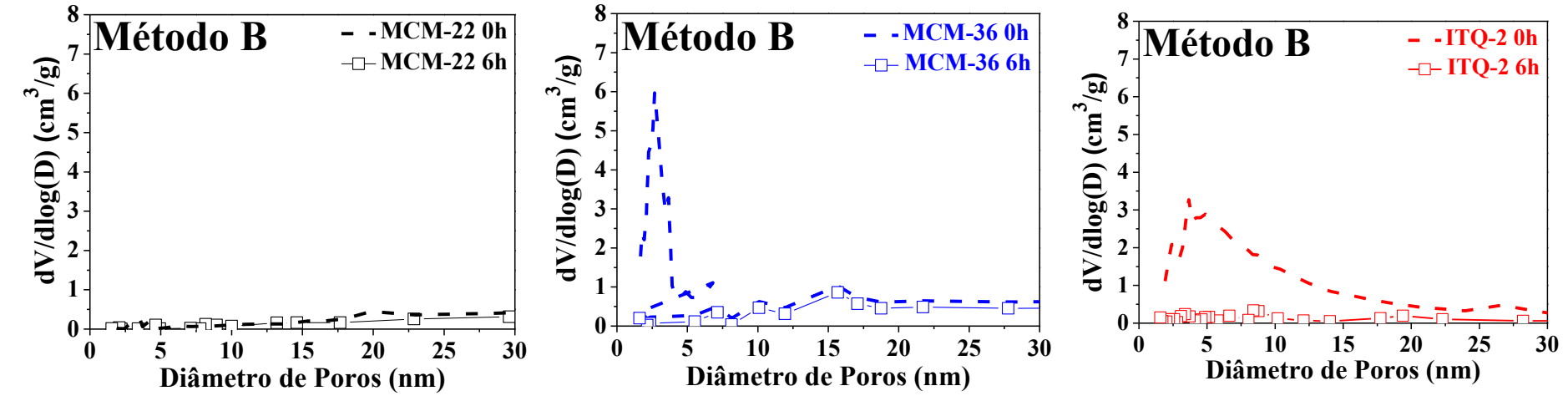
A localização dos depósitos de coque pode ser inferida pela distribuição de poros da amostra coqueificada após 6 h de reação em comparação com a amostra antes da reação, visualizada na Figura 34. Na comparação dos gráficos de distribuição de poros, antes e após a reação, observa-se que há uma deposição de coque generalizada em todos os materiais. Porém, visualiza-se que tanto na amostra MCM-36-A e MCM-36-B ainda há alguns mesoporos presentes, demonstrando que estes não foram totalmente obstruídos explicando a alta atividade desse material na reação.

Há uma diminuição significativa no volume de microporos (Tabela 1) de todas as amostras comprovando, mais uma vez, a extensiva presença de coque. A massa de coque nas amostras gira em torno de 20%, mas como as amostras MCM-36-A e a ITQ-2-B ainda apresentam alta atividade na última hora de reação é instintivo que ainda há espaço para o depósito de material carbonáceo.

Figura 34 - Distribuição de poros dos materiais antes e após a reação de desidratação do glicerol para os métodos A e B. Curva com símbolos e linha referente a distribuição de poros após 6h de reação e Curva tracejada referente a amostra pré-reação.



Método A

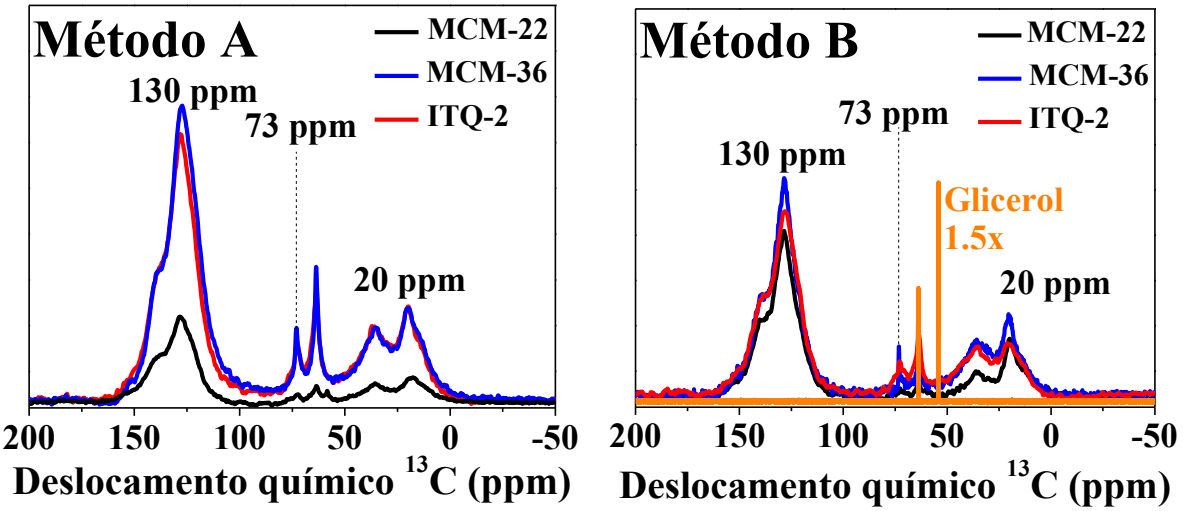


Método B

Fonte: a autora.

A determinação das espécies de coque formadas nas amostras foi realizada a partir de medidas de ressonância magnética nuclear ^{13}C visualizadas na Figura 35 e confirmam a natureza e a quantidade de depósito carbonáceo.

Figura 35 – Espectro de RMN ^{13}C das amostras após 6h de reação para os métodos A e B.



Fonte: a autora.

Os espectros apresentam a forma característica de medidas de ressonância magnética nuclear de sólidos, como comparação um espectro de RMN ^{13}C de glicerol líquido foi plotado juntamente com o espectro das zeólitas para demonstrar que os picos não são de compostos voláteis e nem de moléculas de glicerol adsorvidas nas zeólitas.

Duas famílias de coque foram identificadas a partir destes espectros: (1) os picos de deslocamento químico (δ) maiores que 130 ppm são atribuídos a formação de compostos poliaromáticos e os picos entre δ= 19 e 35 ppm são átomos de carbono saturados integrantes das cadeias terminais destes compostos oligoméricos que ainda não ciclizaram para a formação do próximo anel aromático e (2) os picos em δ= 63 e 70 ppm são atribuídos a compostos poliglicóis, isto é cadeias ramificadas que contém oxigênio nos depósitos carbonáceos.

O mecanismo de formação dos poliaromáticos envolvem o acúmulo de espécies monoméricas durante a reação de desidratação do glicerol, seguido pelo transporte e da oligomerização destas espécies dentro dos poros do catalisador. Este tipo de coque é altamente nocivo para as zeólitas, pois esta espécie não só recobre os sítios ativos como também bloqueia os microporos. Já o meio de formação dos poliéteres envolve a desidratação do glicerol intermolecular que ocorre em sítios ativos vizinhos e em seguida o acoplamento sucessivo de grupos hidroxila dos gliceróis.[58] Diferentemente da formação de poliaromáticos, as moléculas

de poliglicóis envolvem o transporte de moléculas policondensadas de alta massa molecular assim são formadas preferencialmente na superfície externa das zeólitas.

Observa-se claramente nos espectros de RMN ^{13}C que praticamente não há formação de poliglicóis nas zeólitas microporosas MCM-22 nos dois métodos pois a superfície não é tão disponível quanto nas zeólitas micro e mesoporosas MCM-36 e ITQ-2 que apresentam lâminas mais expostas.

A formação de coque nas zeólitas sintetizadas pelo método A é mais rápida, tendo em vista sua desativação, com a combinação deste fator e da alta densidade de sítios de Lewis presentes nessas amostras em comparação com as zeólitas sintetizadas pelo método B, pode-se supor que o material carbonáceo é preferencialmente formado nos sítios ácidos de Lewis e isto colabora com, no caso do método A, a desativação mais rápida da zeólita ITQ-2 em comparação com a MCM-36.

No método B, a menor densidade de sítios de Lewis favorece seu desempenho frente a reação de desidratação do glicerol além do que como o processo de expansão e esfoliação foi mais eficaz em comparação com as zeólitas do método A, aquelas são mais acessíveis aos reagentes e favorecem a formação dos produtos de interesse e são mais resistentes a formação de coque.

Capítulo 4

Considerações Finais

A aplicação de zeólitas lamelares da família MWW na desidratação do glicerol demandava um estudo que abordasse desde os parâmetros de síntese tanto da zeólita precursora quanto dos derivados pilarizados e esfoliados até a influência da acidez, acessibilidade e desativação no desempenho dos catalisadores frente a reação proposta.

Em termos de síntese de zeólitas, o estudo da síntese da zeólita precursora demonstra que a aplicação de agitação durante o tratamento hidrotérmico age drasticamente nos parâmetros de síntese, como o tempo de cristalização e no tamanho do cristal zeolítico. Na zeólita MCM-22 influencia também no empacotamento das lâminas e por esse motivo não é indicada para a posterior aplicação dos tratamentos de expansão, pilarização e esfoliação, já que a acessibilidade aos sítios é prejudica devido a isso.

As zeólitas MCM-36 pilarizada e ITQ-2 esfoliada obtiveram os melhores desempenhos na reação de desidratação do glicerol, devido a acessibilidade aprimorada que esses materiais oferecem que facilita a difusão e o transporte de massa durante o processo. Outro fator que corrobora com estes resultados é a desativação presente nestes materiais, que são resistentes a impregnação de coque por apresentarem mesoporos que funcionam como bolsões que armazenam esse material carbonáceo sem prejudicar outros poros e sítios ativos.

A formação do coque ocorre por dois métodos, detectando-se duas famílias distintas que podem ser encontradas nos catalisadores. A primeira família é de poliaromáticos que se formam internamente aos poros zeolíticos e a segunda refere-se a poliglicóis que são gerados a partir da desidratação intermolecular na superfície dos materiais, esta família é mais presente nas zeólitas pilarizadas e esfoliadas por exibirem maior área acessível do que as zeólitas MCM-22 essencialmente microporosas.

Os resultados catalíticos demonstram que a acroleína é formada na superfície das zeólitas principalmente já que esta continua sendo formada mesmo após a desativação dos catalisadores e por meio de sítios ácidos de Brønsted, preferencialmente. Já o coque é formado em sítios de Lewis que são primeiramente desativados, favorecendo a seletividade a acroleína conforme o correr da reação.

Assim, neste trabalho demonstra-se que a acessibilidade tem importância crucial juntamente com a porosidade apresentada pelo catalisador na reação de desidratação do glicerol. A acidez demonstra-se importante na presença de sítios fortes para a formação do produto de interesse.

REFERÊNCIAS

1 ROTH, W. J.; CEJKA, J. Two-dimensional zeolites: dream or reality? **Catalysis Science & Technology**, v. 1, n. 1, p. 43-53, 2011.

2 RAMOS, F. S. O.; PIETRE, M. K. D.; PASTORE, H. O. Lamellar zeolites: an oxymoron? **RSC Advances**, v. 3, n. 7, p. 2084-2111, 2013.

3 ROTH, W. J. et al. Swelling of MCM-56 and MCM-22P with a new medium - surfactant-tetramethylammonium hydroxide mixtures. **Catalysis Today**, v. 204, p. 8-14, 2013.

4 DIAZ, U. Layered materials with catalytic applications: pillared and delaminated zeolites from MWW precursors. **ISRN Chemical Engineering**, 2012. DOI:10.5402/2012/537164

5 WITSUTHAMMAKUL, A.; SOOKNOI, T. Direct conversion of glycerol to acrylic acid via integrated dehydration–oxidation bed system. **Applied Catalysis A**: General, v. 413/414, p. 109-116, 2012. .

6 SERAFIM, H. et al. Valorization of glycerol into fuel additives over zeolites as catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 178, p. 291-296, 2011.

7 DALLA COSTA, B. O.; PERALTA, M. A.; QUERINI, C. A. Gas phase dehydration of glycerol over, lanthanum-modified beta-zeolite. **Applied Catalysis A**: General**,** v. 472, p. 53-63, 2014.

8 CARRIÇO, C. S. et al. Efficiency of zeolite MCM-22 with different SiO_2/Al_2O_3 molar ratios in gas phase glycerol dehydration to acrolein. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 181, p. 74-82, 2013.

9 ČEJKA, J. et al. Zeolite-based materials for novel catalytic applications: opportunities, perspectives and open problems. **Catalysis Today**, v. 179, n. 1, p. 2-15, 2012.

10 SERRANO, D. P.; ESCOLA, J. M.; PIZARRO, P. Synthesis strategies in the search for hierarchical zeolites. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 9, p. 4004-4035, 2013.

11 ROTH, W. J.; GIL, B.; MARSZALEK, B. Comprehensive system integrating 3D and 2D zeolite structures with recent new types of layered geometries. **Catalysis Today**, v. 227, p. 9-14, 2014.

12 CUBILLAS, P.; ANDERSON, M. W. Synthesis mechanism: crystal growth and nucleation. In: ČEJKA, J.; CORMA, A.; ZONES, S. (Ed.). **Zeolites and catalysis**. Weinheim: Wiley-VCH, 2010. v. 1, cap. 1, p. 1-55.

13 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, 2005.

14 McCUSKER, L. B.; BAERLOCHER, C. Synthesis of zeolites. In: ČEJKA, J. et. al. (Ed.). **Introduction to zeolite science and practice**. 3rd ed. Amsterdam: Elsevier, 2007. v. 168, cap. 3, p. 39-103.

15 DI RENZO, F. et al. Crystallization kinetics of zeolite TON. **Zeolites**, v. 11, n. 6, p. 539-548, 1991.

16 DEREWINSKI, M.; MACHOWSKA, M. Effect of stirring on the selective synthesis of mel or ton zeolites in the presence of 1,8-diaminooctane. In: VAN STEEN, E.; CALLANAN, L. H.; CLAEYS, M. (Ed.). **Recent advances in the science and technology of zeolites and related materials**. 2004. p. 349-354. (Studies in surface and catalysis, v. 154A).

17 ROTH, W. J.; DORSET, D. L. Expanded view of zeolite structures and their variability based on layered nature of 3-D frameworks. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 142, n. 1, p. 32-36, 2011.

18 ROTH, W. J.Synthesis of delaminated and pillared zeolitic materials. In: ČEJKA, J. et. al. (Ed.). **Introduction to zeolite science and practice**. Amsterdam: Elsevier, 2007. cap. 7, p. 221-239. (Studies in surface and catalysis, v. 168).

19 CHOI, M. et al. Stable single-unit-cell nanosheets of zeolite MFI as active and long-lived catalysts. **Nature**, v. 461, n. 7261, p. 246-249, 2009.

20 KIM, S.; JUNG, K-D.; JOO, O-S. Synthesis and characterization of gallosilicate molecular sieve with the MCM-22 framework topology. **Journal of Porous Materials**, v. 11, n. 4, p. 211-218, 2004.

21 TEIXEIRA-NETO, A. A. et al. [V,Al]-MCM-22 catalyst in the oxidative dehydrogenation of propane. **Catalysis Today**, v. 133/135, p. 1-6, 2008.

22 OUYANG, X. et al. Single-step delamination of a MWW borosilicate layered zeolite precursor under mild conditions without surfactant and sonication. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 4, p. 1449-1461, 2013.

23 MOLINER, M.; CORMA, A. Synthesis of expanded titanosilicate MWW-related materials from a pure silica precursor. **Chemistry of Materials**, v. 24, n. 22, p. 4371-4375, 2012.

24 McCUSKER, L. B.; BAERLOCHER, C. Zeolite structures. In: VAN BEKKUM, H. et. al. (Ed.). **Introduction to zeolite science and practice**. 3rd ed. Amsterdam: Elsevier, 2001. p. 37-67. (Studies in surface science and catalysis, v. 137)

25 BARTH, J-O. et al. Control of acid−base properties of new nanocomposite derivatives of MCM-36 by mixed oxide pillaring. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 4, p. 724-730, 2004.

26 KATRYNIOK, B.; PAUL, S.; DUMEIGNIL, F. Recent developments in the field of catalytic dehydration of glycerol to acrolein. **ACS Catalysis**, v. 3, n. 8, p. 1819-1834, 2013.

27 LEONETI, A. B.; ARAGÃO-LEONETI, V.; OLIVEIRA, S. V. W. B. de. Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil: alternatives for the use of unrefined glycerol. **Renewable Energy**, v. 45, p. 138-145, 2012.

28 KATRYNIOK, B. et al. Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol. **Green Chemistry**, v. 12, n. 12, p. 2079-2098, 2010.

29 QUISPE, C. A. G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO JUNIOR, J. A. Glycerol: production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 475-493, 2013.

30 TAN, H. W.; AZIZ, A. R. A.; AROUA, M. K. Glycerol production and its applications as a raw material: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews,** v. 27, p. 118-127, 2013.

31 SINGHABHANDHU, A.; TEZUKA, T. A perspective on incorporation of glycerin purification process in biodiesel plants using waste cooking oil as feedstock. **Sustainable Energy Technologies**, v. 35, n. 6, p. 2493-2504, 2010.

32 SOARES, R. R.; SIMONETTI, D. A.; DUMESIC, J. A. Glycerol as a source for fuels and chemicals by low-temperature catalytic processing. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, n. 24, p. 3982-3985, 2006.

33 BEATRICE, C. et al. Technologies for energetic exploitation of biodiesel chain derived glycerol: oxy-fuels production by catalytic conversion. **Applied Energy**, v. 102, p. 63-71, 2013.

34 DI SERIO, M. et al. New process for the production of glycerol tert-butyl ethers. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 9, p. 4668-4672, 2010.

35 ZAKARIA, Z. Y.; AMIN, N. A. S.; LINNEKOSKI, J. A perspective on catalytic conversion of glycerol to olefins. **Biomass and Bioenergy**, v. 55, p. 370-385, 2013.

36 BLASS, S. D. et al. Conversion of glycerol to light olefins and gasoline precursors. **Applied Catalysis A**: General, v. 475, p. 10-15, 2014.

37 BOBADILLA, L. F. et al. Influence of the acid–base properties over NiSn/MgO–Al_2O_3 catalysts in the hydrogen production from glycerol steam reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 11, p. 5704-5712, 2014.

38 SANCHEZ, E. A.; COMELLI, R. A. Hydrogen production by glycerol steam-reforming over nickel and nickel-cobalt impregnated on alumina. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 16, p. 8650-8655, 2014.

39 SHAO, S. et al. Hydrogen production from steam reforming of glycerol over Ni/CeZrO catalysts. **Fuel Processing Technology,** v. 125, p. 1-7, 2014.

40 CHOOKAEW, T.; O-THONG, S.; PRASERTSAN, P. Statistical optimization of medium components affecting simultaneous fermentative hydrogen and ethanol production from crude glycerol by thermotolerant *Klebsiella sp.* TR17. **International Journal of Hydrogen Energy,** v. 39, n. 2, p. 751-760, 2014.

41 TRCHOUNIAN, K.; SARGSYAN, H.; TRCHOUNIAN, A. Hydrogen production by *Escherichia coli* depends on glucose concentration and its combination with glycerol at different pHs. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 12, p. 6419-6423, 2014.

42 BEHR, A. et al. Improved utilisation of renewable resources: new important derivatives of glycerol. **Green Chemistry**, v. 10, n. 1, p. 13-30, 2008.

43 MASSA, M. et al. Performance of ZrO_2-supported Nb- and W-oxide in the gas-phase dehydration of glycerol to acrolein. **Journal of Catalysis**, v. 297, p. 93-109, 2013.

44 PATHAK, K. et al. Catalytic conversion of glycerol to value added liquid products. **Applied Catalysis A**: General, v. 372, n. 2, p. 224-238, 2010.

45 GU, Y. et al. Study on the influence of channel structure properties in the dehydration of glycerol to acrolein over H-zeolite catalysts. **Applied Catalysis A**: General**,** v. 429/430, p. 9-16, 2012.

46 MARQUES, A. L. S.; MONTEIRO, J. L. F.; PASTORE, H. O. Static crystallization of zeolites MCM-22 and MCM-49. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 32, n. 1/2, p. 131-145, 1999.

47 LACARRIERE, A. et al. Methanol to hydrocarbons over zeolites with MWW topology: effect of zeolite texture and acidity. **Applied Catalysis A**: General**,** v. 402, n. 1/2, p. 208-217, 2011.

48 CORMA, A. et al. Delaminated zeolites: combining the benefits of zeolites and mesoporous materials for catalytic uses. **Journal of Catalysis**, v. 186, n. 1, p. 57-63, 1999.

49 PERGHER, S. B. C.; DETONI, C.; MIGNONI, M. M. **Materiais laminares pilarizados**: preparação, caracterização, propriedades e aplicações. Erechim: Edifapes, 2005. 120 p.

50 DING, L. et al. Effect of agitation on the synthesis of zeolite beta and its synthesis mechanism in absence of alkali cations. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 94, n. 1/3, p. 1-8, 2006.

51 SING, K. S. W. 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.

52 FRONTERA, P. et al. Transformation of MCM-22(P) into ITQ-2: the role of framework aluminium. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 106, n. 1/3, p. 107-114, 2007.

53 POSSATO, L. G. et al. A comparative study of glycerol dehydration catalyzed by micro/mesoporous MFI zeolites. **Journal of Catalysis**, v. 300, p. 102-112, 2013.

54 KLINOWSKI, J. Porous materials. In: Duer, M. J. (Ed.). **Solid-state NMR spectroscopy:** principles and applications. Oxford: Blackwell Science, 2002. cap. 9, p. 437-482.

55 MELONI, D.; MARTIN, D.; GUISNET, M. Acidic and catalytic properties of H-MCM-22 zeolites: 2. n-Heptane cracking: activity, selectivity and deactivation by coking. **Applied Catalysis A**: General, v. 215, n. 1/2, p. 67-79, 2001.

56 JIN, F.; LI, Y. A FTIR and TPD examination of the distributive properties of acid sites on ZSM-5 zeolite with pyridine as a probe molecule. **Catalysis Today**, v. 145, n. 1/2, p. 101-107, 2009.

57 GUISNET, M.; RIBEIRO, F. R. **Deactivation and regeneration of zeolite catalysts**. Londres: Imperial College Press, 2011. 350 p.

58 GUISNET, M.; MAGNOUX, P. Coking and deactivation of zeolites: influence of the pore structure. **Applied Catalysis**, v. 54, n. 1, p. 1-27, 1989.

APÊNDICE

APÊNDICE 1: Planilha de cálculo da síntese da zeólita MCM-22P

Síntese da Precursora MCM- 22 (P)

Massa meio reacional (g) =	**50**
Massa por autoclave (g) =	**50**
Número de autoclaves =	**1,0**

	% Mássica	MM	Mol	Fórmula Mínima
Al_2O_3	**56**	101,93	0,55	**1,0**
Na_2O	**44**	61,97	0,71	**1,3**

Reagentes	Proporção molar	MM (g/mol)	Massa (g)	%Mássica	Massa no meio reacional
SiO_2	**50**	60,08	3004,0	13,29	**6,646**
$(Na_2O)_{1,3}(Al_2O_3)_{1,0}.0{,}55H_2O$	**1**	191,92	191,9	0,85	**0,425**
NaOH	**6**	40	240,0	1,06	**0,531**
HMI	**30**	99,17	2975,1	13,16	**6,582**
H_2O	**900**	18	16190,0	71,63	**35,817**
				100,00	**50,000**

1) - Dissolver 0,531 g de NaOH em 35,817 g de água
2) - Adicionar 0,425 g de aluminato de sódio
3) - Agitar até a dissolução dos reagentes
4) - Adicionar 6,582 g de HMI ou 7,5 mL
5) - Aquecer a solução a 50°C por 30 min
6) - Adicionar 6,646 g de sílica vagarosamente
7) - Envelhecer por 30 min sob agitação e aquecimento
8) - Colocar 50 g por autoclave
9) - Tratar a 150 °C por 25 dias
10) - Resfriar e filtrar

Para obtenção da MCM-22 calcinar a 580°C por 3h em uma rampa de 2°C/min

APÊNDICE 2: Planilhas de cálculo de síntese da zeólita MCM-22 expandida, ITQ-2 esfoliada e MCM-36 pilarizada.

Síntese da Precursora MCM- 36

Reagentes	Massa (g)	% Mássica	Massa no meio reacional
$CTMA^+Br^-$	30,45	18,5	**28,2**
H_2O	115,95	70,3	**107,5**
TPA^+OH^- (20%)	13,2	8,0	**12,2**
MCM-22 (P)	5,4	3,3	**5,0**

1) Adicionar 28,2 de $CTMA^+Br^-$ em um balão para refluxo
2) Adicionar 97,4 g de água e dissolver completamente
3) Adicionar ao mesmo balão, 61,2 g de TPA^+OH^- e 5,0 de MCM-22P
4) Colocar a mistura em refluxo por 24h a 80°C

Para obtenção da zeólita ITQ-2 executar as próximas etapas:

5) Após isso colocar a mistura em banho de ultra-som por 2h, a 50°C em um pH de aproximadamente 12,5
6) Adicionar algumas gotas de HCl para atingir pH 2
7) Centrifugar para a separação do sobrenadante do material
8) Calcinar a 540°C.

Planilha de cálculo da síntese da zeólita MCM-36

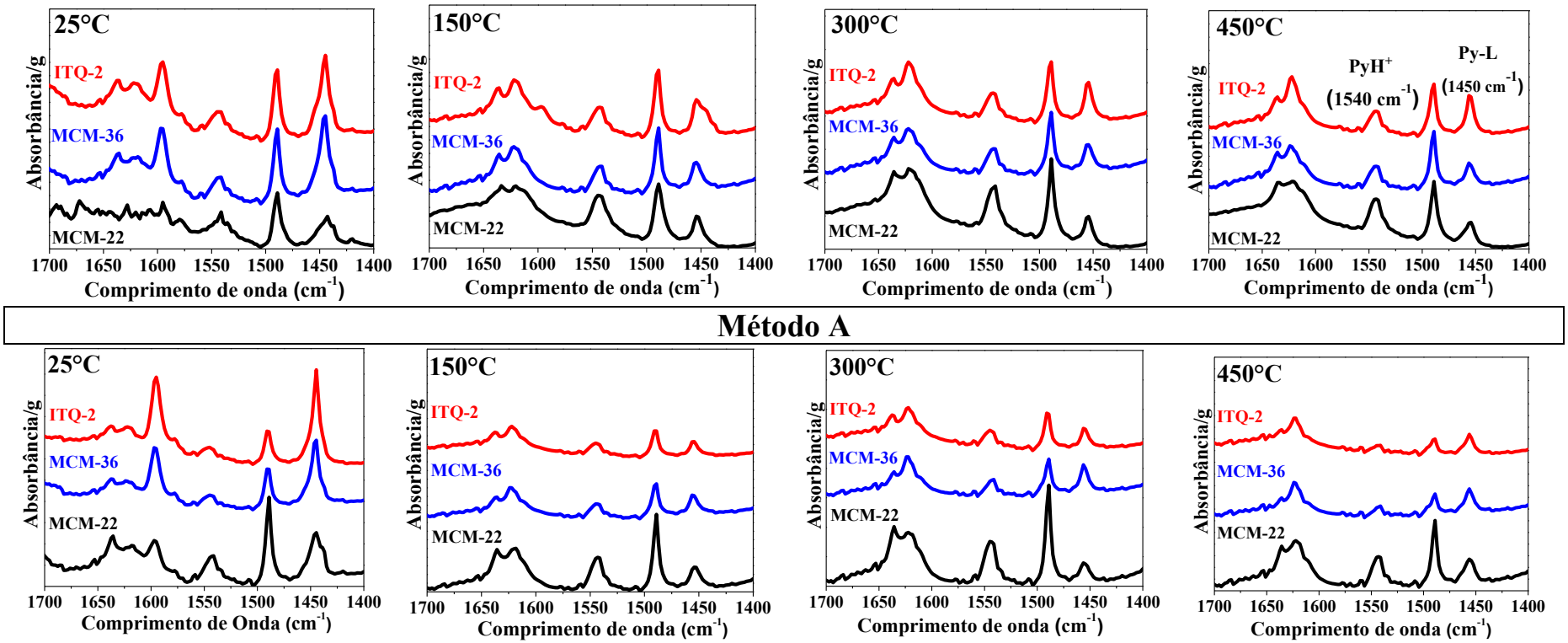
Síntese da Precursora MCM- 36

Massa no meio reacional (g)= **18**

Reagentes	Massa (g)	% mássica	Massa no meio reacional	Proporção
Tetraortosilicato	17,5	83,3	**15,0**	5
MCM-22 expandida*	3,5	16,7	**3,0**	1

1) Adicionar em um béquer 3,0 g de MCM-22 expandida e 15,0 g de Tetraortosilicato
2) A mistura deve ser aquecida a 90°C por 24h sob atmosfera de N_2 e agitação contínua
3) O material deve ser filtrado e logo após seco overnight sob temperatura ambiente
4) O material seco deve ser pesado
5) Adicionar em um béquer a massa de material pesado e 10x essa quantidade de água a 80°C por 24h
6) Durante a hidrólise, o pH deve ser ajustado para 8 com solução de NaOH
7) Após isso o sólido deve ser filtrado e seco sob condições atmosféricas
8) Calcinação: 450°C por 3h sob fluxo de N_2 e a 550°C sob fluxo de ar por 6 horas em uma rampa de 2°C/min

APÊNDICE 3: Espectros na região do infravermelho de quimissorção de piridina em todas as temperaturas.



*As bandas relativas aos sítios de Brønsted e de Lewis estão destacadas no espectro de 450°C do método A; As relações entre os sítios ácidos de Lewis e Brønsted na temperatura de 300°C são para o método A: MCM-22 – 1,51; MCM-36 – 1,17; ITQ-2 – 1,17 e para o método B: MCM-22 – 1,63; MCM-36 – 1,33; ITQ-2 – 1,11.

Fonte: O autor.

APÊNDICE 4: Planilha de reação para o cálculo de TOF, seletividade e conversão na desidratação do glicerol.

Como exemplo utilizou-se a amostra ITQ-2-B.

Amostra	**ITQ-2**	
Si/Al	**27,9**	
n	**3,32**	$H^{+}_{n}[Al_nSi_{96-n}O_{192}]$-**MWW**
g/mol	**5766,01**	
Massa	**0,1002**	g
Mol sitios/g	**5,76E-04**	mol/g
Mol sítios	**5,77E-05**	mol

Massa água =	**900,00**	
Massa glicerol =	**100,00**	
Vazao volumetrica=	**3**	mL/h
Densidade mistura glicerol/água =	**1,03**	g/mL
Fração Massica =	**0,100**	
Vazao massica glicerol =	**0,3078**	g/h
M. molecular acetaldeído =	44,05	g/mol
M. molecular acetol =	74,09	
M. molecular acroleína =	56,06	
M. molecular propanal =	58,09	
M. molecular Al. Alílico =	58,09	
M. molecular 3-hidroxi=	74	
M. molecular Ac. Propionico =	74	
M. molecular Ac. Acrílico =	72	
M. molecular glicerol =	92,09	

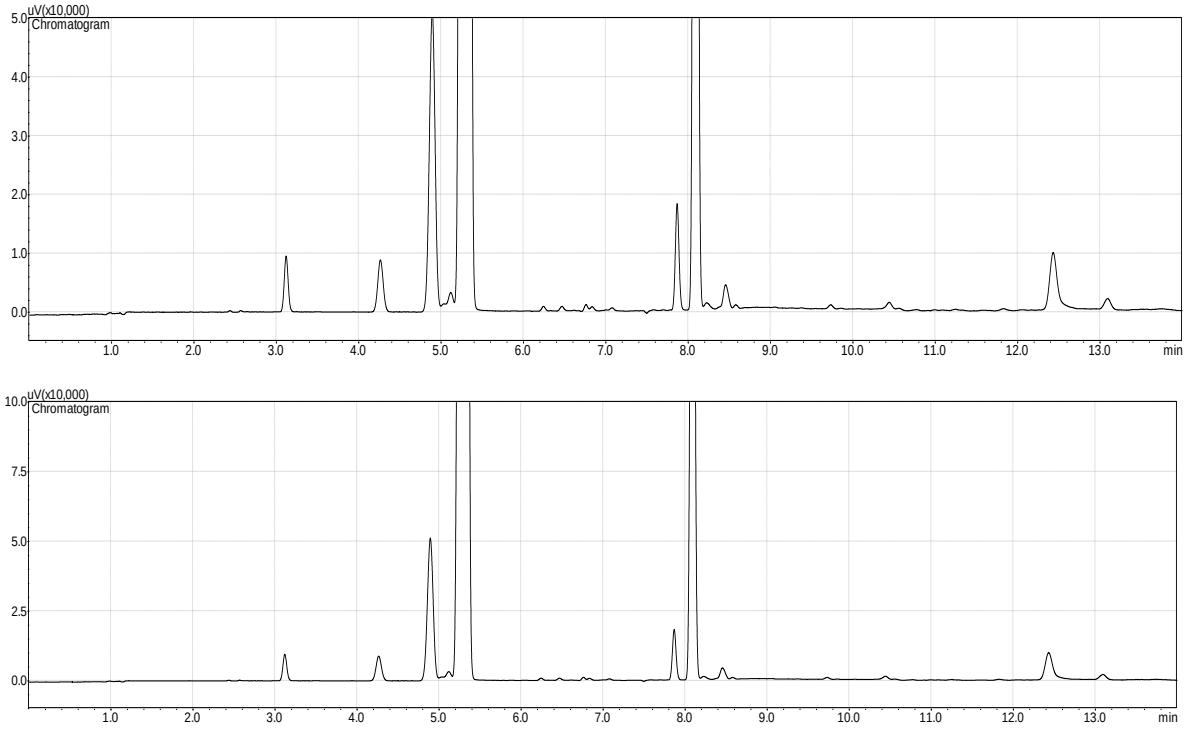
Tempo de reação (h)	Ponto	Massa alíquota (g)	Massa Butanol (g)	Tempo (min)	Área Acetaldeido (3,1 min)	Área Acroleína (4,9 min)	Área AlAlílico (6,11 min)	Área 3-Hidroxipropanal (7,8 min)	Área Butanol (7,92 min)	Área Ac. Prop. (8,2 min)	Área Glicerol (12,24 min)
1	1	2,621	0,179	60	31471,6	251575,0	2420,3	56532,9	1488983,2	18647,8	61394,0
	2	2,621	0,179	60	23781,8	174001,3	1616,4	44088,0	1030809,1	29665,7	19065,1
	3	2,621	0,179	60	21812,5	190178,9	1343,8	41142,1	1110204,0	33678,1	11847,7
2	1	2,187	0,19	60	19660,7	174740,6	3849,2	47271,3	1070082,5	26289,1	8619,2
	2	2,187	0,19	60	20716,6	190589,8	4062,2	43350,5	1135903,5	60429,0	7901,0
	3	2,187	0,19	60	17824,7	162402,4	4213,0	37372,0	934057,1	45260,1	1932,9
3	1	2,9	0,215	63	25189,8	182111,7	5493,1	50545,3	938492,7	32313,4	7491,2
	2	2,9	0,215	63	18992,1	149124,6	4640,9	38716,1	726883,2	44890,6	4949,9
	3	2,9	0,215	63	18218,0	149131,3	5522,8	37463,1	756794,5	50631,3	6435,7
4	1	2,509	0,186	61	25259,1	150599,8	6069,0	57118,6	1131530,1	26710,8	63396,3
	2	2,509	0,186	61	15038,5	107240,3	4431,8	30341,2	851512,2	36792,0	22118,0
	3	2,509	0,186	61	20096,5	139476,4	5361,3	45144,7	1048892,5	54407,9	50897,1
5	1	2,689	0,192	60	21233,6	182158,6	6898,6	42869,9	1039479,2	49977,2	25550,7
	2	2,689	0,192	60	27846,6	199296,6	6829,3	49935,9	1148646,5	66582,5	34404,5
	3	2,689	0,192	60	24879,6	185761,8	6521,6	45957,8	1044455,4	69513,7	26420,7
6	1	2,739	0,187	60	16909,0	135483,1	4861,5	38773,5	735360,9	56461,7	43827,7
	2	2,739	0,187	60	16213,9	110919,8	4111,5	28421,9	621627,7	43841,3	34461,2
	3	2,739	0,187	60	21622,8	156175,1	5746,4	39030,8	889694,9	66355,7	42421,0

Resumo **TOF**

Tempo (h)	X glicerol (%)	DesvPad	Mol $C_3H_8O_3$*10^{-6}/s	mol$C_3H_8O_3$/sitio (mol/s.mol)	Sel. Acetaldeido	Sel. Acroleina	Sel. Al.Alílico	Sel. 3-hidroxipropanal	Sel. Ac. Prop.	Balanço Massa (Sai/Entra)
1	97,2	0,8	0,9	15,6	6,0	24,8	1,0	4,5	3,7	0,3
2	98,4	0,5	0,9	15,8	5,6	25,7	1,3	4,8	5,6	0,3
3	97,9	0,1	0,9	15,8	7,9	32,9	1,7	6,6	7,8	0,4
4	92,7	2,4	0,9	14,9	6,0	20,4	1,5	5,2	5,4	0,3
5	95,0	0,6	0,9	15,3	6,8	27,9	1,6	5,2	7,4	0,4
6	91,3	0,8	0,8	14,7	7,7	28,7	1,7	5,6	10,2	0,4

X - conversão de glicerol;
Al. Alílico - Álcool Alílico;
Ac. Prop. - Ácido Propiônico.

APÊNDICE 5: Cromatogramas referentes a injeção da alíquota de reação.
Exemplo: Amostra ITQ-2-B



Tempo (min)	Composto
3,11	Acetaldeído
4,89	Acroleína
6,11	Álcool Alílico
7,86	3-Hidroxipropanal
8,08	Butanol (Padrão)
12,43	Glicerol