

LUIZ HENRIQUE VIEIRA

Substituição isomórfica de íons gálio em zeólitas de estrutura MFI para modificação da acidez do catalisador e controle da desativação na desidratação do glicerol.

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

Orientador: Prof. Dr. Leandro Martins

Araraquara
2014

FICHA CATALOGRÁFICA

V658s	Vieira, Luiz Henrique Substituição isomórfica de íons gálio em zeólitas de estrutura MFI para modificação da acidez do catalisador e controle da desativação na desidratação do glicerol / Luiz Henrique Vieira. – Araraquara : [s.n], 2014 73 f. : il. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química Orientador: Leandro Martins 1. Glicerina. 2. Catalise heterogênea. 3. Síntese inorgânica. 4. Desidratação. 5. Gálio. I. Título.
-------	---

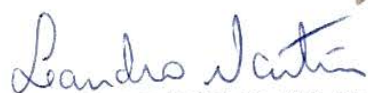
Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara
Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

LUIZ HENRIQUE VIEIRA

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

Araraquara, 25 de julho de 2014.

BANCA EXAMINADORA



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



Profª Drª SANDRA HELENA PULCINELLI
Instituto de Química, UNESP – Araraquara



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

DADOS CURRICULARES

DADOS PESSOAIS

Nome: Luiz Henrique Vieira.

Nascimento: 04/03/1989 – Matão – SP / Brasil.

FORMAÇÃO ACADÊMICA

2008 – 2012 Graduação em Química.

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

Título: Estudo das transformações de fase em ligas do sistema Cu-Al-Ag-Mn.

Orientador: Antonio Tallarico Vicente Adorno.

ARTIGOS COMPLETOS SUBMETIDOS PARA PUBLICAÇÃO

VIEIRA, L. H., VEIGA, M. R., MARTINS, L.; Cristalização de zeólitas na presença de sementes, Química Nova, Artigo de revisão, 2014.

APRESENTAÇÃO DE TRABALHOS

1. VIEIRA, L. H.; MARTINS, L.; Substituição isomórfica de íons Ga^{3+} em zeólitas MFI para modificação da acidez do catalisador e controle da desativação na desidratação do glicerol. Em: XI Encontro Regional de Catálise, 2014, Campinas – SP. Anais do XI ERCat, 2014.

2. VIEIRA, L. H.; MARTINS, L.; Síntese e caracterização de aluminossilicatos cristalinos com inserção isomórfica de heteroátomos de gálio. Em: 17 Congresso Brasileiro de Catálise, 2013, Gramado - RS. Anais do 17 Congresso Brasileiro de Catálise, 2013.

3. CARVALHO, T. M.; ADORNO, A. T.; MAGDALENA, A. G.; VIEIRA, L. H.; SILVA, R. A. G.; Cinética da reação eutetóide na liga Cu-11%Al com adições de Ag. Em: 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011, Florianópolis-SC. CD-ROM do Evento. São Paulo: SBQ, 2011. p. MAT-170-MAT-170.
4. ADORNO, A. T.; MAGDALENA, A. G.; CARVALHO, T. M.; SANTOS, C. M. S.; VIEIRA, L. H.; SILVA, R. A. G.; Effect of Ag additions on phase transformations of the Cu-9%Al-6%Mn alloy. Em: Encontro de Física 2011, 2011, Foz do Iguaçu-PR. CD-ROM do Evento. São Paulo-SP: SBF, 2011. p. 437-2-437-2.
5. VIEIRA, L. H.; ADORNO, A.T.; CARVALHO, T. M.; MAGDALENA, A. G.; Estudo das transformações de fase na liga Cu-9%Al-6%Ag-6%Mn. Em: XXIII Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2011, Araraquara - SP. Resumos do XXIII CIC-UNESP. São Paulo - SP: UNESP, 2011.
6. VIEIRA, L. H.; ADORNO, A.T.; CARVALHO, T. M.; MAGDALENA, A. G.; Estudo da cinética isotérmica de envelhecimento das ligas Cu-9%Al e Cu-9%Al-6%Ag. Em: XXII Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2010, Araraquara-SP. Resumos do XXII CIC-UNESP. São Paulo - SP: UNESP, 2010.

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS

1. Apresentação de pôster/painel no XI Congresso Regional de Catálise, 2014. (Congresso). Substituição isomórfica de íons Ga^{3+} em zeólitas MFI para modificação da acidez do catalisador e controle da desativação na desidratação do glicerol.
2. Apresentação de pôster/painel no 17º Congresso Brasileiro de Catálise e VII Congresso de Catálise do Mercosul, 2013. (Congresso). Síntese e caracterização de aluminossilicatos cristalinos com inserção isomórfica de heteroátomos de gálio.
3. Apresentação de pôster/painel no XXIII Congresso de Iniciação Científica da Unesp (1ª fase), 2011. (Congresso). Estudo das transformações de fase em ligas do sistema Cu-Al-Ag-Mn.

4. Apresentação de pôster/painel no XXII Congresso de Iniciação Científica da Unesp (1ª fase), 2010. (Congresso). Estudo da cinética isotérmica de envelhecimento das ligas Cu-9%Al e Cu-9%Al-6%Ag.
5. XL Semana da Química. Biomateriais: uma visão contemporânea, 2010. (Encontro).
6. XXI Congresso de Iniciação Científica da Unesp (CIC), 2009. (Congresso). Estudo das Transformações de Fase nas Ligas Cu-9%Al e Cu-9%Al-6%Ag.
7. XXXIX Semana da Química. Química e Tecnologia de Bebidas: processo de produção e qualidade, 2009. (Encontro).
8. XXXVIII Semana da Química. Participante de uma palestra do evento. 2008. (Encontro).

A Deus por iluminar meu caminho e dar forças para seguir sempre em frente.
Aos meus pais, José Carlos e Regina, pelos conselhos e apoio em todos os momentos.
À minha querida irmã, Maria Cristina, pelo apoio e incentivo.

AGRADECIMENTOS

Ao orientador, Prof. Dr. Leandro Martins, pelos conselhos e apoio durante esta jornada.

Aos amigos do Grupo de Pesquisa em Catálise, pelo companheirismo, apoio e sugestões durante a realização deste trabalho.

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

Aos servidores do Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química e servidores técnicos do Instituto de Química de Araraquara pela paciência e compreensão durante as análises.

Aos meus grandes amigos e minha família que sempre me incentivaram e proporcionaram momentos de lazer, imprescindíveis ao bom andamento deste estudo.

A CNPq pelo apoio financeiro durante o período.

“Lembre-se de olhar para o alto, para as estrelas, e não para baixo, para seus pés. Tente achar sentido no que vê e pergunte-se a razão da existência do universo. Seja curioso. Por mais difícil que a vida possa parecer, há sempre algo que você pode fazer e ser bem sucedido. O que importa é não desistir.”

Stephen Hawking

RESUMO

A atividade catalítica e desativação dos catalisadores de estrutura MFI substituídos com gálio foram avaliadas na desidratação do glicerol em fase gasosa. Dois fatores foram modificados e avaliados, o tamanho dos cristalitos e a força ácida dos sítios de Brønsted. A substituição isomórfica por íons gálio foi avaliada através de mudanças nos volumes de cela unitária dos materiais, calculados pelo método de refinamento de Rietveld. Foram sintetizados catalisadores de alumínio com as mesmas composições molares e pelos mesmos métodos como medida de comparação. Os compostos carbonáceos depositados sobre os catalisadores responsáveis pela desativação foram quantificados por termogravimetria e caracterizados por ressonância magnética nuclear de ^{13}C . As análises químicas elementares de Al e Ga que determinaram as razões Si/Al e Si/Ga revelaram que a cinética de incorporação do gálio é mais lenta, devido as diferenças de pH de formação dos complexos desses metais responsáveis pela incorporação na estrutura. Mesmo com razões Si/Ga mais elevadas os catalisadores de gálio se mostraram eficientes em relação a atividade o que mostra que a atividade inicial não é afetada por mudanças na força dos sítios. Em relação a desativação o gálio na estrutura proporcionou um melhor controle na formação do coque. Foram observadas duas espécies distintas de coque formadas nos catalisadores, sendo elas os compostos poliaromáticos, formados preferencialmente no interior dos poros, e os compostos poliglicóis derivados da polimerização do glicerol, formados principalmente na superfície externa das zeólitas.

Palavras-chave: Desidratação do glicerol. Acroleína. Zeólita. Galossilicato. Desativação.

ABSTRACT

The catalytic activity and deactivation of MFI structure catalysts substituted with gallium were evaluated in gas phase glycerol dehydration. Two properties are modified and evaluated, crystallite size and strength of Brønsted acid sites. Isomorphic substitution of gallium ions was evaluated by changes in unit cell volumes of material, calculated by Rietveld refinement method. Aluminum catalysts with the same gel molar composition were synthesized by the same methods as a comparative. The carbonaceous compounds deposited on the catalyst responsible for deactivation were quantified by thermogravimetry and characterized by ^{13}C nuclear magnetic resonance. Elemental chemical analysis of Al and Ga that determined the Si/Al and Si/Ga ratios shown that the kinetics of gallium incorporation is slower, due to differences in pH formation of the metal complexes responsible for incorporation in the structure. Even with higher Si/Ga ratio, the gallium catalysts were efficient in relation to the activity, which shows that the initial activity is not affected by changes in the strength of sites. In relation to deactivation, gallium in structure provides better control in the formation of coke. Two distinct species of coke formed on the catalysts was observed, polyaromatic compounds formed inside the pores and the polyglycol compounds, derived from the polymerization of glycerol, formed on the external surface of zeolites.

Keywords: Glycerol dehydration. Acrolein. Zeolite. Gallosilicate. Deactivation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ilustração de uma (a) unidade básica que constitui as zeólitas e (b) cátions M^+ responsáveis pela compensação de carga criada pelo átomo de Al^{3+} na estrutura zeolítica. ...	15
Figura 2 – (a) Estrutura da faujasita natural e zeólitas X e Y sintéticas, (b) estrutura da zeólita A sintética e (c) estrutura da sodalita.....	17
Figura 3 – Características estruturais da MFI.	18
Figura 4 – Etapas na síntese de uma zeólita.	19
Figura 5 – Esquema simplificado da síntese de galossilicatos do tipo [Ga]-ZSM-5.	22
Figura 6 – Influência do tempo de cristalização na quantidade de gálio incorporada a estrutura zeolítica da [Ga]-ZSM-5.....	23
Figura 7 – Dessorção a temperatura programada de amônia obtida para os catalisadores H-ZSM-5 e H-Ga-MFI micro/mesoporosa.	25
Figura 8 – Esquema de reação simplificado que mostra a obtenção de biodiesel a partir dos óleos vegetais.....	26
Figura 9 – Desidratação do glicerol catalisada por ácidos.	27
Figura 10 - Prováveis e simplificadas etapas de reação durante a desidratação do glicerol em sítios ácidos de Brønsted e em sítios ácidos de Lewis, que correspondem a uma rede de reações em série e em paralelo, respectivamente.	28
Figura 11 – Fluxogramas para os dois métodos de síntese realizados. O método 1 resulta em cristais grandes e o método 2 em cristais pequenos.	32
Figura 12 - Linha de reação montada no GPCat – IQ/Unesp – Araraquara utilizada na avaliação catalítica das zeólitas na desidratação do glicerol.	34
Figura 13 - Difratogramas de raios X obtidos para as amostras com diferentes frações de gálio e alumínio.	36
Figura 14 - Aplicação do método de refinamento de Rietveld para as amostras (a) Al-L, (b) Ga-L, (c) Al-S e (d) Ga-S.	37
Figura 15 - Distribuição de espécies Si em solução 0,1 M Si (IV) e de espécies $Me_x(OH)_y^{(3x-y)+}$ (Me= Al e Ga) em soluções 0,1 M Al (III) e 0,1 M Ga (III), a 25 °C variando com o valor de pH.	39
Figura 16 - Perfil das análises termogravimétricas obtido por todas as amostras tal como sintetizadas.	40
Figura 17 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as amostras sintetizada por ambos os métodos.	41

Figura 18 - Domínios de supersaturação correspondentes a formação de pequenos e grandes cristais.....	42
Figura 19 – Distribuição dos átomos de silício, alumínio, gálio e oxigênio na superfície dos cristais zeolíticos (a) grandes e (b) pequenos.	43
Figura 20 – Conversão do glicerol para (a) as zeólitas e para (b) os óxidos dos metais nos diferentes tempos de reação.....	45
Figura 21 – Seletividade de produtos e balanço de carbono após 1 e 6 horas de reação.	47
Figura 22 – Análise termogravimétrica das zeólitas após 6 horas de reação.	49
Figura 23 - Espectro de ^{13}C RMN obtidos para (a) as zeólitas e para (b) os óxidos dos metais após 6 horas de reação.	50
Figura 24 – Modelo de desativação por coque para os cristais das zeólitas (a) Al-L e Ga-L e (b) Al-S e Ga-S.	50
Figura 25 – Mecanismos de reação para a formação de (a) poliaromáticos, (b) acroleína e (c) poliéteres a partir do glicerol. (A letra R faz referência ao radical CH^3+).....	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Análise química elementar e parâmetros de cela unitária calculados pelo método de refinamento de Rietveld.....	37
Tabela 2 - Volumes de cela unitária pra diferentes razões Si/Ga.	38
Tabela 3 - Dados de eletronegatividade, raio iônico e comprimentos de ligação entre átomos de metal e oxigênio para o silício e alguns metais comumente usados em sínteses de zeólitas com substituição isomórfica.	38
Tabela 4 – Perda de gálio na estrutura zeolítica MFI durante calcinação (600 °C, 4 h).....	40
Tabela 5 – Volume de microporos dos catalisadores antes e após reação, turnover frequency no tempo zero (TOF ₀) e desativação na desidratação do glicerol.	46
Tabela 6 – Valores calculados do coque presente no interior dos poros dos catalisadores.	48

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

IZA: *International Zeolite Association* (sigla da Associação Internacional de Zeólitas).

FAU: estrutura zeolítica faujasita.

MFI: estrutura zeolítica MFI.

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

FCC: *Fluid Catalytic Cracking* (processo conhecido de produção da gasolina).

TPA: tetrapropilamônio.

TEOS: ortosilicato de tetraetila.

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

SUMÁRIO

RESUMO	10
ABSTRACT	11
1. INTRODUÇÃO	14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1. A história das zeólitas	15
2.2. A estrutura zeolítica MFI	17
2.3. Síntese de zeólitas	19
2.4. A importância do gálio na catálise heterogênea	21
2.5. Modificação de propriedades das zeólitas	24
2.6. Glicerol: obtenção e conversão em produtos de interesse petroquímico	26
3. OBJETIVOS	29
3.1. Objetivo geral	29
3.2. Objetivos específicos	29
4. DESENVOLVIMENTO	30
4.1. Materiais e métodos	30
4.1.1. Preparação dos catalisadores	30
4.1.2. Caracterização dos catalisadores	31
4.1.3. Reação catalítica – desidratação do glicerol	33
4.2. Resultados e discussão	35
4.2.1. Caracterização dos catalisadores	35
4.2.2. Reação catalítica – desidratação do glicerol	43
4.2.3. Caracterização do coque	47
5. CONCLUSÃO	52
Perspectivas de trabalhos futuros	53
REFERÊNCIAS	54
APÊNDICES	59
APÊNDICE 1 – Difratomogramas de raios X dos catalisadores utilizados no trabalho	59
APÊNDICE 2 – Parâmetros de cela e coordenadas atômicas do difratograma usado como padrão de difração durante o refinamento pelo método de Rietveld.	61
APÊNDICE 3 – Fisissorção de nitrogênio dos catalisadores antes e após 6 horas de reação.	63
APÊNDICE 4 – Conversão de glicerol em função do tempo.	65
APÊNDICE 5 – Seletividades e balanços de carbono.	66
APÊNDICE 6 – Planilha de cálculos para obtenção dos dados da reação	67
APÊNDICE 7 – Perfil dos cromatogramas obtidos para a reação.	70

1. INTRODUÇÃO

O tema principal deste trabalho foi o desenvolvimento de catalisadores com acidez controlada com intuito de aplicá-los a desidratação do glicerol. A busca por catalisadores que se mostrem eficientes nessa reação gera um grande interesse, pois o glicerol é um co-produto da produção do biodiesel, uma fonte barata e abundante de matéria-prima renovável durante os próximos anos. Dentre os produtos obtidos da desidratação do glicerol, a acroleína se destaca por ser um intermediário importante na produção de diversos produtos de interesse comercial. Quando são empregadas zeólitas ácidas como catalisadores a acroleína é o produto majoritário da reação, porém, devido à alta acidez desses materiais, diversos compostos carbonáceos não voláteis e advindos de reações paralelas, são depositados sobre a superfície, desativando rapidamente esses catalisadores. Uma maneira eficiente de minimizar a formação desses compostos seria um controle eficiente das propriedades ácidas do material, como é proposto nesse trabalho pela substituição isomórfica de íons de acidez moderada quando comparados ao alumínio, como é o caso do gálio. Outro fator que pode ser determinante na eficiência do processo é o tamanho dos cristais zeolíticos, devido as diferenças nos comprimentos dos canais de poros e a inacessibilidade dos sítios ácidos no interior desses canais. O trabalho busca explorar essas duas propriedades desses catalisadores a fim de encontrar as melhores condições para um rendimento satisfatório durante essa reação.

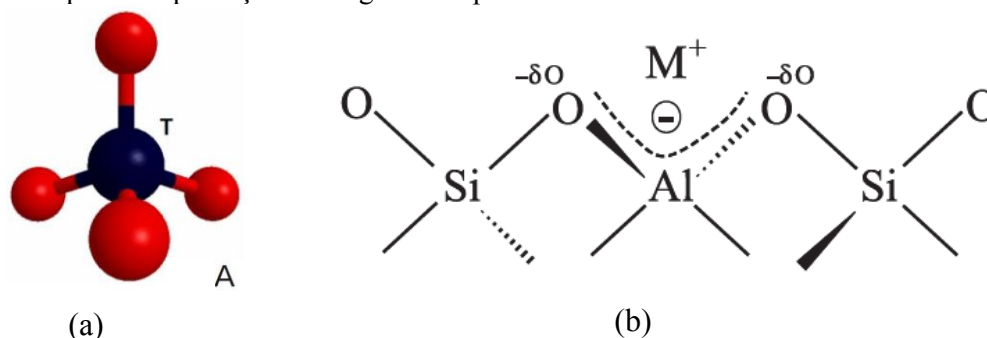
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. A história das zeólitas

A história das zeólitas começou a cerca de 250 anos atrás em 1756 com a descoberta pelo mineralogista sueco Axel Fredrik Cronstedt (★1722-†1765) da estilbita, um mineral que parecia ferver quando levado a uma chama. Esta nova família de materiais foi chamada de zeólitas, cuja etimologia tem origem nas palavras gregas “zeo” e “lithos” que significam respectivamente “ferver” e “pedra”, ou seja “pedra que ferve”.¹ Por aproximadamente 200 anos, os cristais de zeólitas foram expostos em museus e utilizados como objetos de decoração por apresentar combinação de cristais muito bonitos e formas distintas. Com a descoberta de que as zeólitas poderiam ser obtidas por vias sintéticas, produzidas em laboratório e não apenas como constituintes de rochas vulcânicas surgiram descobertas e aplicações em muitas áreas.²

A definição atual rigorosa de zeólitas considera que são aluminossilicatos cristalinos microporosos constituídos por um arranjo tridimensional de tetraedros TO_4 (SiO_4 ou AlO_4^-) ligados entre si para formar subunidades e, finalmente, enormes redes poliméricas compostas por blocos idênticos, a que se dá o nome de células unitárias. A fórmula de uma célula unitária pode ser escrita como $M_{x/n}^{n+}(SiO_2)_y(AlO_2^-)_x$ onde n é a valência do cátion de compensação, $x + y$ o número de tetraedros por célula unitária e y/x a razão atômica Si/Al.³ A denominação zeólita também requer a presença de, pelo menos, um átomo de Al por cela unitária.⁴ A Figura 1 esquematiza a unidade básica de construção das zeólitas, o tetraedro TO_4 e a representação do cátion de compensação para a carga negativa gerada pelo alumínio na rede.

Figura 1 – Ilustração de uma (a) unidade básica que constitui as zeólitas e (b) cátions M^+ responsáveis pela compensação de carga criada pelo átomo de Al^{3+} na estrutura zeolítica.



Fonte: MARTINS; CARDOSO (2006).⁵

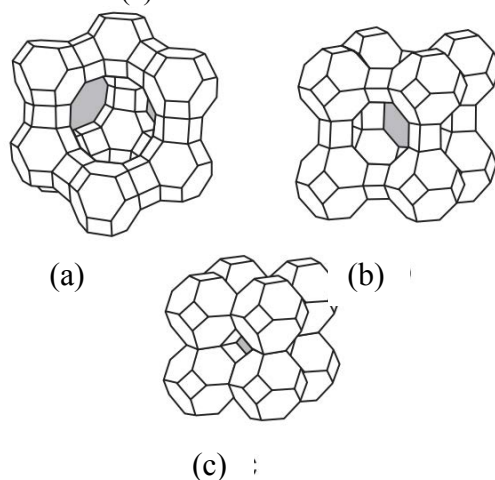
As zeólitas de ocorrência natural surgem de alteração hidrotérmica de lava vulcânica depositada, isto é, sob a influência da água em altas temperaturas. De acordo com Mascarenhas e colaboradores as alterações geológicas que originam as zeólitas são reações muito lentas,

ocorrendo ao longo de milhares de anos, pois a cristalização desses materiais é controlada pela dissolução das rochas matrizes em altas temperaturas e na presença de soluções salinas ou alcalinas. As primeiras tentativas de obter zeólitas sintéticas imitavam as condições naturais, sendo realizadas em altas temperaturas e pressões por longos períodos. Essas condições drásticas foram substituídas por compostos de partida mais reativos, que produziam fontes oligoméricas de silício e alumínio menores e consequentemente os materiais de interesse em pouco tempo e em condições mais brandas.⁶ Adicionalmente, as zeólitas de ocorrência natural apresentam limitações, pois quase sempre apresentam fases impuras indesejáveis, sua composição química varia de um depósito para outro e também suas propriedades não são otimizadas para uma determinada aplicação.

As estruturas das zeólitas são designadas por um código de três letras maiúsculas de acordo com as regras estabelecidas pela Associação Internacional de Zeólitas, a IZA (sigla em inglês).⁷ Por exemplo, a sigla FAU refere-se à zeólita faujasita, em homenagem ao seu descobridor Barthélemy Faujas de Saint-Fond (★1741-†1819), um geólogo francês. Atualmente são conhecidas 206 estruturas zeolíticas, cada uma com um código diferente, compreendendo zeólitas naturais e sintéticas, ou seja, não encontradas na natureza e produzidas exclusivamente em laboratório. A Figura 2 mostra as estruturas de algumas dessas zeólitas de origem natural ou sintética. No Atlas de Estruturas Zeolíticas,⁸ publicado e frequentemente atualizado pela comissão de estruturas da IZA, estão atribuídos os códigos de três letras das novas estruturas independentemente de sua composição química.

Uma das grandes características das zeólitas foi demonstrada por Paul Burg Weisz (★1919-†2012), em 1960, sua propriedade de seletividade geométrica causada pelo efeito de peneira molecular de seus poros e cavidades de dimensões nanométricas.⁹ A descoberta de P. B. Weisz culminou em outras pesquisas na síntese de novas estruturas zeolíticas baseadas nesta propriedade. O primeiro processo industrial que empregou a seletividade de forma foi desenvolvido pela Mobil em 1968 e permitiu o craqueamento seletivo de alcanos lineares na produção de gasolina com uso da zeólita natural erionita (estrutura ERI). Atualmente, a maioria da gasolina mundial é produzida por um processo conhecido como FCC (sigla em inglês para “*Fluid Catalytic Cracking*”) que utiliza a zeólita faujasita (estrutura FAU), que apresenta combinação de propriedades adequadas: alta acidez e tamanhos de poros necessários ao craqueamento seletivo.¹⁰

Figura 2 – (a) Estrutura da faujasita natural e zeólitas X e Y sintéticas, (b) estrutura da zeólita A sintética e (c) estrutura da sodalita.



Fonte: MASCARENHAS *et al.* (2001).

A obtenção de zeólitas sintéticas puras, mais ativas e com propriedades distintas das naturais, levou a um enorme número de descobertas e aplicações como catalisadores.^{5; 11-14} As zeólitas naturais e sintéticas podem ser submetidas a modificações, como por exemplo, pela inclusão de sítios ácidos fortes e/ou metálicos. A aplicação de zeólitas como catalisadores principalmente na forma ácida é marcante na indústria de petróleo devido à sua atividade na transformação de hidrocarbonetos em processos tais como: isomerização, alquilação, craqueamento e hidrocrackeamento. Em zeólitas de maior razão molar Si/Al, obtidas por síntese ou desaluminação pós-sintética, características de hidrofobicidade permitem a conversão de hidrocarbonetos oxigenados a parafinas e aromáticos.⁵

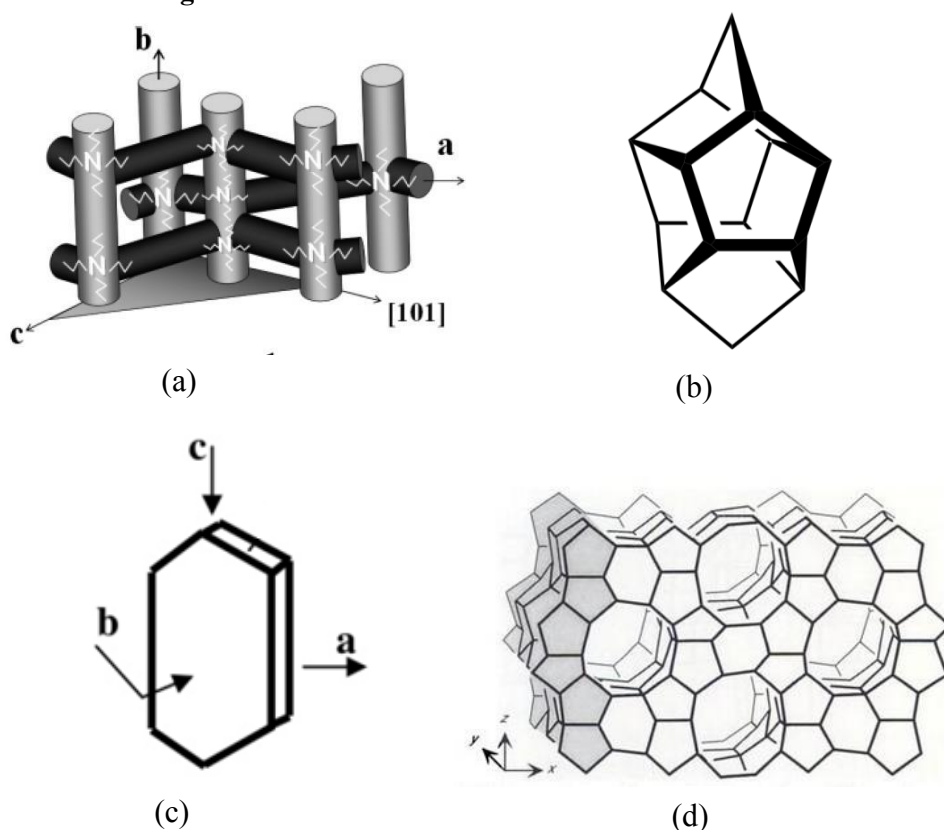
O entendimento dos processos de síntese de zeólitas permite aprimorar, desenvolver e controlar melhor o seu tempo de preparação, a qualidade da cristalização e tornar viável o emprego industrial de zeólitas cujas sínteses são complexas e de alto custo.

2.2. A estrutura zeolítica MFI

A estrutura MFI é descrita como a combinação de dois sistemas de canais interconectados. A estrutura forma canais sinusoidais com anéis de 10 membros ao longo de um eixo a, interconectado através de outro anel com 10 membros com um eixo b. Um caminho tortuoso de poros é apresentado através de um eixo c, Figura 3 (a). A estrutura MFI é construída através de unidades pentasil cuja formação é dada por oito anéis de 5 membros. Nesses anéis, os vértices são átomos de Si ou Al e entre os vértices estão presentes átomos de O, como pode ser observado Figura 3 (b). A Figura 3 (a) também apresenta o direcionador de estrutura TPA (tetrapropilamônio)

que promove o crescimento dos cristais MFI na forma de um prisma hexagonal, com $L_c > L_a > L_b$, em que L_i é o comprimento do cristal através de um eixo i , como ilustrado na Figura 3 (c). Na Figura 3 (d) há a formação dos planos da estrutura MFI.¹⁵

Figura 3 – Características estruturais da MFI.



Fonte: DIAZ *et al.* (2004).¹⁵

Em 1972, Argauer e Landolt patentearam o processo de síntese da zeólita ZSM-5 (“Zeolite Socony Mobil of number 5”) de estrutura MFI.¹⁶ Esse catalisador se tornou um dos mais estudados e até hoje suas propriedades são muito exploradas devido a sua extrema utilidade na transformação de compostos orgânicos e no craqueamento catalítico. Diversas zeólitas constituídas pela estrutura MFI foram relatadas até então e atualmente diferentes métodos de sínteses são explorados, inclusive a síntese da zeólita ZSM-5 na ausência de compostos orgânicos direcionadores de estrutura.¹⁷

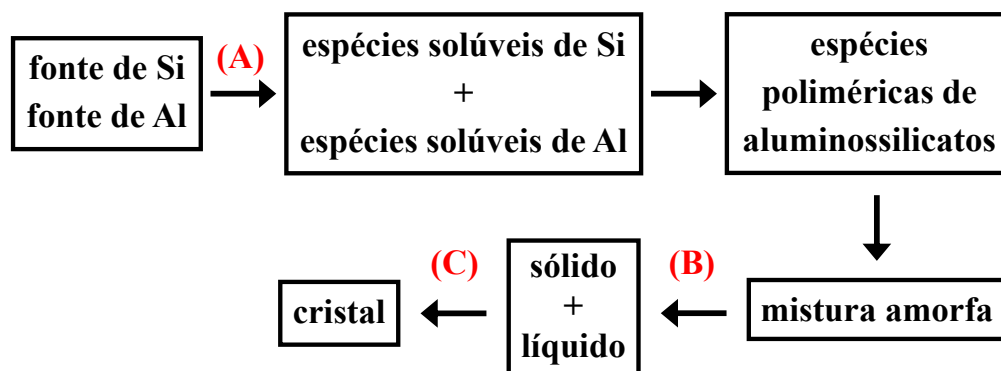
A regularidade na estrutura e a acidez gerada pelo próton que equilibra a carga gerada pelo Al^{3+} na estrutura, permitem a ZSM-5 ser utilizado como catalisador ácido em reações do tipo isomerização e alquilação de hidrocarbonetos. Um exemplo é a isomerização do meta-xileno em para-xileno onde o tamanho dos poros da zeólita permite uma rápida difusão do produto permitindo com que a reação ocorra rapidamente e com alto rendimento.¹⁸

A ZSM-5 também têm sido utilizada como suporte para metais em diversas reações. Na decomposição do óxido nitroso utilizando metais suportados em alumina e zeólitas de diferentes tipos a ZSM-5 mostrou bons resultados como suporte para metais nobres sendo mais ativa os catalisadores desses metais suportados em alumina.¹⁹

2.3. Síntese de zeólitas

O processo de cristalização de zeólitas envolve na etapa inicial a mistura de uma fonte de alumínio com uma fonte de silício em um meio aquoso alcalino com a formação de uma mistura reacional de aluminossilicato amorfo. A mistura reacional sofre um tratamento hidrotérmico em uma determinada temperatura por tempo conhecido (etapa A, Figura 4).²⁰ As sínteses são realizadas em sistemas fechados e em batelada, e, portanto, a quantidade de sólido cristalino que é formado com o tempo varia de zero até finalmente 100 % no tempo final da síntese. Neste processo, a mistura reacional amorfa (etapa B, Figura 4) dissolve-se repondo os precursores em solução conforme eles são consumidos na cristalização. As sínteses são consideradas bem sucedidas quando se observa uma única fase de zeólita cristalina pura. A curva que representa a porcentagem de zeólita formada em função do tempo geralmente tem a forma sigmoideal e é comumente chamada de “curva de cristalização da zeólita”.²⁰⁻²²

Figura 4 – Etapas na síntese de uma zeólita.



Fonte: O Autor.

Os mecanismos de cristalização e os aspectos cinéticos e termodinâmicos vêm sendo estudados por décadas. Há concordância de que a maioria dos processos de cristalização em solução envolvem basicamente duas etapas principais: uma etapa de nucleação seguida da etapa de crescimento do cristal. A nucleação, que é a criação da menor entidade que pode ser reconhecida como tendo uma estrutura atômica cristalina, se forma por um mecanismo ou por vários, associados. O crescimento do cristal em solução, que é o aumento dos núcleos em tamanhos macroscópicos, envolve o transporte de solutos dissolvidos para a superfície do núcleo. Para que

ocorra esta assimilação, os solutos se difundem através de uma camada de fluido estagnado existente ao redor das partículas em crescimento. O uso de ação mecânica como agitação, vibração, ultrassom etc., adiciona energia mecânica à solução, diminuindo a região de supersaturação com certa estabilidade cinética conhecida como zona metaestável e, conseqüentemente, diminuindo também a limitação difusional ao redor dos núcleos. As soluções em repouso possuem, sem exceção, regiões metaestáveis maiores do que aquelas com agitação. Os cristais zeolíticos crescem mais rápido quando bem nutridos com reagentes, desta forma a agitação da solução é fator preponderante para a manutenção de um gradiente uniforme de concentração ao redor do cristal.

Existem duas possibilidades de mecanismos que são considerados importantes na síntese de zeólitas, descritos nas etapas B e C na Figura 4, que são: (1) dissolução dos precursores oligoméricos em unidades menores com subsequente fornecimento de reagentes mais reativos em fase líquida que formarão os núcleos que crescerão até a formação definitiva dos cristais zeolíticos ou (2) transformação no estado sólido da mistura reacional amorfa que se organiza para a formação dos cristais. Estas duas rotas podem ocorrer separada ou simultaneamente na síntese das zeólitas.²¹

A nucleação de partículas de uma nova fase é normalmente classificada em duas classes: nucleação homogênea e nucleação heterogênea. Considera-se nucleação homogênea aquela que ocorre no sistema material sem a interferência de agentes estranhos ao mesmo e a nucleação heterogênea aquela que ocorre com a interferência de agentes estranhos.

A diferença entre os átomos presentes no núcleo crítico formado nos primeiros instantes do cristal e aqueles presentes em solução é que no líquido ocorrem no máximo ordenações de curto alcance dos átomos e no núcleo crítico ocorrem ordenações de longo alcance seguindo a célula unitária característica da zeólita. Quando os átomos no cristal forem mais estáveis do que aqueles em solução as ordenações microscópicas dos núcleos irão induzir a incorporação de átomos da solução e crescer e dar origem aos cristais. No caso da nucleação homogênea essas partículas iniciais surgem na solução sem a interferência de qualquer agente estranho à mesma.²²

A nucleação heterogênea é aquela que ocorre com a interferência de agentes externos. Estes agentes nucleantes, que são denominados genericamente de substratos, podem ser, por exemplo, partículas de impurezas (principalmente aquelas isomorfas à substância cristalizada) e agentes nucleadores adicionados na forma de pó à mistura reacional. O surgimento de núcleos do cristal envolve o movimento, por difusão, de átomos e o seu arranjo de acordo com a estrutura cristalina característica do cristal, e o crescimento dessas partículas envolve o movimento de átomos em direção à mesma, através da sua interface até sua superfície. O crescimento se dá pela anexação de unidades de crescimento, que são espécies presentes na solução, ou seja, íons solvatados, pares

iônicos e aglomerados polinucleares capazes de reagir no sítio de crescimento produzindo elementos que serão parte da estrutura cristalina.²²

2.4. A importância do gálio na catálise heterogênea

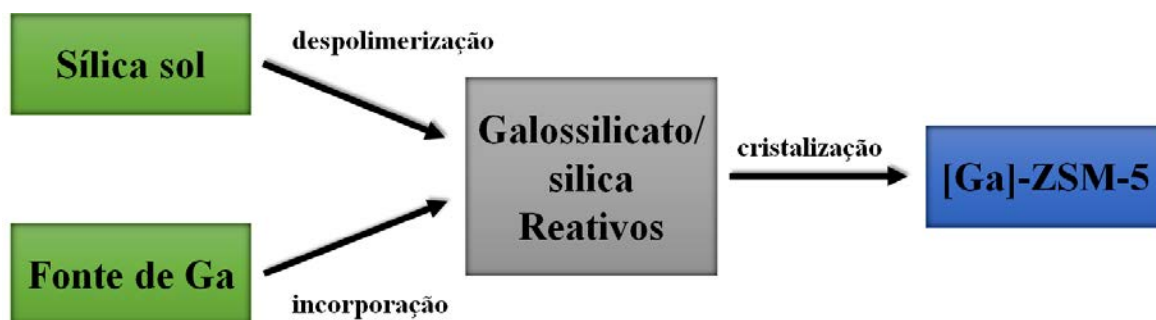
O gálio é o elemento químico de símbolo Ga e número atômico 31. O gálio elementar não é encontrado na natureza, somente é encontrado como compostos de gálio (III) em pequenas quantidades nos minérios de zinco e na bauxita.

As aplicações do gálio como semicondutor em componentes eletrônicos dominam seu uso comercial, com 98% das aplicações nessa área. Entre outras aplicações estão o uso em ligas metálicas de baixo ponto de fusão²¹ e na biomedicina onde sais de gálio são utilizados na produção de fármacos.²⁴

Na catálise heterogênea são encontrados diversos estudos de zeólitas contendo gálio, tanto incorporado na estrutura zeolítica como em posições extra rede. O processo de incorporação do gálio na estrutura zeolítica pode ser realizado de 3 maneiras distintas, por substituição via cristalização hidrotérmica, por tratamento pós síntese de silicatos com soluções alcalinas de gálio e por recristalização. Para a obtenção de zeólitas com gálio nas posições extra rede são conhecidos também 3 tipos de tratamento, impregnação, troca iônica e deposição química em fase vapor.²⁵

O procedimento de síntese hidrotérmica em zeólitas substituídas com gálio é muito parecido com o dos aluminossilicatos, como pode ser observado no esquema ilustrado na Figura 5. Pequenas diferenças no tempo de cristalização podem ser observadas devido as mudanças nas taxas de nucleação e energia de ativação de crescimento dos cristais, propriedades que variam com a natureza do metal que está sendo incorporado a estrutura.²⁶ Apesar de as zeólitas com gálio apresentarem menor taxa de nucleação e maiores energia de crescimento dos cristais quando comparadas as zeólitas com alumínio já existem métodos de síntese rápida de zeólitas com gálio, como por exemplo a [Ga]-ZSM-5, que através de ajustes de pH durante a síntese favorecem a condensação de oligômeros de Si e Ga e apresentam um menor tempo de cristalização quando comparada a [Al]-ZSM-5.²⁷

Figura 5 – Esquema simplificado da síntese de galossilicatos do tipo [Ga]-ZSM-5.



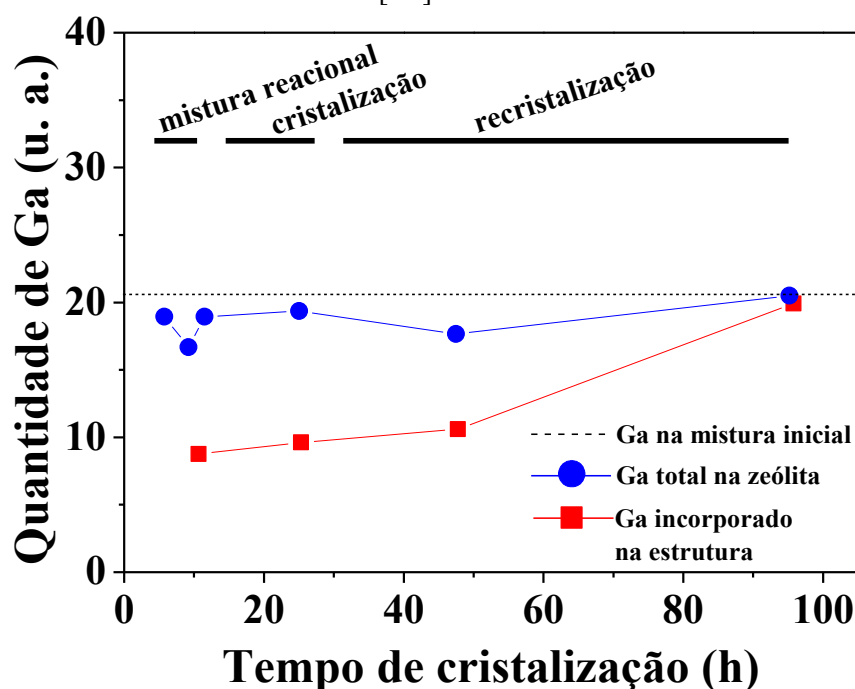
Fonte: KOSSLICK et al. .²⁸

A substituição pós síntese dos constituintes de coordenação tetraédrica na estrutura por heteroátomos é válida quando a tentativa de síntese direta do material por cristalização hidrotérmica falha ou tem uma grande dificuldade de ser realizada. Esse tipo de tratamento parece depender do grau de cristalinidade da zeólita pois acredita-se que o mecanismo de incorporação de gálio necessita que haja defeitos no cristal. Um método efetivo para esse tipo de tratamento é utilizar os defeitos cristalinos gerados por tratamento térmico da zeólita ou por lixiviação do material com soluções alcalinas de gálio, onde nesse tipo de tratamento o grau de substituição é controlado pela variação da concentração de solução alcalina utilizada e preferencialmente a substituição se inicia pela superfície do cristal zeolítico e então migra para o seu interior.^{29; 30}

O prolongamento do tempo de síntese inicia o processo de recristalização do galossilicato com uma incorporação adicional do gálio na rede zeolítica. Acredita-se que esse processo é possível devido a redissolução dos pequenos cristalitos para a formação de cristais maiores. Durante o crescimento dos cristais a incorporação do gálio gera uma desordem estrutural que é sucessivamente reduzida durante o progresso da cristalização. A força motriz desse processo é a diminuição da energia livre dos cristais devido a seu crescimento. A Figura 6 ilustra a influência do tempo de cristalização na quantidade total de gálio e a quantidade de gálio incorporado a estrutura zeolítica.²⁵

Entre os processos de obtenção de gálio extra rede em zeólitas encontra-se a impregnação. São conhecidos dois métodos de impregnação, o primeiro deles é a impregnação úmida que utiliza uma quantidade em excesso de solução, o outro método é conhecido por impregnação incipiente que utiliza quantidades de solução de acordo com o volume de poros da zeólita de maneira que essa solução possa ser completamente absorvida. Nos dois processos praticamente toda a fase contendo gálio está restrita a superfície externa dos cristais zeolíticos na forma de plaquetas. Somente pequenas quantidades de gálio são encontradas no interior dos poros das zeólitas.³¹

Figura 6 – Influência do tempo de cristalização na quantidade de gálio incorporada a estrutura zeolítica da [Ga]-ZSM-5.



Fonte: FRICKE et al. (2000).²⁵

Outro procedimento bastante utilizado é o de troca iônica, porém a capacidade do gálio hidratado de entrar nos poros das zeólitas é questionável devido ao tamanho dos cátions de gálio hidratados, o que impede o acesso dos mesmos aos sítios no interior dos poros. Como solução para essa limitação foi proposta a troca iônica no estado sólido. Neste procedimento o pó da zeólita e o composto de gálio são aquecidos sob vácuo ou sobre uma vazão de gás inerte para remover os produtos voláteis. A mistura dos pós é feita em um moinho de bolas ou suspensão sobre um solvente inerte seguido de evaporação.²⁵

No processo de deposição química em fase gasosa a zeólita seca e calcinada é misturada com cloreto de gálio e a mistura aquecida. A reação do cloreto de gálio com H_2O e prótons resulta na formação do íon GaO^+ que substituem os prótons nas zeólitas diminuindo de maneira expressiva a acidez de Brønsted nesses materiais.^{32; 33}

Apesar de uma grande quantidade de zeólitas com gálio serem conhecidas, a maior parte das aplicações catalíticas são feitas utilizando as zeólitas do tipo ZSM-5. Esses catalisadores são utilizados em diversas reações como por exemplo, aromatização de alcanos e alquenos, entre eles as reações de aromatização de alcanos pequenos de aplicação comercial chamado de processo Cyclar, alquilação e isomerização de aromáticos, redução de gases NO_x e na conversão do metanol.

2.5. Modificação de propriedades das zeólitas

Como já mencionado as zeólitas têm encontrado aplicações versáteis em separação e processos catalíticos devido a suas propriedades únicas, como efeito de seletividade de forma, alta estabilidade térmica e acidez intrínseca.³⁴ A seletividade de forma das zeólitas deve-se ao fato de a maior parte dos seus centros ativos estarem localizados nas cavidades, nas intersecções de canais, ou nos canais do sistema poroso, cujas dimensões são próximas das dimensões da molécula. Pode-se determinar facilmente o número, disposição, forma e tamanho desses poros, de maneira a controlar a velocidade, estabilidade e seletividade aos produtos nas reações.¹

A acidez protônica das zeólitas provém, sobretudo dos grupos hidroxila em ponte, $\text{Al}(\text{OH})\text{Si}$, ou seja, a forte interação entre o átomo de oxigênio e do metal trivalente, enfraquece a ligação OH , aumentando a força ácida do próton.¹ Dessa forma, a adição de metais de baixa acidez (mais básicos) diminui a força de interação com o átomo de oxigênio e fortalece a ligação OH , diminuindo a força ácida do próton.

O uso de zeólitas como catalisadores para a desidratação do glicerol proporciona um meio atrativo de realizar essa reação, devido à possibilidade de adaptar as propriedades de acidez por meio de ajuste da composição em massa (sílica/alumina), por incorporação de metais ou por modificação da superfície.^{35; 36}

As zeólitas contendo gálio são catalisadores para muitas reações e suas propriedades físico-químicas foram determinadas por vários métodos. O átomo de gálio na estrutura da zeólita é capaz de modificar os sítios ácidos de Brønsted e criar propriedades únicas no catalisador.³⁷

A síntese de metalossilicatos contendo outros elementos trivalentes permite selecionar a força ácida mais adequada à reação desejada. A ordenação de força dos sítios ácidos, prevista por cálculos teóricos e confirmada por medidas experimentais de acidez²⁵ foi verificada e, é apresentada da seguinte forma:



Dessa forma, a proposta de incorporação de gálio em sítios de zeólitas contendo puramente alumínio deve ser válida quando o objetivo é uma diminuição de força ácida da mesma, devido às características mais básicas do íon Ga^{3+} em relação ao íon Al^{3+} , fortalecendo a interação oxigênio e hidrogênio. Essa diminuição da acidez pode levar a uma diminuição da atividade do catalisador, porém ocorrerá menor desativação devido a uma diminuição na formação de coque para diversas reações catalíticas.²⁵

Um dos problemas mais freqüentes em sistemas que atuam com catalisadores ácidos é a formação de resíduos carbonáceos denominados comumente de coque. O coque formado deposita-se

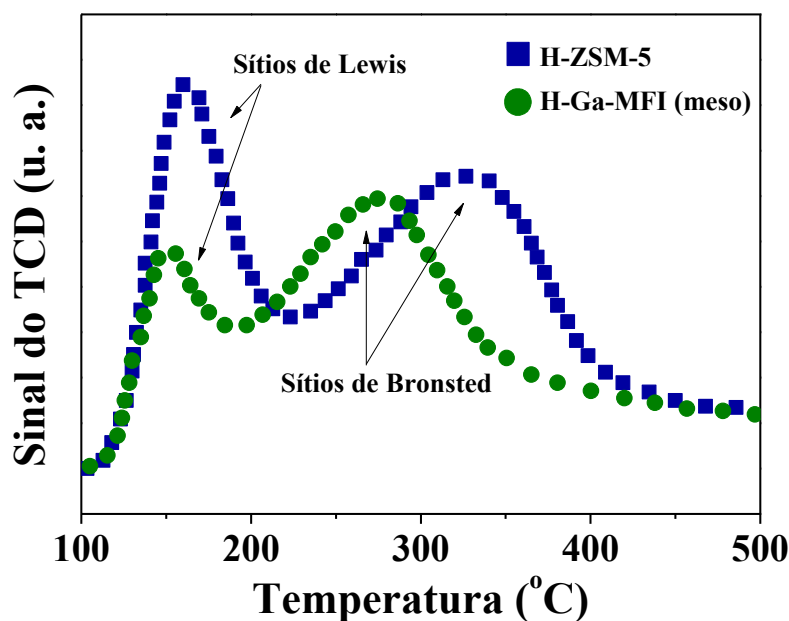
nas superfícies internas (poros) e externas dos catalisadores, impedindo o acesso aos sítios ativos e causando a desativação do material.³⁸

O depósito de coque pode ser minimizado alterando-se as características ácido-básicas dos catalisadores. A acidez pode ser controlada de modo a apresentar sítios mais fracos ou alguns constituintes podem ser incluídos de maneira que se limite a formação ou polimerização dos depósitos carbonáceos.³⁸

A reação de condensação aldólica de aldeídos inferiores sobre zeólitas de estrutura MFI foi estudada utilizando diferentes propriedades ácidas através da incorporação de diferentes tipos de metais trivalentes (Fe, Ga e B) e observaram que a acidez de catalisadores MFI substituídos isomorficamente é altamente influenciada pela razão Si/Me^{3+} e também pela natureza do metal Me^{3+} , assim como a presença de ambos os sítios ácidos, de Brønsted e Lewis, influenciando a atividade e seletividade.³⁹

Um estudo recente comparou zeólitas H-ZSM-5 e H-Ga-MFI convencionais e mesoporosas na conversão do metanol para hidrocarbonetos, processo conhecido por MTH. A zeólita mesoporosa H-Ga-MFI, catalisador para o qual foram obtidos os melhores resultados, apresentou apenas 0,2% de coque depositado e foi capaz de converter 20 vezes mais metanol para cada átomo de carbono depositado na estrutura como coque em relação a H-ZSM-5 convencional, catalisador que obteve o pior desempenho catalítico. Um dos fatores determinantes para essa melhora de desempenho foi a leve diminuição na força ácida dos sítios de Brønsted para esse catalisador como pode ser observado na dessorção a temperatura programada de amônia (Figura 7) onde o pico referente aos sítios ácidos de Brønsted na zeólita H-Ga-MFI mesoporosa está consideravelmente deslocado para temperaturas de dessorção mais baixas.⁴⁰

Figura 7 – Dessorção a temperatura programada de amônia obtida para os catalisadores H-ZSM-5 e H-Ga-MFI micro/mesoporosa.



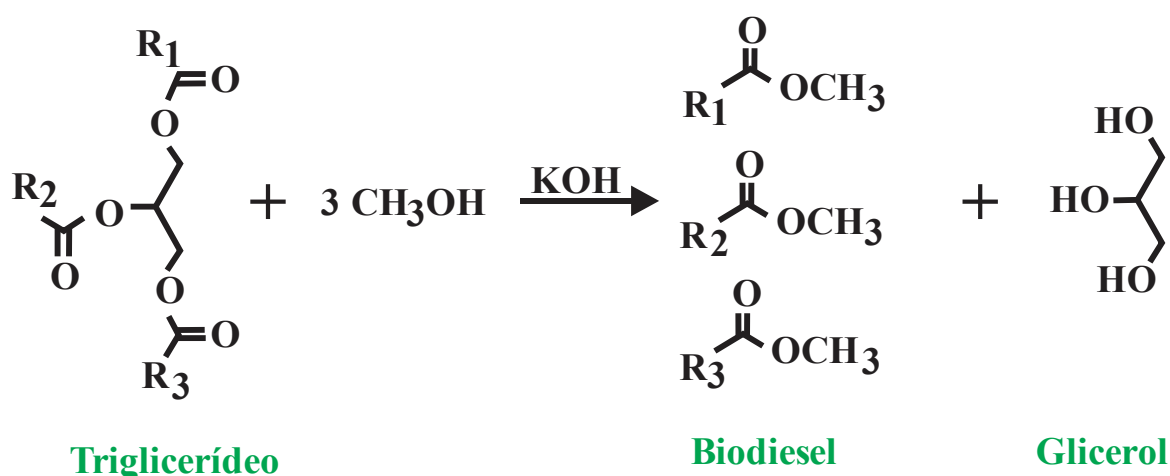
Fonte: MENTZEL *et al.* (2012).⁴⁰

2.6. Glicerol: obtenção e conversão em produtos de interesse petroquímico

O esgotamento dos combustíveis fósseis como matérias-primas e o aquecimento global causado pela emissão de CO₂ têm levado a mudanças nas políticas energéticas. Os biocombustíveis têm sido propostos como uma alternativa para os combustíveis fósseis para reduzir o impacto de gases do efeito estufa. Devido a diretrizes políticas, as produções do etanol, para a mistura com a gasolina, e do biodiesel aumentaram drasticamente. Como consequência, o mercado foi inundado com glicerol bruto (baixa pureza), um subproduto da produção do biodiesel.^{35; 41}

No processo de produção do biodiesel, óleos vegetais e gorduras, geralmente os de canola, soja e milho, reagem com um mono álcool, geralmente metanol, para separar os ácidos graxos das estruturas de glicerol. Os ésteres de ácidos graxos resultantes podem ser diretamente utilizados como biodiesel, enquanto o glicerol resultante permanece como um subproduto de baixo valor agregado. A Figura 8 mostra a reação de produção do biodiesel a partir de glicerídeos.⁴²

Figura 8 – Esquema de reação simplificado que mostra a obtenção de biodiesel a partir dos óleos vegetais.

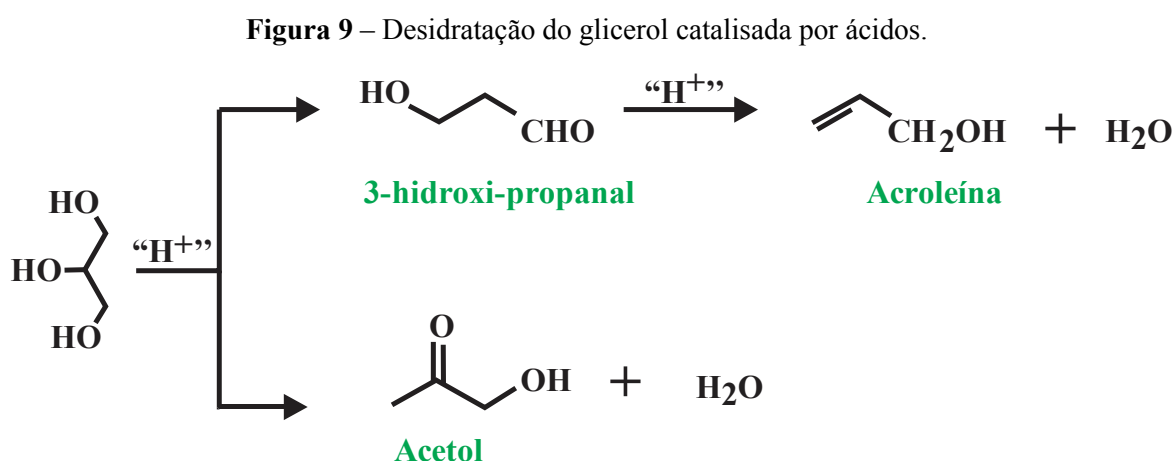


Fonte: MOTA et al. (2009).⁴²

Existem poucos processos aplicados industrialmente para a conversão do glicerol obtido a partir do processo de produção do biodiesel. Entre eles destacam-se a síntese da epiclorigrina patenteado pela SOLVAY, onde desde 2007 são produzidos 10 kt/ano desse composto. A epiclorigrina é um composto altamente reativo utilizado na produção de plásticos, adesivos, resina epóxi e elastômeros. Outro processo que utiliza o glicerol proveniente da produção do biodiesel é a produção do biometanol, processo utilizado pela BioMCN desde 2010 com uma capacidade de produção de 200 kt/ano. Nesse processo o glicerol é convertido em gás de síntese que é transformado em metanol por um processo de conversão de gás de síntese já conhecido.⁴³

Além dos processos industriais, outras formas de valorização do glicerol ainda são estudadas como a oxidação parcial, hidrogenólise, eterificação e desidratação.

A desidratação do glicerol, exemplificado na Figura 9 é uma reação bastante conhecida e catalisada por ácidos.⁴² A acroleína, principal produto desta reação é um produto de alto valor comercial, sendo precursor de importantes compostos como o ácido acrílico utilizado na síntese de polímeros em geral e na produção de suplementos alimentares para animais, como por exemplo a DL-metionina.



Fonte: MOTA *et al.* (2009).⁴²

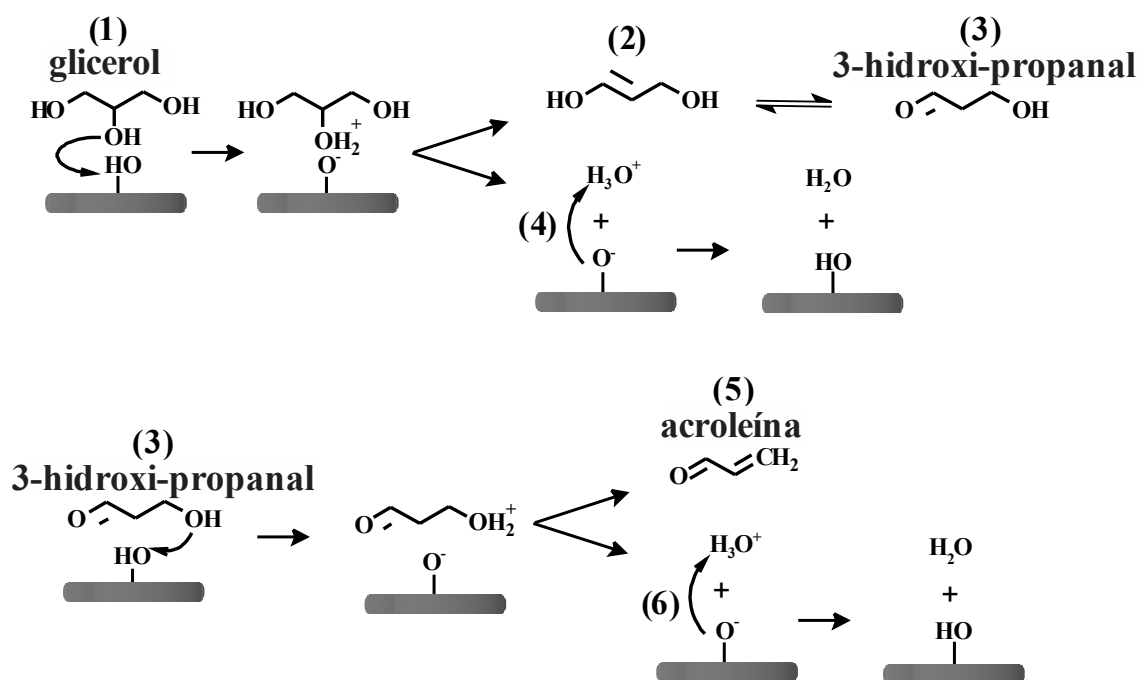
Um mecanismo proposto para essa desidratação é mostrado na Figura 10. Esse mecanismo considera a formação da acroleína sobre sítios ácidos de Brønsted e o acetol sobre sítios ácidos de Lewis.

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

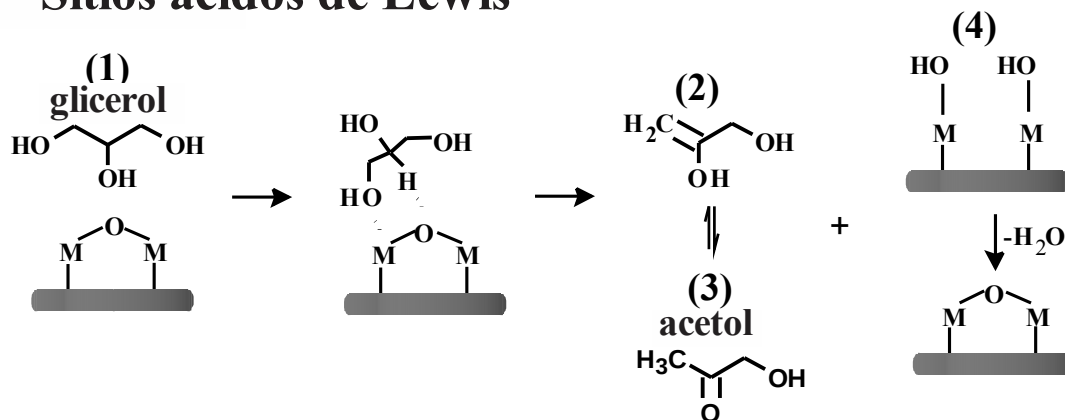
Nos sítios ácidos de Lewis a desidratação ocorre (1) através de interação do grupo hidroxila terminal do glicerol com o sítio ativo. Em seguida, ocorre a formação de 2,3-dihidroxipropeno (2) e o rearranjo ceto-enólico permite a produção de acetol (3). As origens do restante de co-produtos não são tão 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.⁴⁴

Figura 10 - Prováveis e simplificadas etapas de reação durante a desidratação do glicerol em sítios ácidos de Brønsted e em sítios ácidos de Lewis, que correspondem a uma rede de reações em série e em paralelo, respectivamente.

Sítios ácidos de Brønsted



Sítios ácidos de Lewis



Fonte: POSSATO *et al.* (2012).⁴⁴

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

O objetivo deste projeto é o desenvolvimento e avaliação de um catalisador com estrutura MFI e controle de acidez através da incorporação de átomos de gálio. A síntese foi feita por modificação de metodologias da literatura. O propósito é a obtenção de um catalisador poroso ordenado para a conversão seletiva do glicerol em produtos químicos de alto valor agregado, com significativa diminuição na desativação por coque através de um controle preciso das propriedades ácidas.

3.2. Objetivos específicos

- Desenvolvimento de um catalisador microporoso ordenado e através de modificações de metodologias de síntese já conhecidas, substituir isomorficamente íons gálio na estrutura em diferentes composições.
- Realização de um estudo sistemático da relação entre a composição e a estrutura final do material, visando a determinação das melhores condições para modificação desses materiais.
- Avaliar a eficiência catalítica desses materiais na reação de desidratação do glicerol, para a produção de acroleína, estabelecer modelos que indiquem o efeito da acidez das zeólitas na desativação e propor condições de menor formação de coque e consequentemente maior seletividade a acroleína.

4. DESENVOLVIMENTO

4.1. Materiais e métodos

4.1.1. Preparação dos catalisadores

A obtenção dos catalisadores com estrutura MFI foi baseada nos trabalhos de Groen e colaboradores,⁴⁵ onde foram sintetizadas zeólitas de cristais grandes, e Song e colaboradores,⁴⁶ onde foram sintetizadas zeólitas de cristais pequenos. Para o método de obtenção de zeólitas de cristais grandes os materiais utilizados foram água destilada, sílica coloidal e aluminato de sódio, como fontes de silício e alumínio respectivamente, brometo de tetrapropilamônio como direcionador de estrutura e hidróxido de amônio a fim de se manter a basicidade do meio durante a síntese. Para o método de síntese de zeólitas de cristais pequenos os materiais utilizados foram água destilada, ortosilicato de tetraetila e nitrato de alumínio, como fontes de silício e alumínio respectivamente, hidróxido de tetrapropilamônio como direcionador de estrutura e hidróxido de sódio a fim de se manter a basicidade do meio durante a síntese.

Como os trabalhos em que são baseadas as sínteses não apresentam incorporação de gálio na estrutura de suas zeólitas, o mesmo foi incorporado através da adição de nitrato de gálio hidratado ao processo nos dois métodos estudados. Foram sintetizadas amostras somente com alumínio em sua estrutura e somente com gálio, assim como também, amostras com composições intermediárias de alumínio e gálio, mantendo-se a fração molar de gálio e alumínio constante.

A seguinte composição molar entre os reagentes foi empregada para o método 1: 50 SiO₂: (1-x) NaAlO₂: x Ga(NO₃)₃ : 40 NH₄OH : 5 TPABr : 667 H₂O, e para o método 2: 50 TEOS: (1-x) Al(NO₃)₃: x Ga(NO₃)₃ : 0,16 NaOH : 5 TPAOH : 495 H₂O, com valores intermediários de x variando entre 0 e 1. As siglas utilizadas para descrever cada uma das amostras foram determinadas da seguinte maneira: Composição molar do elemento na síntese, seguido da abreviação do elemento (Al ou Ga) e o tamanho do cristal formado, sendo L (sigla para *large*) para cristais grandes e S (sigla para *small*) para cristais pequenos. Por exemplo para uma amostra contendo 50 SiO₂: 0,6 NaAlO₂: 0,4 Ga(NO₃)₃ : 40 NH₄OH : 5 TPABr : 667 H₂O utiliza-se a seguinte nomenclatura 0,4Ga-L ou 0,6Al-L. Para as amostras contendo somente Ga ou somente Al na estrutura utiliza-se a seguinte abreviação: elemento (Al ou Ga) seguidos de L ou S, siglas referentes ao tamanho do cristais formados. Por exemplo para a amostra contendo 50 TEOS: 1 Ga(NO₃)₃ : 0,16 NaOH : 5 TPAOH : 495 H₂O, utiliza-se a seguinte nomenclatura Ga-S.

A Figura 11 esquematiza ambos os procedimentos para a síntese da zeólita com estrutura MFI e incorporação de gálio. Como exemplo para a amostra Al-L foram adicionados 54,8 g de água, 1,1 g de aluminato de sódio, 17,9 g de brometo de tetrapropilamônio, 72 mL de solução de

hidróxido de amônio (concentração de 29% em massa) e 101,1 g de solução de sílica coloidal (concentração de 40% em massa). Como exemplo para a amostra Ga-S foram adicionados 3,4 g de água, 0,93 g de nitrato de gálio octahidratado, 21,3 g de solução de hidróxido de tetrapropilamônio (concentração de 20% em massa), 0,015 g de hidróxido de sódio sólido e 24,3 g de ortosilicato de tetraetila.

Após a síntese as amostras secas foram calcinadas a temperatura de 500 °C por 6 horas para a completa remoção do agente direcionador de estrutura. Após a calcinação foi feita a troca iônica nas amostras para obtenção das zeólitas na forma ácida. As amostras foram deixadas sob agitação durante 3 horas em solução 0,1 M de NH_4NO_3 para a troca do cátion Na^+ pelo cátion NH_4^+ . Esse procedimento foi repetido 3 vezes para cada amostra.

Após a troca iônica as amostras foram calcinadas novamente a 500 °C por 2 horas para remoção de NH_3 deixando-as assim em sua forma ácida.

Com os materiais sintetizados foram feitas caracterizações estruturais e superficiais, e testes catalíticos para a avaliação sistemática do desempenho destes. O objetivo foi encontrar e desvendar as propriedades de preparo do catalisador que evite reações em série durante a desidratação do glicerol e formação excessiva de coque, sem prejudicar a atividade catalítica.

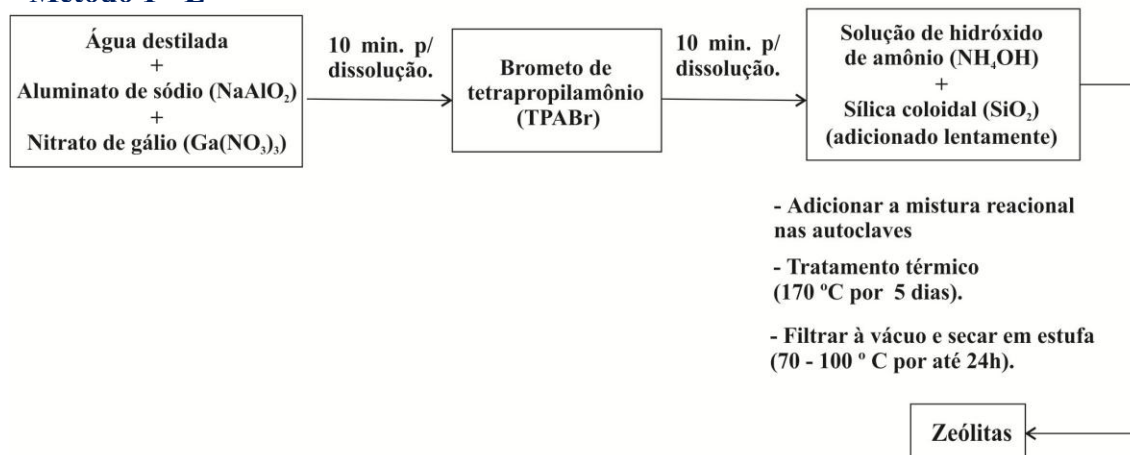
4.1.2. Caracterização dos catalisadores

Foram realizadas medidas de difração de raios X para as amostras na forma ácida em um difratômetro Siemens D500 com passo de 0,01° a cada 1 s no intervalo 2 θ de 3 a 40° onde pode-se verificar se houve a formação da estrutura e fazer uma avaliação da cristalinidade e cálculo dos parâmetros de cela unitária para as diferentes amostras obtidas durante a síntese.

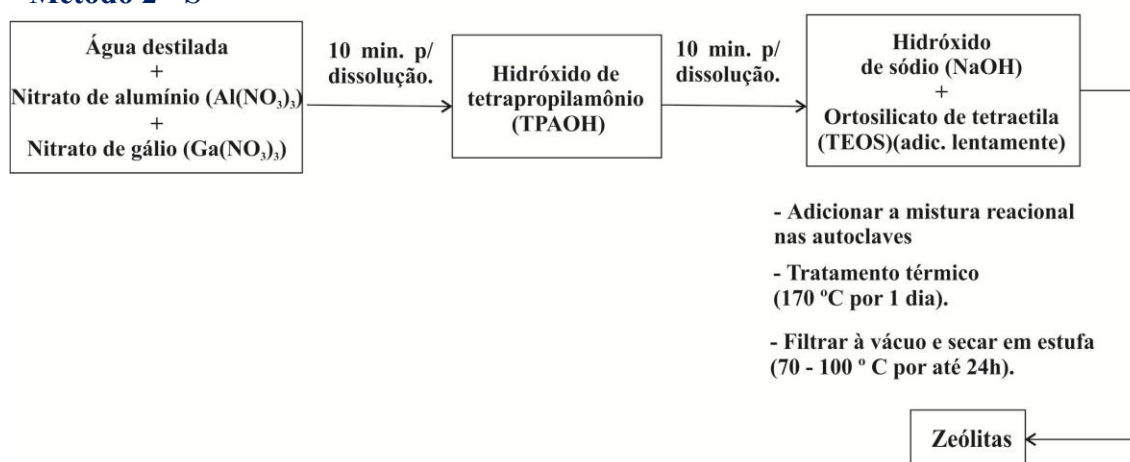
Os volumes de cela unitária foram calculados através de refinamento da cela unitária pelo método de Rietveld utilizando o software PC-GSAS com interface EXPGUI onde foram refinados os seguintes parâmetros: cela unitária, deslocamento da amostra, coeficiente de Lorentz (tamanho do cristalito), coeficientes de Gauss (relacionados a parâmetros instrumentais e microdeformação isotrópica, deslocamento atômico (U_{iso}), assimetria dos picos devido a divergência axial do feixe, orientação preferencial pelo modelo dos harmônicos esféricos.

Figura 11 – Fluxogramas para os dois métodos de síntese realizados. O método 1 resulta em cristais grandes e o método 2 em cristais pequenos.

Método 1 - L



Método 2 - S



Fonte: O Autor.

O tamanho e morfologia dos cristais das zeólita foram observados por microscopia eletrônica de varredura sobre os microscópios FEI Inspect F50 e FEI Quanta 650 FEG. As amostras foram previamente depositadas em suporte para amostras de alumínio e recobertas com grafite. No microscópio FEI Quanta 650 FEG também foram feitas varreduras superficiais dos cristais a fim de se observar a distribuição dos átomos de alumínio e gálio na superfície do cristal.

As razões Si/Al e Si/Ga foram determinadas através de medidas de espectroscopia de absorção atômica para os átomos de alumínio e emissão de chama para os átomos de gálio, em um equipamento da Varian modelo 50AA. Previamente realizou-se a abertura das amostras de zeólita pesando-se uma massa de aproximadamente 100 mg de amostra em um copo de teflon, lavado com solução de ácido fluorídrico 10%. A solubilização foi realizada suspendendo-se a zeólita em 1 mL de água deionizada, adicionando-se 4 gotas de ácido sulfúrico concentrado e 1 mL de ácido fluorídrico, nesta mesma ordem. Esta mistura foi levada a aquecimento em banho de areia a 100 °C, onde ocorreu a eliminação total do silício na forma de SiF₄ e do excesso de ácido fluorídrico.

O ácido sulfúrico adicionado evitou a perda de alumínio na forma de AlF_3 . Após um período de 2 horas, observou-se um precipitado branco constituído de sulfato de alumínio e sulfato de sódio. Este precipitado foi dissolvido em água deionizada e posteriormente transferido para um balão volumétrico de 100 mL, previamente lavado com solução de ácido nítrico diluído.

As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio foram obtidas em temperatura de nitrogênio líquido e pressões relativas entre 0,001 e 0,998 em Micrometrics (ASAP 2010). As amostras foram dispostas sob vácuo, previamente a 200 °C por 12 h e 1×10^{-5} Pa.

Para o cálculo da quantidade de coque interna e externa utilizou-se as seguintes equações:

$$m_{c.interno} = \rho_{coque} \times (V_{antes} - V_{após}) \quad (1)$$

$$m_{c.externo} = m_{c.total} - m_{c.interno} \quad (2)$$

onde ρ_{coque} é a densidade média do coque, V_{antes} é o volume de poros antes da reação e $V_{após}$ é o volume de poros após a reação.

A massa do coque no interior dos poros foi calculada utilizando-se uma densidade média do coque e a diferença nos volumes obtidos por fisissorção de nitrogênio antes e após a reação. A massa de coque externa aos poros foi calculada pela diferença entre a massa de coque total, calculada por termogravimetria, e a massa de coque no interior dos poros.

As análises termogravimétricas 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 a 900 °C.

Os espectros de RMN de ^{13}C dos catalisadores após a reação foram registrados usando um espectrômetro Avance III 400 MHz WB da Bruker com uma sonda de 4 mm e velocidade de rotação de 15 kHz e faixa de temperatura de -140 °C a 150 °C. As condições experimentais foram frequência de operação 12 kHz, largura do pulso 2,4 μ s e tempo de contato de 2000 μ s. Antes de retirar os catalisadores utilizados na reação do reator, deixou-os sob fluxo de nitrogênio a vazão de 100 mL/min por 30 minutos a 300 °C com intuito de remover compostos voláteis quimissorvidos ou resíduos de glicerol para evitar a interferência no sinal do RMN dos compostos do coque.

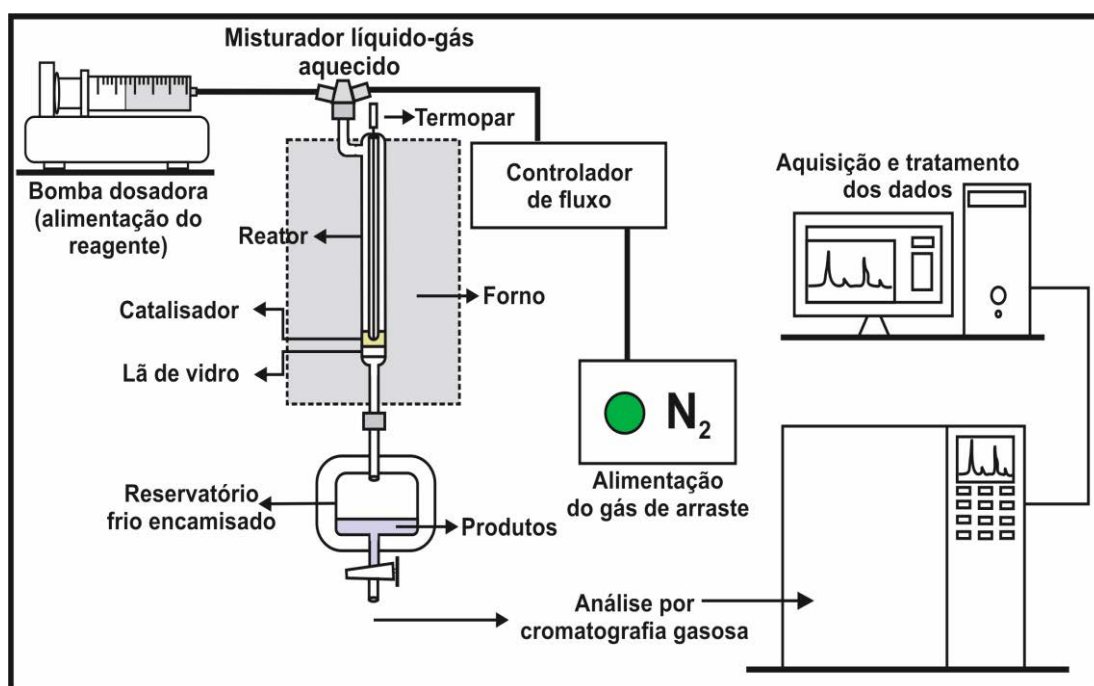
4.1.3. Reação catalítica – desidratação do glicerol

As amostras das zeólitas sintetizadas foram avaliadas na desidratação do glicerol em uma linha especialmente montada no Laboratório de Catálise do IQ/UNESP, com análise de produtos por cromatografia gasosa. Esta unidade, ilustrada na Figura 12, é composta por fontes alimentadoras de gases, um reator acoplado a um sistema de aquecimento, um reservatório frio

para a coleta dos produtos da reação e um cromatógrafo a gás Shimadzu modelo CG-2014, operado por computador através de software, o qual permite o cálculo da concentração dos produtos. Os detectores disponíveis no cromatógrafo são do tipo ionização de chama (FID) e condutividade térmica (TCD). Para tal reação, foi utilizado um micro-reator de quartzo. A alimentação do glicerol é feita diretamente ao reator através de uma bomba dosadora, utilizando-se nitrogênio como gás de arraste.

A reação ocorreu a temperatura de 300 °C com fluxo de nitrogênio de 30 mL/min. e alimentação de solução 10% de glicerol em água à 3 mL/h. O produto da reação foi coletado em intervalos de 1 hora até que se completassem 6 horas de reação.

Figura 12 - Linha de reação montada no GPCat – IQ/Unesp – Araraquara utilizada na avaliação catalítica das zeólitas na desidratação do glicerol.



Fonte: O Autor.

A conversão de glicerol e seletividade aos produtos foram calculadas de acordo com as equações 3 e 4:

$$\text{Convers\~ao Glicerol (\%)} = \frac{n_{Gl}^{entra} - n_{Gl}^{sai}}{n_{Gl}^{entra}} \times 100 \quad (3)$$

$$\text{Seletividade (\%)} = \frac{n_i}{n_{Gl}^{entra} - n_{Gl}^{sai}} \times \frac{Z_i}{Z_{Gl}} \times 100 \quad (4)$$

onde n_{Gl}^{entra} e n_{Gl}^{sai} são os fluxos molares de glicerol na entrada e de saída; n_i o fluxo molar do produto i ; $Z_{Gl} = 3$ e Z_i representa o número de átomos de carbono na molécula de glicerol e nos produtos, respectivamente.⁴⁷

A conversão de glicerol em tempo zero foi estimada baseada na extrapolação de acordo com o decaimento exponencial mostrado na equação 5:

$$X_{glicerol}^0(\%) = A \cdot \exp(-t / B) \quad (5)$$

A frequência de reação no tempo zero (TOF, sigla em inglês que significa *turnover frequency*) foi calculada a partir da equação 6:

$$TOF_0 = \frac{mol_{glicerol}^0}{mol_{sítios} \times t} \quad (6)$$

onde considera-se a razão entre mols de glicerol no tempo zero por um determinado tempo e a quantidade em mol de sítios ácidos.

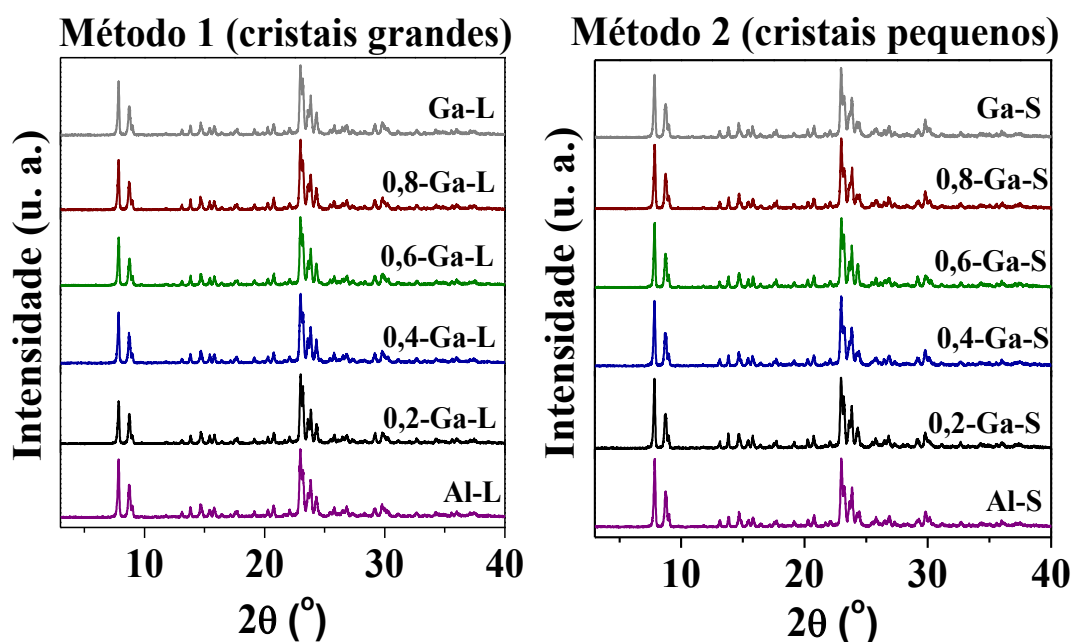
4.2. Resultados e discussão

4.2.1. Caracterização dos catalisadores

Na Figura 13 são mostrados os difratogramas de raios X para as amostras sintetizadas. Foi realizada uma análise sistemática onde a quantidade de gálio na síntese foi aumentada gradativamente até se chegar a um catalisador em que a fração de alumínio foi totalmente substituída pela fração de gálio. Em todas as sínteses a razão Si/(Ga+Al) foi fixada em 50 na mistura de síntese. Analisando-se os picos e comparando com os picos característicos encontrados na literatura observa-se que em todas as amostras houve a formação da estrutura MFI com alta cristalinidade, ou seja, a medida que o gálio foi substituído na estrutura a cristalinidade permaneceu constante.

A partir de avaliações preliminares constatou-se que as mudanças nas propriedades dos catalisadores não seriam muito acentuadas com pequenas mudanças nas frações de alumínio e gálio, e as pequenas variações nas sínteses foram realizadas apenas com o intuito de verificar possíveis mudanças na cristalinidade do material, portanto para o trabalho foram escolhidos somente os catalisadores dos extremos de ambos os métodos, ou seja, os catalisadores Al-S e Al-L onde não há substituição de gálio e os catalisadores Ga-S e Ga-L onde buscou-se substituir todo o alumínio por gálio durante a síntese.

Figura 13 - Difratomogramas de raios X obtidos para as amostras com diferentes frações de gálio e alumínio.

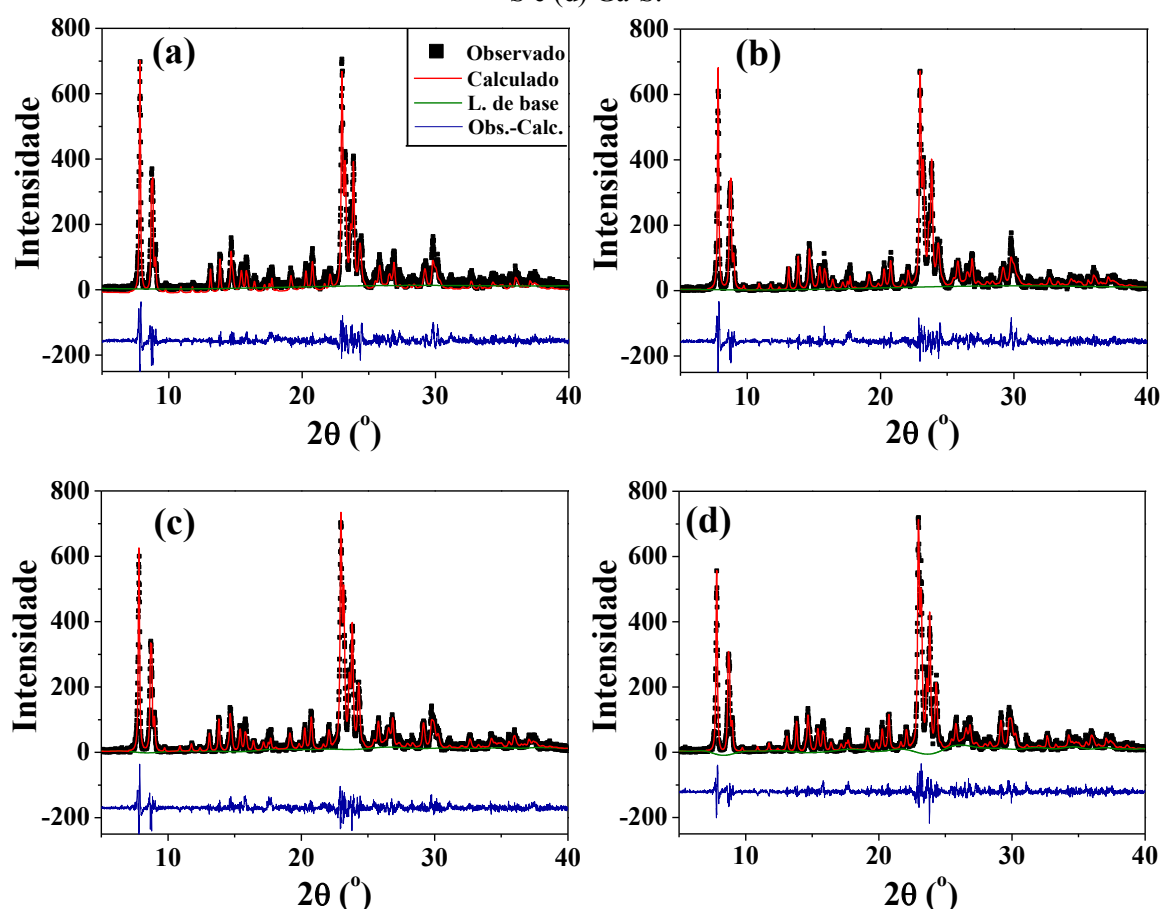


Fonte: O Autor.

A Figura 14 mostra os difratogramas de raios X aplicados ao método de refinamento de Rietveld. A aplicação desse método de análise apresenta uma série de vantagens por ser uma técnica rápida e bastante exata, pois realiza medidas e cálculos automaticamente. Porém um modelo razoavelmente bom da estrutura se faz necessário para iniciar o refinamento e criar um padrão calculado para dessa forma ajustar as medidas do difratograma obtido experimentalmente. Através do refinamento dos mínimos-quadrados a diferença entre o padrão calculado e o observado foram minimizadas, até a obtenção de um ajuste máximo, de onde são retiradas informações detalhadas sobre a estrutura cristalina do material. Na figura os pontos pretos representam os difratogramas obtidos experimentalmente para os catalisadores Al-S, Ga-S, Al-L e Ga-L, as linhas vermelhas representam os difratogramas obtidos pelos ajustes matemáticos e as linhas azuis representam a diferença obtida entre os difratogramas obtidos experimentalmente e os calculados. Em todos eles observa-se um bom ajuste entre o difratograma calculado e o experimental, com pequenos desvios no valor da intensidade nas famílias de picos entre os ângulos 2θ de 5 a 10° e de 22 a 25°, porém nenhum pico extra ou deslocado é observado.

A expansão nos volumes de cela unitária é um indício da incorporação do gálio a estrutura por substituição isomórfica. Através do refinamento da estrutura pelo método de Rietveld foi possível obter os parâmetros de cela unitária para cada uma das amostras estudadas e dessa forma calcular os volumes de cela unitária como pode ser observado na Tabela 1.

Figura 14 - Aplicação do método de refinamento de Rietveld para as amostras (a) Al-L, (b) Ga-L, (c) Al-S e (d) Ga-S.



Fonte: O Autor.

Para efeito de comparação foram obtidos da literatura alguns dados de volume de cela unitária para zeólitas de estrutura MFI com diferentes razões Si/Ga podem ser observados na Tabela 2.^{27; 48} Comparando esses volumes com os volumes para a razão Si/Ga estudada nesse trabalho observa-se que os valores estão muito próximos do que era esperado, por exemplo, entre uma razão Si/Ga igual a 170 e uma razão Si/Ga igual a 38, o volume da cela unitária tem valores entre 5351 e 5389 Å³, portanto os valores obtidos para as amostras Ga-L e Ga-S de razões Si/Ga iguais a 52 e 55 se encontram nesse intervalo de volume.

Tabela 1 - Análise química elementar e parâmetros de cela unitária calculados pelo método de refinamento de Rietveld.

Amostra	Razão Si/(Ga ou Al)	Parâmetros de cela unitária (Å)			Volume de cela unitária (Å ³)
		a	b	c	
Al-L	31	20,127	19,935	13,410	5380,808
Ga-L	52	20,127	19,938	13,413	5382,418
Al-S	27	20,121	19,904	13,395	5364,492
Ga-S	55	20,126	19,908	13,398	5368,364

Fonte: O Autor.

Tabela 2 - Volumes de cela unitária pra diferentes razões Si/Ga.

Amostra	Razão Si/Ga	Volume de cela unitária (Å ³)
[Ga]-MFI	18	5402
	38	5389
	170	5351
	592	5280

Fonte: GIANNETTO *et al.* (1993) apud AWATE *et al.* (1992).^{27; 48}

A Tabela 3 mostra dados de raio iônico e comprimentos de ligação entre átomos de metal e oxigênio para o silício, alumínio e alguns metais comumente usados em sínteses de zeólitas com substituição isomórfica.⁴⁹⁻⁵¹ Como pode ser observado os íons Ga³⁺ possuem um raio iônico de 0,047 nm enquanto os íons Al³⁺ possuem raio iônico de 0,039 nm, logo é esperado um maior comprimento para a ligação Ga-O (0,183 nm) em relação a ligação Al-O (0,175 nm). Dessa forma para uma mesma razão Si/Al e Si/Ga é esperada uma expansão no volume da cela unitária. No caso das amostras analisadas, a razão Si/Ga para as amostras contendo gálio é maior que a razão Si/Al para as amostras contendo alumínio, de modo que, uma quantidade menor de gálio está contribuindo para a expansão da cela nas amostras Ga-L e Ga-S, comparada a quantidade de alumínio contribuindo para a expansão da cela nas amostras Al-L e Al-S e mesmo assim, os volumes de cela unitária das amostras Ga-L e Ga-S são maiores, o que mostra a forte influência que essa substituição exerce em relação a expansão da estrutura.²⁵

A partir dos resultados de análise química elementar de gálio e alumínio foi observado que a razão Si/Ga para as zeólitas Ga-S e Ga-L foi próxima de 50, enquanto que a razão Si/Al para as zeólitas Al-S e Al-L teve valores próximos de 30.

Tabela 3 - Dados de eletronegatividade, raio iônico e comprimentos de ligação entre átomos de metal e oxigênio para o silício e alguns metais comumente usados em sínteses de zeólitas com substituição isomórfica.

Elemento	Raio (Å) $r^{Me^{z+}}$	Distância (Å) r_{Me-O}	Razão $R = r_{Me}/r_{O^{2-}}$
Si ⁴⁺	0,26	1,62	0,20
B ³⁺	0,11	1,47	0,08
Al ³⁺	0,39	1,75	0,29
Ga ³⁺	0,47	1,83	0,35

Fonte: SHANNON; PREWITT (1969) apud SHANNON; PREWITT *et al.* (1970) apud SHANNON (1976).^{49; 50; 51}

Levando em consideração o comportamento químico do gálio como sendo similar ao do alumínio, exibindo, no entanto, uma alta basicidade, pode-se afirmar que um dos fatores nas diferenças de cinética de incorporação entre os dois metais é o pH durante a síntese. Em pH

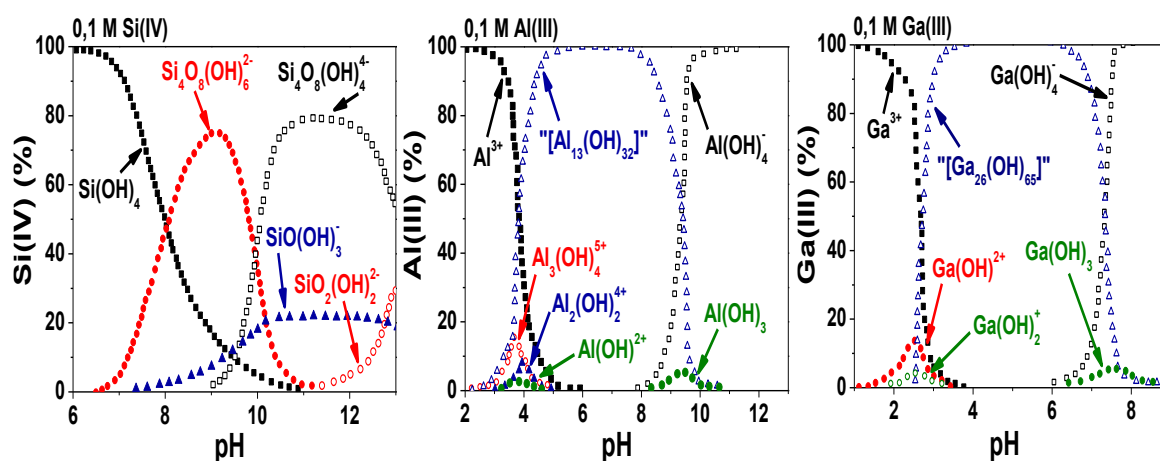
alcalino, o gálio está presente principalmente na forma de íons $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$, porém, em comparação com o alumínio, mais heterocátions complexos podem ser formados tal como $\text{GaO}(\text{OH})$ e $\text{Ga}(\text{OH})_2^+$.

Em sínteses com alta concentração de sílica e pH elevado, como é o caso da zeólita MFI, são encontradas espécies de gálio altamente condensadas que podem precipitar ou formar uma maior quantidade de íons complexos de galossilicatos que não estão envolvidos na formação da zeólita e, conseqüentemente, resultar em menor incorporação do gálio com relação ao heteroátomo de alumínio. Como pode ser observado na Figura 15 os íons galato, $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$, essenciais para uma incorporação bem sucedida do gálio na estrutura zeolítica, têm sua formação favorecida em um pH próximo de 8, diferentemente dos demais íons dos elementos silício e alumínio, que tem a concentração máxima dos complexos que favorecem a incorporação desses elementos em pHs próximos de 11.²⁵

No estudo realizado neste trabalho, a correção do pH para valores ótimos não foi realizada, apenas a substituição de alumínio por gálio.

Outro fator que pode contribuir para a diminuição da quantidade de gálio na rede é a temperatura e tempo de calcinação das amostras. Como pode ser observado na Tabela 4, a perda de gálio na estrutura é altamente dependente da razão Si/Ga, onde para valores entre 50 e 30 pode haver perda de 18 a 35% do gálio na rede cristalina.⁵³

Figura 15 - Distribuição de espécies Si em solução 0,1 M Si (IV) e de espécies $\text{Me}_x(\text{OH})_y^{(3x-y)+}$ (Me= Al e Ga) em soluções 0,1 M Al (III) e 0,1 M Ga (III), a 25 °C variando com o valor de pH.



Fonte: BAES; MESMER (1976).⁵²

Tabela 4 – Perda de gálio na estrutura zeolítica MFI durante calcinação (600 °C, 4 h).

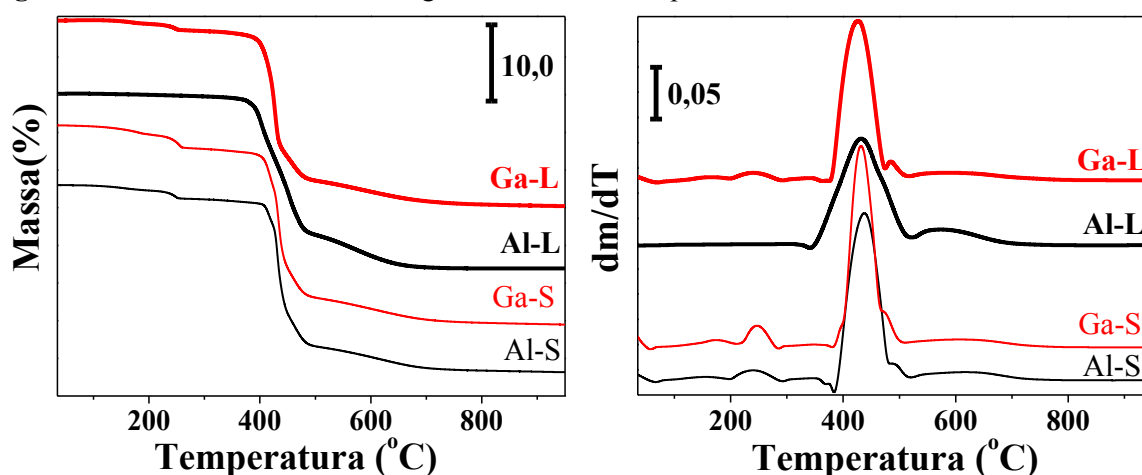
Razão Si/Ga ^a	31	49	65	123
Perda de gálio (%)	35	18	7	3
ER-Ga/R-Ga ^b	0,40	0,22	0,08	0,03

a. Zeólita como sintetizada. b. Razão entre gálio extra-rede (ER) e na rede (R) na forma ácida.

Fonte: CHOUDHARY *et al.* (1996).⁵³

Na Figura 16 pode-se observar as análises termogravimétricas realizadas em atmosfera oxidante para as amostras tal como sintetizadas a fim de determinar a quantidade de direcionador de estrutura presente nos catalisadores ao final da síntese. Os picos entre 400 e 500 °C observados nas derivadas das curvas termogravimétricas faz referência a uma perda de 10% a 15% da massa da zeólita que está associada a quantidade de direcionador presente na estrutura logo após a síntese.

Figura 16 - Perfil das análises termogravimétricas obtido por todas as amostras tal como sintetizadas.



Fonte: O Autor.

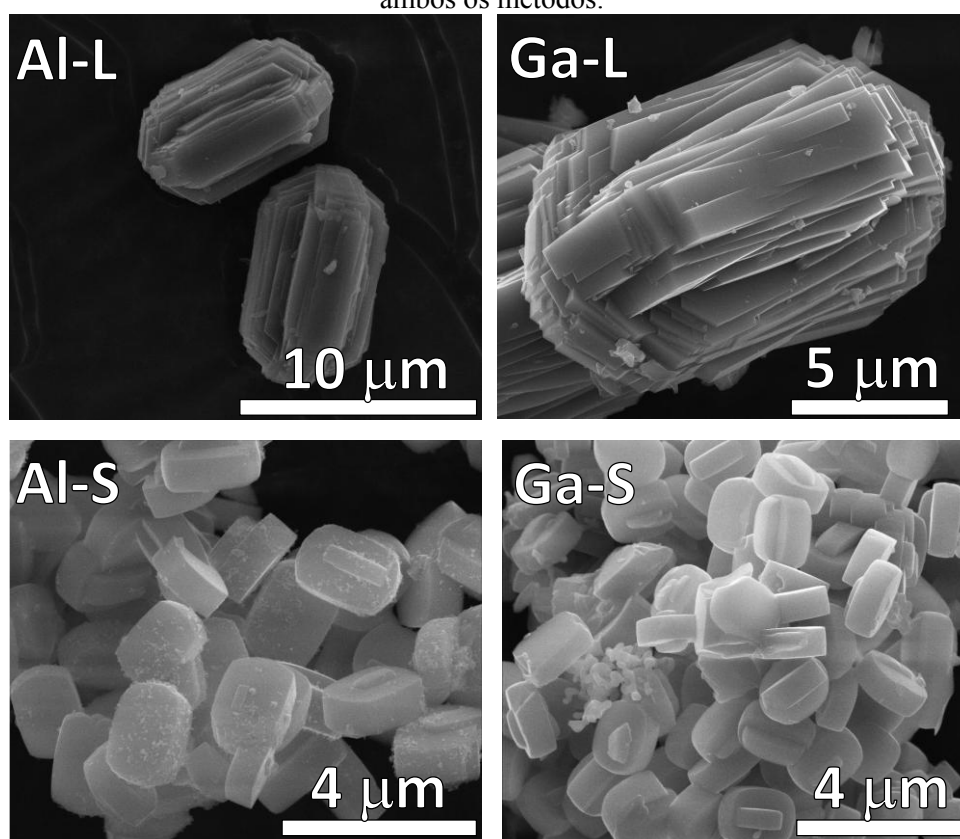
As imagens de microscopia eletrônica de varredura podem ser observadas na Figura 17. Nessas imagens é possível observar que os cristais das zeólitas obtidos na primeiro método de síntese utilizado tem tamanhos de aproximadamente 10 µm e apresentam algumas superfícies irregulares resultado do intercrescimento dos cristais em várias direções, enquanto que os cristais obtidos pelo segundo método de síntese tem tamanhos de aproximadamente 1,5 µm e não apresentam o efeito de intercrescimento tornando a aparência de sua superfície mais regular.

A diminuição no tamanho dos cristais deve estar associada a diminuição da razão H₂O/SiO₂, ou seja, aumentando a saturação do sistema a velocidade de nucleação passa a ser muito maior que a velocidade de crescimento, ao tempo de envelhecimento da mistura reacional. Com aumento do tempo o número de núcleos aumenta e o tamanho médio final dos cristais diminui, e

as mudanças relacionadas aos tipos de reagentes usados, de modo que, no método de síntese de zeólitas com cristais grandes foi utilizado como fonte de sílcio a sílica coloidal, um composto polimérico e menos reativo que o ortosilicato de tetraetila, composto monomérico utilizado no método de síntese de zeólitas de cristais pequenos.

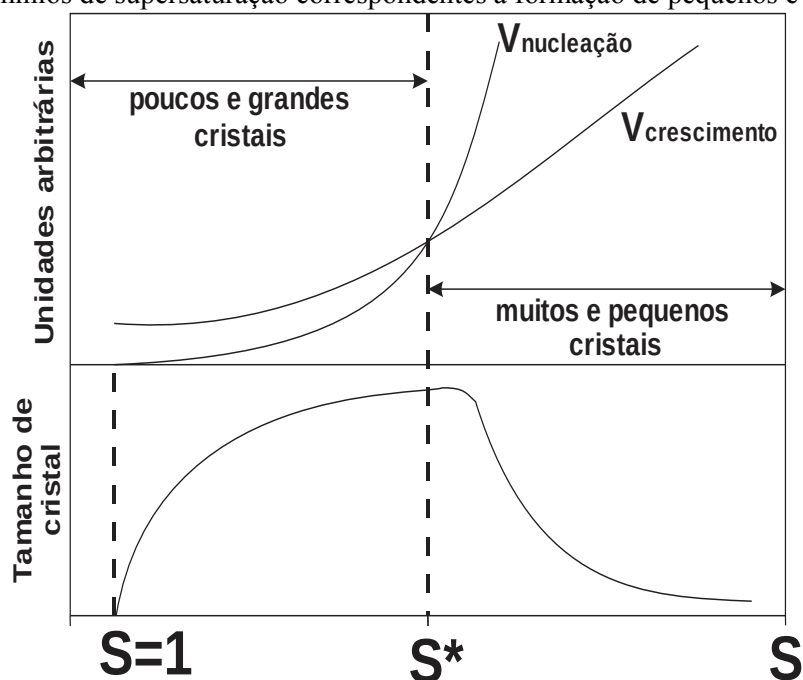
Na Figura 18 são exemplificadas as diferenças que ocorrem no meio reacional com a variação do teor de água na síntese. O ponto S* representa um máximo de tamanho de partícula. Abaixo desse ponto, ou seja, ao diminuir a supersaturação do sistema (maior razão H_2O/SiO_2), a velocidade com que os núcleos se formam é menor do que a velocidade com que eles crescem o que resulta em uma pequena quantidade de cristais grandes. Acima do ponto S*, onde há o aumento da supersaturação do sistema, a velocidade com que os núcleos são formados é maior o que limita a velocidade com que eles crescem e resulta em aglomerados de cristais pequenos.⁵⁴

Figura 17 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as amostras sintetizada por ambos os métodos.



Fonte: O Autor.

Figura 18 - Domínios de supersaturação correspondentes a formação de pequenos e grandes cristais.

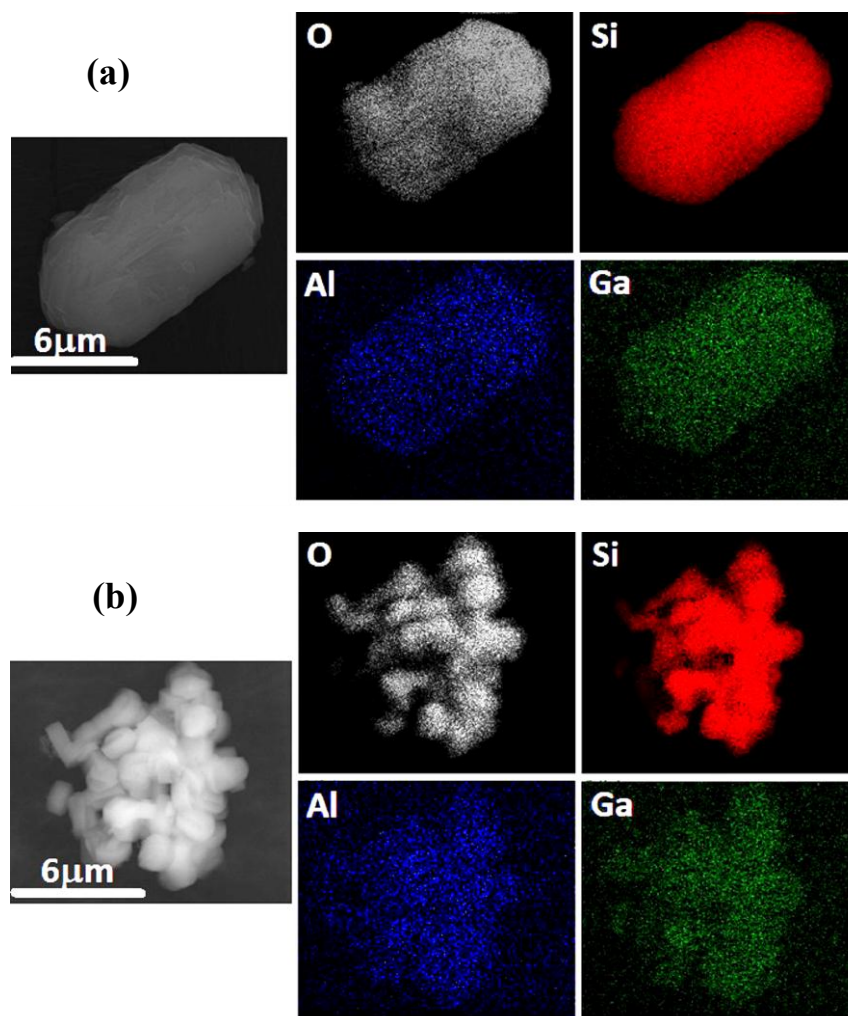


Fonte: GOMES (1991).⁵⁴

As imagens observadas na Figura 19 ilustram a distribuição dos átomos de oxigênio, silício, alumínio e gálio nos cristais das zeólitas com fração 0,6 de gálio e 0,4 de alumínio para ambos os métodos de síntese.

Apesar da alta razão Si/Al e Si/Ga, ou seja, uma quantidade pequena de alumínio e gálio em relação a quantidade de silício, é possível observar a distribuição desses átomos na superfície dos cristais. Analisando as imagens observa-se que não há regiões preferenciais de ocupação na superfície, ou seja, tanto o gálio quanto o alumínio estão distribuídos uniformemente nos dois tipos de cristal.

Figura 19 – Distribuição dos átomos de silício, alumínio, gálio e oxigênio na superfície dos cristais zeolíticos (a) grandes e (b) pequenos.



Fonte: O Autor.

4.2.2. Reação catalítica – desidratação do glicerol

A contribuição mais importante deste trabalho é comparar os catalisadores para revelar que, além da estrutura e das propriedades texturais dos sólidos, a conversão de glicerol e a durabilidade do catalisador são efetivamente influenciados pela acidez e pelo tamanho dos cristais. A desidratação do glicerol, mostrada na Figura 20 (a), é uma reação que apresenta uma rápida desativação devido a deposição de compostos carbonáceos não voláteis na superfície dos catalisadores. Como era esperado, mudanças na conversão, desativação e seletividade dos produtos foram observadas comparando as zeólitas contendo alumínio e gálio e as com diferentes tamanhos de cristais.

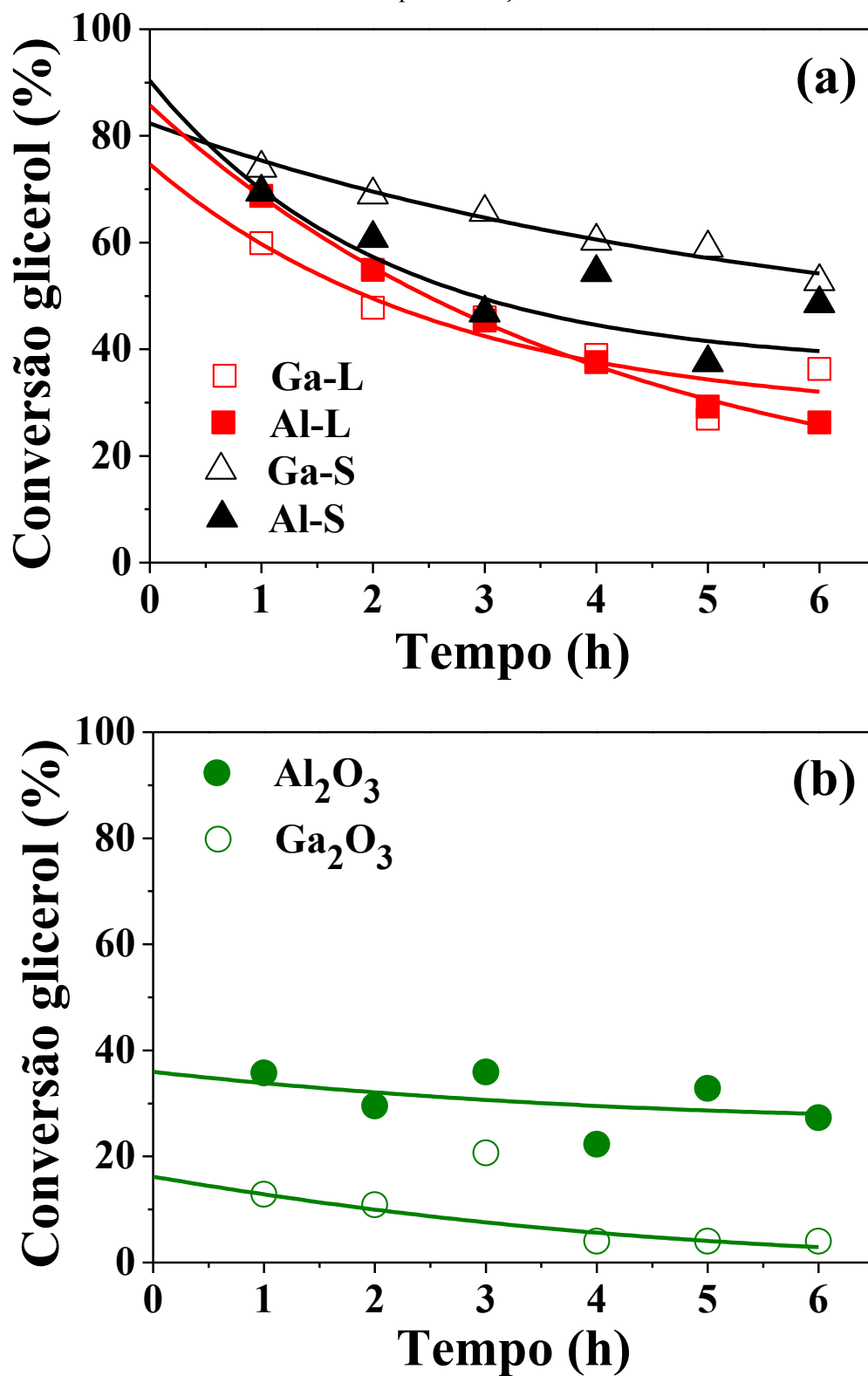
A desidratação do glicerol catalisada por óxidos de ambos os metais também foi testada nos diferentes tempos de reação e as variações na conversão podem ser observadas na Figura 20 (b). A comparação inicial ressalta a importância da presença dos sítios ácidos de Brønsted, presentes nas zeólitas, em contraste com os sítios ácidos de Lewis, presentes nos óxidos dos metais, para essa reação.

De maneira a não considerar a influência da desativação na interpretação da atividade dos catalisadores, os resultados de conversão em tempo zero na Tabela 5 foram obtidos pela extrapolação das curvas na Figura 20 ao tempo de reação = 0. Adicionalmente, para verificar a atividade intrínseca dos sítios ácidos de cada amostra, a taxa de conversão por mol de alumínio ou gálio foi estimada (TOF_0 na Tabela 5). Comparando os números de TOF_0 , a Tabela 5 mostra que os maiores valores de TOF são os das zeólitas contendo gálio. Por esse motivo, apesar da importância dos sítios ácidos de Brønsted para essa reação em comparação aos sítios ácidos de Lewis, esses resultados mostram que sítios de Brønsted de menor acidez são mais importantes, e que a atividade inicial dos catalisadores não é influenciada negativamente pela diminuição da força ácida dos sítios.

As características positivas do gálio são também evidentes ao se comparar o menor comportamento de desativação do gálio. Para as zeólitas de cristais grandes a desativação após 6 horas de reação caiu de 70,4%, da zeólita Al-L para 57,5%, da zeólita Ga-L, ou seja, uma diminuição de 18,3% em relação a desativação da zeólita Al-L. Para as zeólitas de cristais pequenos a desativação após 6 horas de reação caiu de 56,5%, da zeólita Al-S para 36,9%, da zeólita Ga-S, ou seja, uma diminuição de 34,7% em relação a desativação da zeólita Al-L. Em ambos os casos ficam evidente as melhoras obtidas na desativação após a substituição isomórfica com gálio.

Considerando o tamanho dos cristais, os catalisadores com menores tamanhos de cristais (Al-S e Ga-S) mostraram os melhores resultados em relação a atividade e a desativação devido a maior quantidade de sítios ácidos disponíveis para reagir. Na conversão do glicerol a difusão dos reagentes e produtos nos canais das zeólitas são impedidos de tal forma que a reação também sofre uma grande influência desse fator, consequentemente para as zeólitas de cristais grandes a localização geométrica da reação é na superfície dos cristalitos. Em termos de desativação, os cristais grandes são mais afetados porque o bloqueio dos poros superficiais torna os sítios ativos internos inacessíveis.

Figura 20 – Conversão do glicerol para (a) as zeólitas e para (b) os óxidos dos metais nos diferentes tempos de reação.



Fonte: O Autor.

Tabela 5 – Volume de microporos dos catalisadores antes e após reação calculados pelo método *t-plot*, frequência de reação no tempo zero (TOF_0) e desativação na desidratação do glicerol.

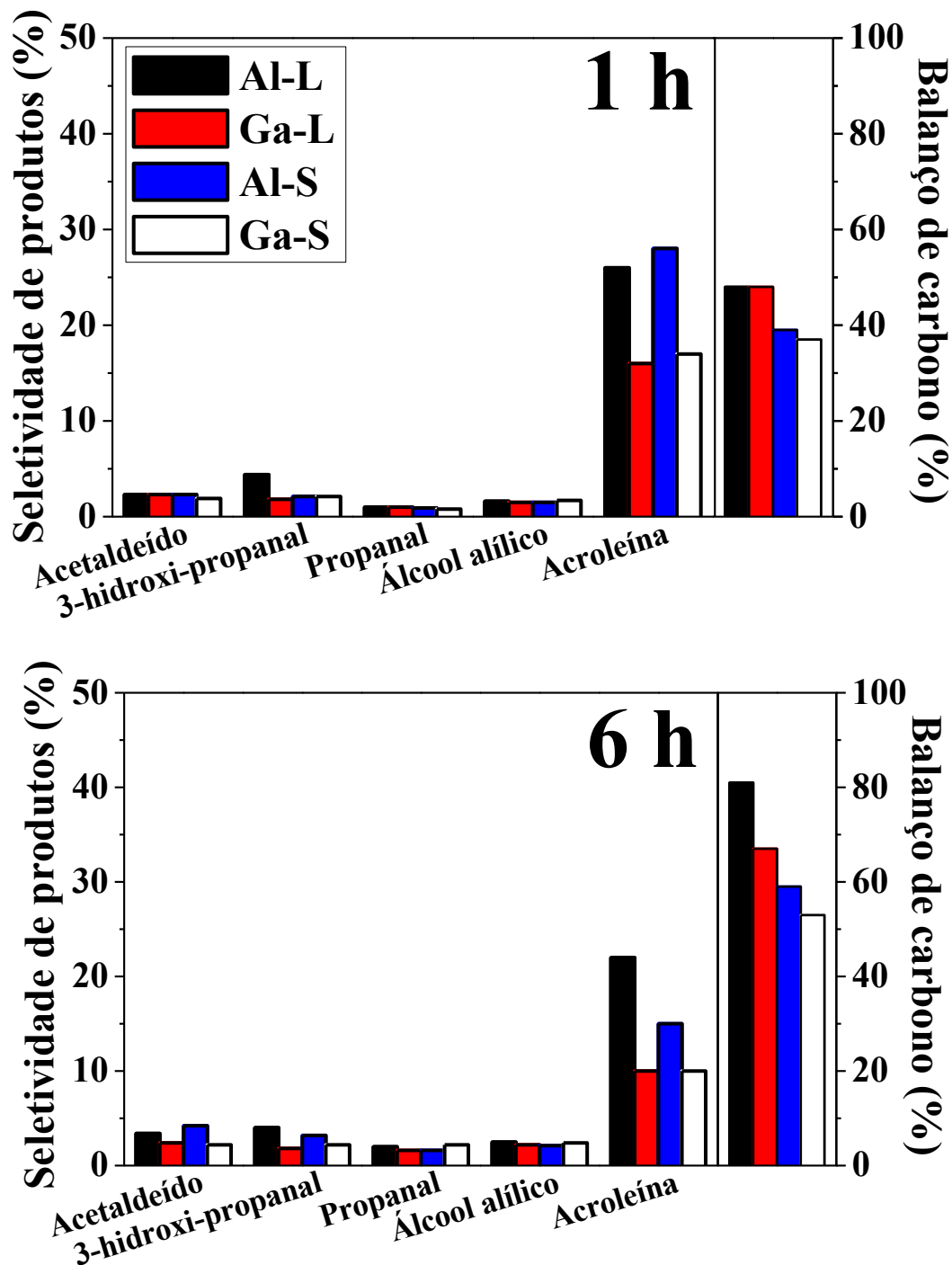
Catalisador	V_{micro} 0 h (mL/g)	V_{micro} 6 h (mL/g)	Conversão no tempo 0 (%)	TOF_0 (1/s)	Desativação após 6 h (%)	Coque total (g _{coque} /g _{zeólita})
Al-L	0,30	0	85,6	12,3	70,4	0,09
Ga-L	0,24	0	74,8	17,8	57,5	0,08
Al-S	0,32	0,10	90,2	10,7	56,5	0,04
Ga-S	0,32	0,19	82,3	23,2	33,9	0,03
Al ₂ O ₃	-	-	35,8	-	8,0	-
Ga ₂ O ₃	-	-	15,9	-	13,4	-

Fonte: O Autor.

A seletividade dos produtos pode ser observada na Figura 21 onde o principal produto identificado foi a acroleína em adição a outros produtos como acetaldeído, álcool alílico e propanal. Os produtos foram identificados através da injeção prévia de padrões. A seletividade para acroleína é maior sobre catalisadores com alumínio devido a maior força dos sítios ácidos quando comparados aos catalisadores com gálio após 1 hora de reação. No entanto, esses catalisadores com alumínio que possuem sítios ácidos mais fortes mostraram uma grande diminuição na seletividade a acroleína após 6 horas de reação devido a maior deposição de coque como pode ser observado na Tabela 5. A quantidade de coque total depositado é levemente superior nos catalisadores Al-L e Al-S em comparação ao Ga-L e Ga-S. Outro fator é a diminuição no volume de microporos, onde comparando-se o catalisador Al-S com o Ga-S, ele apresenta uma maior diminuição no volume de poros pela deposição de coque.⁵⁵

O baixo balanço de carbono durante a primeira hora de reação catalítica e o escurecimento dos catalisadores utilizados sugeriu a significativa formação de coque, como já foi evidenciado em diversos trabalhos para a desidratação do glicerol. Após 6 horas de reação o balanço de carbono aumentou sugerindo que grande parte da massa de glicerol que está sendo alimentado passava pelo catalisador porém não reagia devido ao bloqueio dos poros pela deposição de coque. Esse aumento no balanço de carbono foi mais acentuado nos catalisadores Al-S e Al-L e conseqüentemente a conversão nesses catalisadores teve uma maior diminuição quando comparados aos catalisadores Ga-S e Ga-L respectivamente.

Figura 21 – Seletividade de produtos e balanço de carbono após 1 e 6 horas de reação.



Fonte: O Autor.

4.2.3. Caracterização do coque

Os compostos carbonáceos não voláteis depositados sobre os catalisadores foram quantificados através de análises termogravimétricas e procurou-se determinar a distribuição destes compostos entre superfície e interior dos poros ao combinar essas análises com os volumes de microporos obtidos antes e após as 6 horas de reação mostrados na Tabela 5.

Na Tabela 6 são comparados os valores calculados de coque interno e do coque total e uma incongruência é observada, já que a quantidade de coque no interior dos poros é superior a quantidade total de coque nos catalisadores. Essa incompatibilidade de resultados é mais um fator que favorece a idéia de que os poros dos catalisadores não são totalmente preenchidos com o coque, ou seja, ao ser preenchida somente uma pequena porcentagem do volume do poro a outra parte fica inacessível aos reagentes, favorecendo as reações superficiais e diminuindo consideravelmente o tempo útil do catalisador.

Os dados obtidos por análise termogravimétrica para as amostras após 6 horas de reação podem ser observados na Figura 22. Foi atribuída a decomposição dos resíduos carbonáceos produzidos durante a reação de desidratação do glicerol a faixa de temperatura de 400 a 700 °C. Na Tabela 5 é possível analisar a quantidade de coque presente em cada uma das amostras estudadas. As zeólitas Al-L e Ga-L apresentam uma maior quantidade de coque em relação as zeólitas Al-S e Ga-S, isso deve estar relacionado a questão da difusividade, ou seja, em zeólitas de cristais grandes o maior comprimento dos canais pode levar a um aumento do tempo de permanência do glicerol e dos produtos na zeólita, levando assim a uma contribuição na polimerização e aumento do tamanho das moléculas de resíduos carbonáceos que não conseguem se difundir e acabam obstruindo os poros.⁵⁶

Tabela 6 – Valores calculados do coque presente no interior dos poros dos catalisadores.

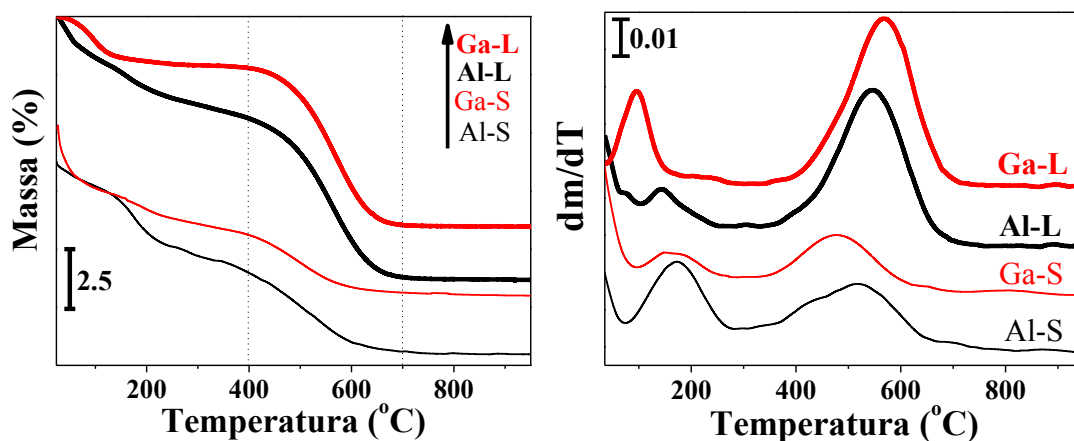
Catalisador	Coque no interior dos poros após 6h* (g_{coque}/g_{zeólita})	Coque total (g_{coque}/g_{zeólita})
Al-L	0,36	0,09
Ga-L	0,29	0,08
Al-S	0,26	0,04
Ga-S	0,15	0,03

*calculado baseado na diminuição do volume de poros considerando a densidade do coque sendo 1,22 g/cm³.

Fonte: O Autor.

Outro aspecto observado é a quantidade inferior de coque formado nas zeólitas contendo nas zeólitas contendo gálio na estrutura. O controle na acidez contribui para a diminuição das reações em série que acabam resultando na formação do coque. Analisando a derivada dessas curvas observa-se um pequeno deslocamento nos picos dos catalisadores sintetizados pelo método de cristais grandes em relação aos sintetizados pelo método de cristais pequenos, isso pode ser um indício da formação de diferentes tipos de compostos em diferentes regiões (poros ou superfície externa) nos catalisadores estudados.⁵⁷

Figura 22 – Análise termogravimétrica das zeólitas após 6 horas de reação.



Fonte: O Autor.

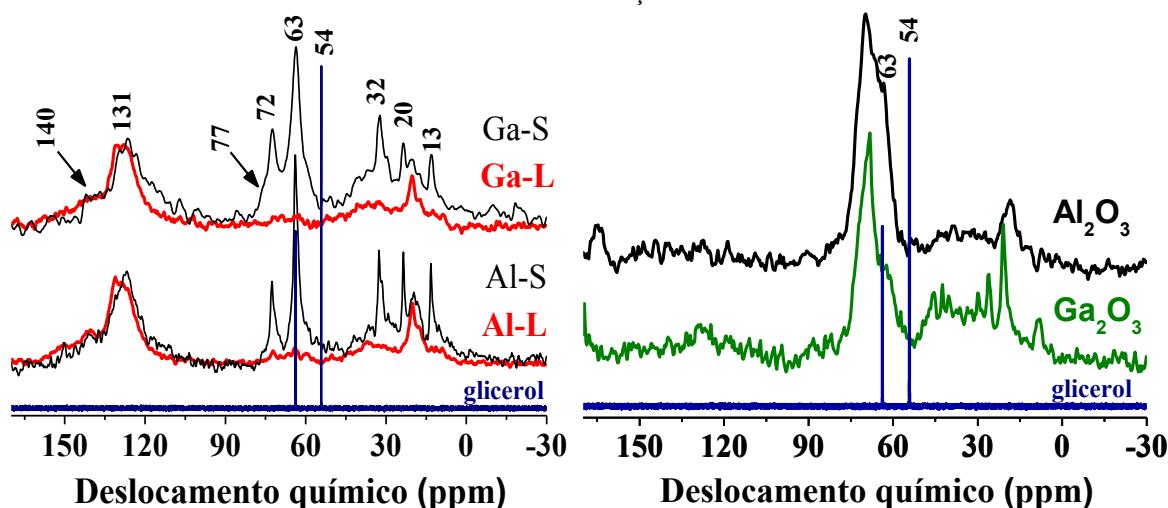
Na Figura 23 (a) são observados os espectros de RMN de ^{13}C , obtidos para as amostras dos catalisadores secas após 6 horas de reação, juntamente com o RMN da amostra de glicerol. Nos espectros são observados dois grupos principais distintos de picos, os que se encontram nos deslocamentos químicos de 63, 72 e 77 ppm que estão relacionados com a reação de polimerização do glicerol formando grupos de poliglicóis, e os que se encontram na região de deslocamentos químicos de 13, 20, 32 e 130 ppm que estão relacionados a formação de poliaromáticos. Os deslocamentos em 13 e 20 ppm provavelmente estão relacionados com a formação de olefinas, a partir dos produtos da reação, de cadeia curta, entre 3 e 4 carbonos, com uma ligação dupla cujo deslocamento é identificado próximo a região do deslocamento dos poliaromáticos, o que as tornam indistinguíveis, e os deslocamentos em 32 e 130 ppm devem estar relacionados com a molécula final do poliaromático, onde em 130 ppm são identificados os carbonos pertencentes ao anel aromático e em 32 ppm grupos metila residuais que não tiveram tempo de ciclar, e aumentar a cadeia poliaromática, devido a interrupção da reação em 6 horas.^{58; 59} Na Figura 23 (b) os espectros de RMN obtidos para os óxidos dos metais apresentam somente picos de deslocamento químico na região de formação dos poliglicóis.

Em dois outros trabalhos do grupo envolvendo a reação do glicerol, um deles sobre catalisadores lamelares da família MWW, sendo os catalisadores utilizados MCM-22, MCM-36 e ITQ-2 e o outro utilizando catalisadores de V_2O_5 suportados sobre zeólitas MFI comerciais. Em ambos os trabalhos foram feitas caracterizações do coque e as mesmas famílias de compostos foram encontradas nestes trabalhos, o que sugere um comportamento universal da reação do glicerol em relação ao tipo de coque formado independentemente do catalisador que está sendo utilizado.

Fazendo uma análise dos resultados de termogravimetria e ressonância magnética nuclear foi possível criar um modelo de desativação por coque ilustrado na Figura 24. Esse modelo sugere

a formação de compostos poliaromáticos dentro dos poros dos catalisadores e de poliglicóis, compostos poliméricos construídos a partir de unidades de glicerol, na região superficial dos catalisadores.

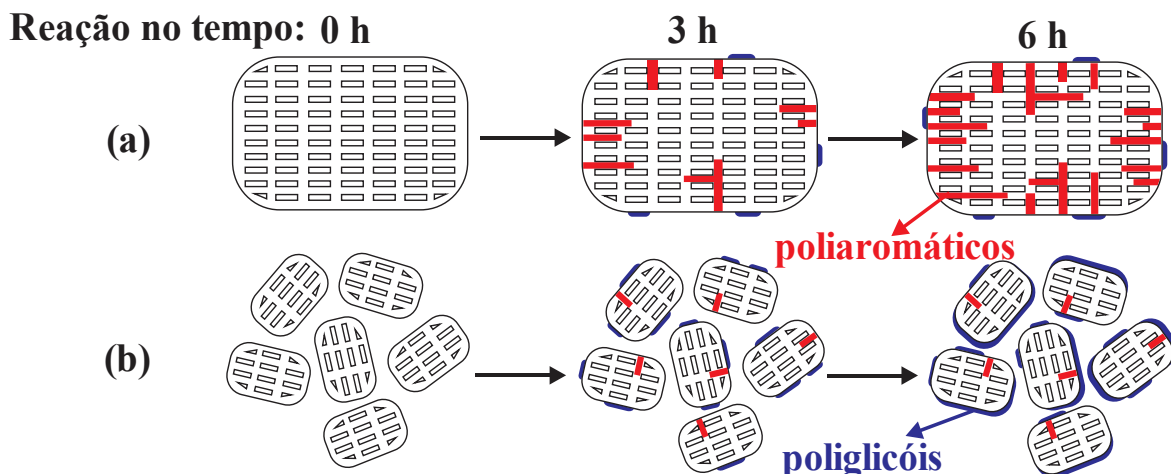
Figura 23 - Espectro de ^{13}C RMN obtidos para (a) as zeólitas e para (b) os óxidos dos metais após 6 horas de reação.



Fonte: O Autor.

Nos canais dos poros, as reações de formação de poliaromáticos são favorecidas. Nessas reações é formado um núcleo de composto aromático e radicais vão sendo transportados até esse núcleo causando um aumento da molécula que permanece fixa, como observado na Figura 25 (a).⁵⁸ O glicerol pode realizar reações intramoleculares formando os produtos de interesse da reação, como a acroleína⁴³ ou se polimerizar em reações intramoleculares formando poliglicóis de diferentes tamanhos de cadeia, como observado na Figura 25 (b)⁶⁰.

Figura 24 – Modelo de desativação por coque para os cristais das zeólitas (a) Al-L e Ga-L e (b) Al-S e Ga-S.

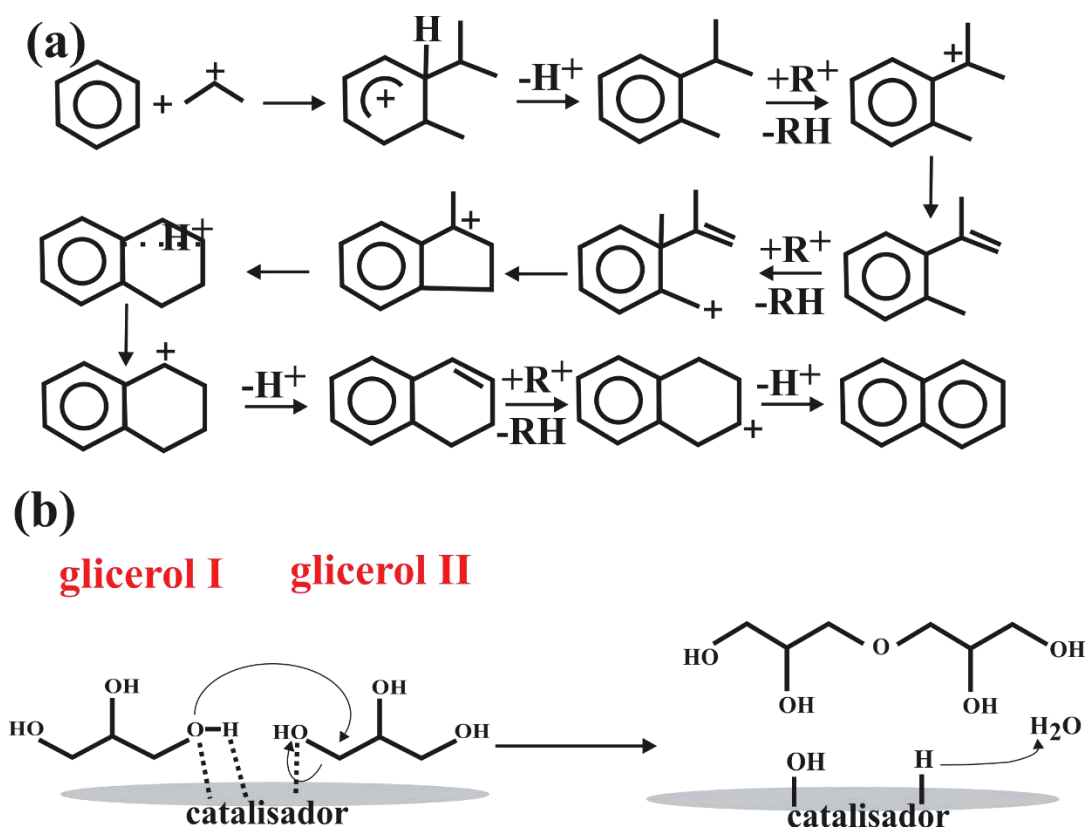


Fonte: O Autor.

A formação destes compostos possui um mecanismo semelhante ao de formação do éter dietílico a partir do e envolve a reação entre duas moléculas adjacentes de etanol em sítios distintos.⁶¹ Em uma primeira etapa uma molécula acroleína deve se adsorver sobre um sítio ácido de Lewis através do átomo de oxigênio de um grupo O-H, e assim o átomo de carbono α se torna levemente positivo. Outra molécula de acroleína se adsorve em um sítio vizinho ao primeiro via uma ligação com o hidrogênio do grupo O-H, aumentando a nucleofilicidade do átomo de oxigênio. Esta segunda molécula então promove um ataque nucleofílico ao carbono α da primeira molécula ocorrendo a formação do poliglicol.

As reações intermoleculares de polimerização do glicerol, resultando em poliglicóis, são favorecidas na superfície dos catalisadores, já que o tamanho elevado desses compostos em relação ao tamanho dos poros do catalisador, não permite que haja uma difusão aceitável dos mesmos nos poros para que as moléculas polimerizadas se liguem a outras e a cadeia polimérica continue a aumentar. Como a área externa dos catalisadores de cristais menores é mais elevada, a formação desses compostos é perceptível nesses materiais, diferentemente dos catalisadores de cristais maiores onde predominantemente o coque formado é composto por poliaromáticos.

Figura 25 – Mecanismos de reação para a formação de (a) poliaromáticos e (b) poliéteres a partir do glicerol. (A letra R faz referência ao radical CH^{3+}).



5. CONCLUSÃO

O trabalho desenvolvido buscou mostrar a influência do controle, nesse caso uma leve diminuição, da força ácida dos sítios dos catalisadores de estrutura MFI através da substituição isomórfica do alumínio pelo gálio e seu efeito na desativação desses materiais durante a desidratação do glicerol, assim como um estudo do coque formado. Durante a síntese do material a cristalinidade não foi prejudicada pela substituição dos íons gálio na estrutura. Através da obtenção dos parâmetros de cela unitária e cálculo do volume da mesma observou-se expansões na cela unitária devido a incorporação do gálio, que possuem íons mais volumosos que os de alumínio. Os cristais formados pelos diferentes métodos de síntese apresentaram tamanhos distintos de aproximadamente 10 e 1,5 μm , e a distribuição de átomos tanto de alumínio, como de gálio se mostraram homogêneas na região superficial dos cristais. As zeólitas contendo gálio em sua estrutura mostraram uma diminuição satisfatória da desativação durante um período de 6 horas de reação quando comparadas as zeólitas com alumínio. Esse comportamento do sistema é concordante com as características isoladas de cada cátion, já que o Ga^{3+} apresenta uma acidez inferior ao cátion Al^{3+} . Mesmo com uma menor quantidade de gálio incorporado a estrutura comparado com as zeólitas de alumínio foi observada que a atividade inicial destes catalisadores não foi prejudicada. O tamanho dos cristais das zeólitas também mostrou importantes diferenças durante as reação, pois ao aumentar o tamanho dos mesmo, o comprimento das cavidades aumenta gerando problemas de difusão e diminuindo a eficiência dos catalisadores de cristais grandes em relação aos de cristais pequenos. As termogravimetrias e os espectros de RMN de ^{13}C no estado sólido permitiram desvendar as diferenças no coque formado nos catalisadores e identificar algumas das famílias de compostos de carbono depositados sobre os catalisadores durante a reação, como os poliaromáticos e poliglicóis. Este estudo mostra o quanto a acidez e o tamanho dos cristais influenciam na atividade e desativação dos catalisadores e as melhorias que podem ser alcançadas ao se fazer um controle preciso dessas propriedades.

Perspectivas de trabalhos futuros

O tema principal da proposta é desenvolvimento de catalisadores lamelares multifuncionais com substituição isomórfica de íons de vanádio na estrutura zeolítica das famílias de zeólitas lamelares MWW e FER. O intuito para a obtenção desses catalisadores multifuncionais é aplicá-los na conversão catalítica em uma só etapa de glicerol a ácido acrílico, precursor de um conjunto de compostos de alto valor agregado na indústria. Estudos apresentam tal sistema em duas etapas, ou seja, primeiramente o glicerol é desidratado a acroleína por catalisadores heterogêneos ácidos e, posteriormente a oxidação da acroleína a ácido acrílico por catalisadores com características oxidantes, ou seja, em sistemas de dois reatores catalíticos. A metodologia de substituição das espécies de vanádio e as condições de reação como temperatura, concentração de O_2 e concentração de H_2O influenciam profundamente na composição/estado de oxidação do vanádio, propriedades que podem refletir diretamente na reação de desidratação oxidativa do glicerol.

Para os catalisadores zeolíticos, além das propriedades ácidas, as propriedades texturais também desempenham um papel importante na catálise. As zeólitas lamelares se apresentam como boa alternativa no sentido de possuírem propriedades texturais que favorecem uma maior acessibilidade dos reagentes aos sítios ácidos combinando propriedades micro e mesoporosas.

REFERÊNCIAS

- 1 GUISET, M.; RIBEIRO, F. R.; VALE, H. Os zeólitos: da síntese às aplicações. In: _____. **Zeólitos: um nanomundo ao serviço da catálise**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004. cap. 1, p. 17-40.
- 2 PAYRA, P.; DUTTA, P. K. Zeolites: a primer. In: AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. **Handbook of zeolite science and technology**. New York: CRC Press, 2003. cap. 1, p. 1-128.
- 3 FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogénea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2007. p. 5-150.
- 4 SZOSTAK, R. Molecular sieves for use in catalysis. In: _____. **Molecular sieves: principles of synthesis and identification**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1989. cap. 1, p. 1-50.
- 5 MARTINS, L.; CARDOSO, D. Catalytic applications of basic micro and mesoporous molecular sieves. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 358-364, 2006.
- 6 MASCARENHAS, A. J. S.; OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. C. Peneiras moleculares, seleccionando as moléculas por seu tamanho. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, n. 2, p. 25-34, 2001.
- 7 BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. Descriptions of crystalline structures of zeolites. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 178-188, 2007.
- 8 BAERLOCHER, C.; MEIER, W. M.; OLSON, D. H. **Atlas of zeolite framework types**. 6th ed. Amsterdam: Elsevier, 2007. p. 212-213.
- 9 LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modifying zeolites for use in catalysis. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 885-892, 2001.
- 10 MOTA, C. J. A. Chemistry and technology for development, applications and needs of Petrobras in gasoline production. **Química Nova**, v. 18, n. 2, p. 202-209, 1995.
- 11 XU, R. et al. Introduction. In: _____. **Chemistry of zeolites and related porous materials: synthesis and structure**. Singapore: John Wiley & Sons, 2007. cap. 1, p. 1-18.
- 12 XU, R. et al. Structural chemistry of microporous materials. In: _____. **Chemistry of zeolites and related porous materials: synthesis and structure**. Singapore: John Wiley & Sons, 2007. cap. 2, p. 19-116.
- 13 CUBILLAS, P.; ANDERSON, M. W. Synthesis mechanism: crystal growth and nucleation. In: CEJKA, J.; CORMA, A.; ZONES, S. (Ed.). **Zeolites and catalysis: synthesis, reactions and applications**. Weinheim: John Wiley & Sons, 2010. v. 1, p. 1-57.
- 14 STROHMAIER, K. G. Synthesis approaches. In: CEJKA, J.; CORMA, A.; ZONES, S. (Ed.). **Zeolites and catalysis: synthesis, reactions and applications**. Weinheim: John Wiley & Sons, 2010. v. 1, p. 58-86.

- 15 DIAZ, I. et al. Surface structure of zeolite (MFI) crystals. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 25, p. 5226-5232, 2004.
- 16 MOBIL OIL CORPORATION (United States of America). R. J. Margauer; G. R. Landolt. **Crystalline zeolite ZSM-5 and method of preparing the same**. US 3702886A, 10 Oct. 1969, 14 Nov. 1972.
- 17 KIM, S. D. et al. Compositional and kinetic study on the rapid crystallization of ZSM-5 in the absence of organic template under stirring. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 72, n. 1/3, p. 185-192, 2004.
- 18 LI, L. L. et al. Isomerization mechanism of xylene catalyzed by H-ZSM-5 molecular sieve. **Acta Physico-Chimica Sinica**, v. 29, n. 4, p. 754-762, 2013.
- 19 LI, Y. J.; ARMOR, J. N. Catalytic decomposition of nitrous-oxide on metal exchanged zeolites. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 1, n. 3, p. L21-L29, 1992.
- 20 DUTTA, P. K.; BRONIC, J. Mechanism of zeolite formation - seed gel interaction. **Zeolites**, v. 14, n. 4, p. 250-255, 1994.
- 21 CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: history and development from the earliest days to the present time. **Chemical Reviews**, v. 103, n. 3, p. 663-701, 2003.
- 22 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.
- 23 ALBERTS, V.; TITUS, J.; BIRKMIRE, R. W. Material and device properties of single-phase Cu(In,Ga)(Se,S)(2) alloys prepared by selenization/sulfurization of metallic alloys. **Thin Solid Films**, v. 451, p. 207-211, 2004.
- 24 GOLDBERG, D. E. et al. Probing the chloroquine resistance locus of Plasmodium falciparum with a novel class of multidentate metal(III) coordination complexes. **Journal of Biological Chemistry**, v. 272, n. 10, p. 6567-6572, 1997.
- 25 FRICKE, R. et al. Incorporation of gallium into zeolites: syntheses, properties and catalytic application. **Chemical Reviews**, v. 100, n. 6, p. 2303-2405, 2000.
- 26 DEROUANE, E. G. et al. Synthesis and characterization of ZSM-5 type zeolites. 1. Physicochemical properties of precursors and intermediates. **Applied Catalysis**, v. 1, n. 3/4, p. 201-224, 1981.
- 27 GIANNETTO, G. et al. Comparison of crystallization rates of Al-MFI-type and Ga-MFI-type zeolites. **Zeolites**, v. 13, n. 7, p. 557-560, 1993.
- 28 KOSSLICK, H.; TUAN, V. A.; FRICKE, R. Ga-ZSM-5 - conditions of synthesis. **Crystal Research and Technology**, v. 26, n. 3, p. K64-K67, 1991.
- 29 LIU, X. S. et al. The galliation of zeolite-beta. **Zeolites**, v. 12, n. 8, p. 936-942, 1992.

- 30 DWYER, J.; KARIM, K. The incorporation of heteroatoms into faujasitic framework by secondary synthesis using aqueous fluoride complexes. **Journal of the Chemical Society. Chemical Communications**, n. 14, p. 905-906, 1991.
- 31 JOLY, J. F. et al. Parameters affecting the dispersion of the gallium phase of gallium H-MFI aromatization catalysts. **Applied Catalysis**, v. 79, n. 2, p. 249-263, 1991.
- 32 KWAK, B. S.; SACHTLER, W. M. H.; HAAG, W. O. Catalytic conversion of propane to aromatics - effects of adding Ga and/or pt to HZSM-5. **Journal of Catalysis**, v. 149, n. 2, p. 465-473, 1994.
- 33 KWAK, B. S.; SACHTLER, W. M. H. Effect of Ga/proton balance in Ga/HZSM-5 catalysts on C-3 conversion to aromatics. **Journal of Catalysis**, v. 145, n. 2, p. 456-463, 1994.
- 34 ZHOU, C.-J. et al. Synthesis of micro-and mesoporous ZSM-5 composites and their catalytic application in glycerol dehydration to acrolein. **Studies in Surface Science and Catalysis**, p. 527-530, 2007.
- 35 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.
- 36 SIMMONS, D. K. et al. Gallosilicate molecular-sieves - the role of framework and nonframework gallium on catalytic cracking activity. **Journal of Catalysis**, v. 106, n. 1, p. 287-291, 1987.
- 37 KLIK, R. et al. Coordination state of gallium in MFI structures prepared by direct synthesis and by postsynthetic modification of borolites. **Zeolites**, v. 19, n. 5/6, p. 343-348, 1997.
- 38 MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. Challenges of catalysis acidity in solids. **Química Nova**, v. 32, n. 2, p. 538-542, 2009.
- 39 DUMITRIU, E. et al. The aldol condensation of lower aldehydes over MFI zeolites with different acidic properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 43, n. 3, p. 341-359, 2001.
- 40 MENTZEL, U. V. et al. Conversion of methanol to hydrocarbons over conventional and mesoporous H-ZSM-5 and H-Ga-MFI: major differences in deactivation behavior. **Applied Catalysis A-General**, v. 417, p. 290-297, 2012.
- 41 KATRYNIOK, B. et al. A long-life catalyst for glycerol dehydration to acrolein. **Green Chemistry**, v. 12, n. 11, p. 1922-1925, 2010.
- 42 MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A. da; GONCALVES, V. L. C. Glycerochemistry: new products and processes from glycerin of biodiesel production. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 639-648, 2009.
- 43 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.
- 44 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.

- 45 GROEN, J. C. et al. Creation of hollow zeolite architectures by controlled desilication of Al-zoned ZSM-5 crystals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 31, p. 10792-10793, 2005.
- 46 SONG, W. et al. Synthesis, characterization, and adsorption properties of nanocrystalline ZSM-5. **Langmuir**, v. 20, n. 19, p. 8301-8306, 2004.
- 47 SUPRUN, W. et al. Catalytic activity of bifunctional transition metal oxide containing phosphated alumina catalysts in the dehydration of glycerol. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 342-43, p. 91-100, 2011.
- 48 AWATE, S. V. et al. Synthesis and characterization of gallosilicate pentasil (MFI) framework zeolites. **Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry**, v. 13, n. 3, p. 207-218, 1992.
- 49 SHANNON, R. D.; PREWITT, C. T. Effective ionic radii in oxides and fluorides. **Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. B25, p. 925-946, 1969.
- 50 SHANNON, R. D.; PREWITT, C. T. Revised values of effective ionic radii. **Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. B26, p. 1046-1048, 1970.
- 51 SHANNON, R. D. Revised effective ionic-radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics Diffraction Theoretical and General Crystallography**, v. 32, n. 5, p. 751-767, 1976.
- 52 BAES, C. F.; MESMER, R. E. **The hydrolysis of cations**. New York: John Wiley & Sons, 1976. p. 112-340.
- 53 CHOUDHARY, V. R. et al. Pulse reaction studies on variations of initial activity selectivity of O-2 and H-2 pretreated Ga-modified ZSM-5 type zeolite catalysts in propane aromatization. **Journal of Catalysis**, v. 158, n. 1, p. 23-33, 1996.
- 54 GOMES, E. L. **Influência do tamanho dos cristalitos da zeólita ZSM-5 com razão Si/Al constante no desproporcionamento do etilbenzeno**. 1991. 199 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1991.
- 55 CHAI, S. H. et al. Sustainable production of acrolein: investigation of solid acid-base catalysts for gas-phase dehydration of glycerol. **Green Chemistry**, v. 9, n. 10, p. 1130-1136, 2007.
- 56 JIA, C. J. et al. Small-sized HZSM-5 zeolite as highly active catalyst for gas phase dehydration of glycerol to acrolein. **Journal of Catalysis**, v. 269, n. 1, p. 71-79, 2010.
- 57 ZNAIGUIA, R. et al. Toward longer life catalysts for dehydration of glycerol to acrolein. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 196, p. 97-103, 2014.

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

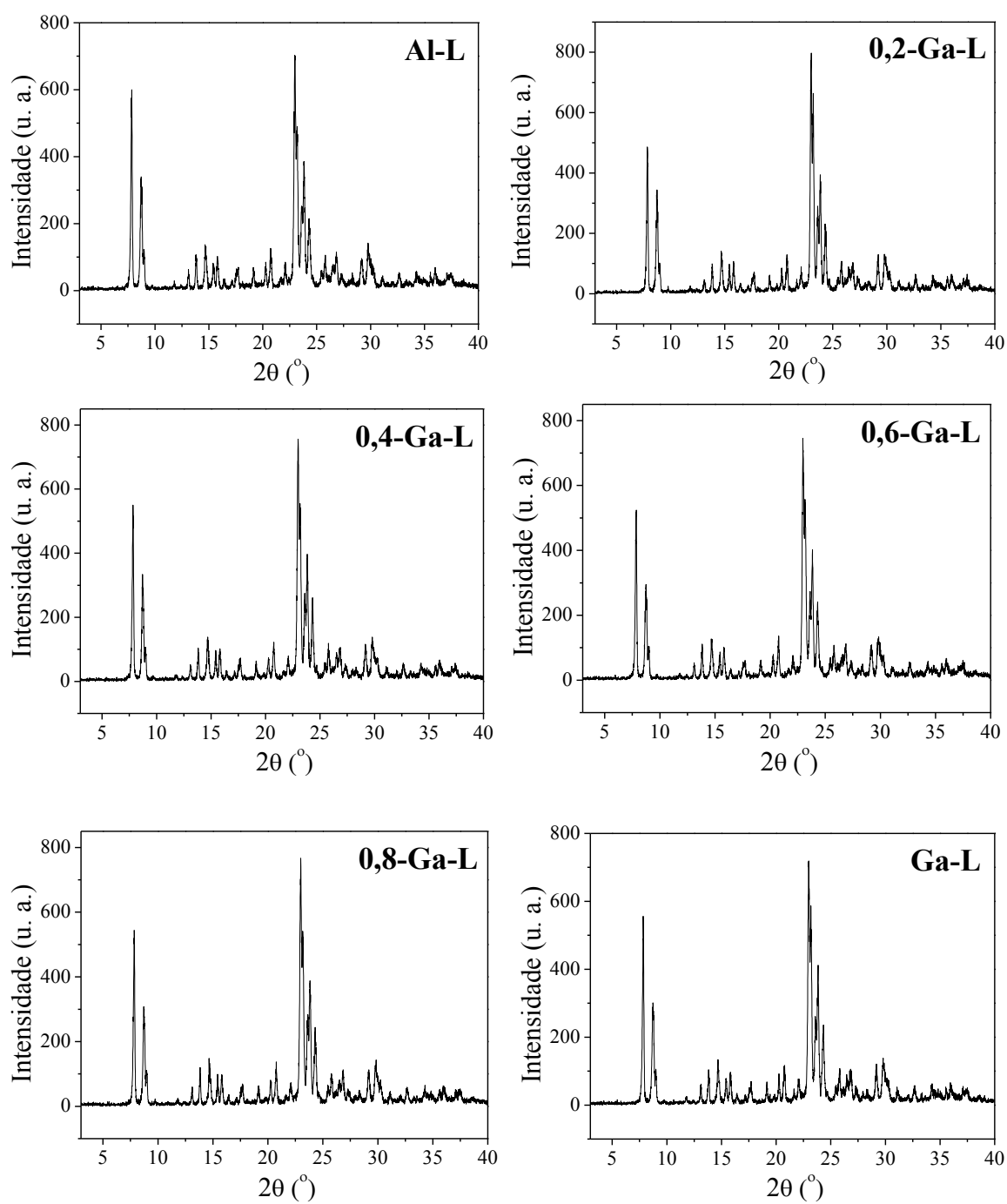
59 BEHERA, B.; GUPTA, P.; RAY, S. S. Structure and composition of hard coke deposited on industrial fluid catalytic cracking catalysts by solid state C-13 nuclear magnetic resonance. **Applied Catalysis A: General**, v. 466, p. 123-130, 2013.

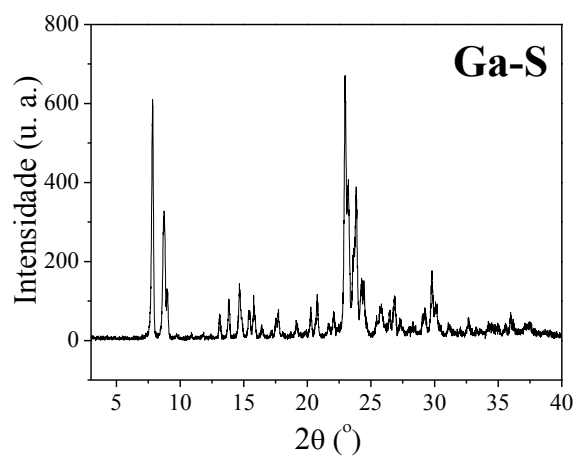
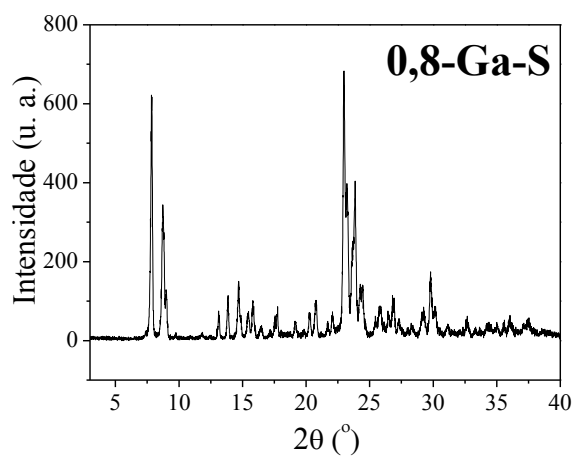
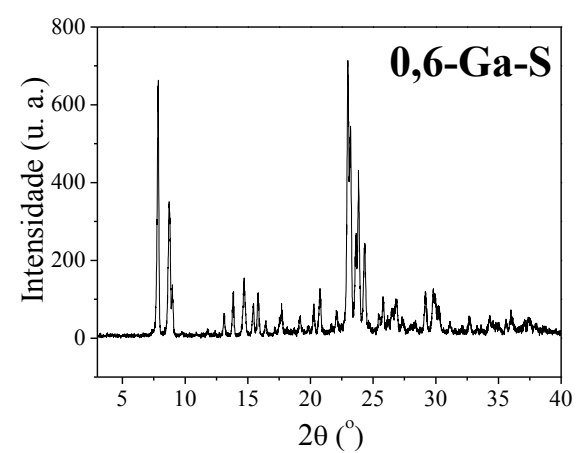
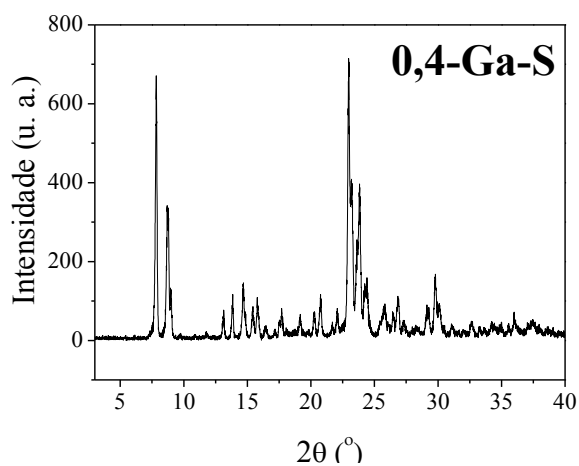
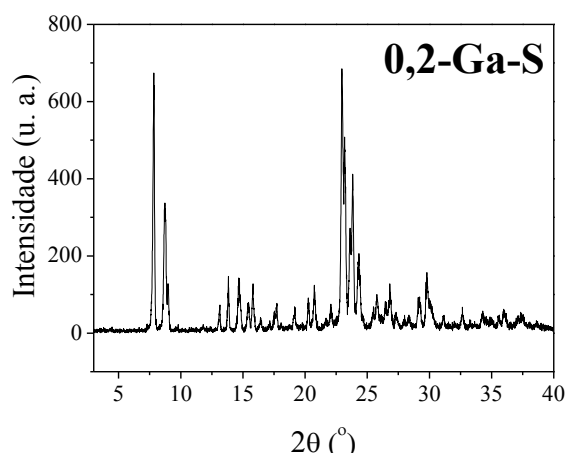
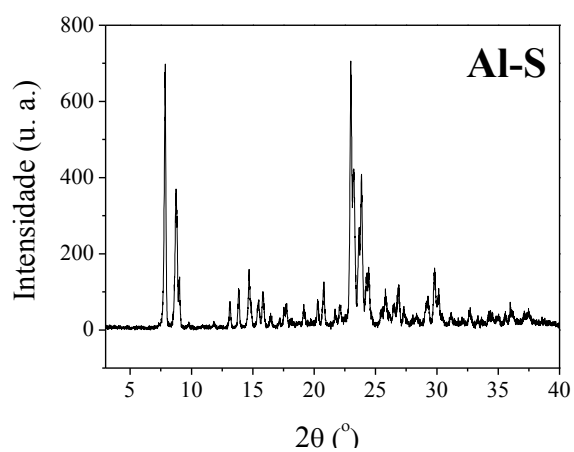
60 DUBÉ, M. A.; SALEHPOUR, S. Applying the principles of green chemistry to polymer production technology. **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 8, n. 1, p. 7-28, 2014.

61 DI COSIMO, J. I. et al. Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al basic oxides. **Journal of Catalysis**, v. 178, n. 2, p. 499-510, 1998.

APÊNDICES

APÊNDICE 1 – Difratogramas de raios X dos catalisadores utilizados no trabalho.





APÊNDICE 2 – Parâmetros de cela e coordenadas atômicas do difratograma usado como padrão de difração durante o refinamento pelo método de Rietveld.

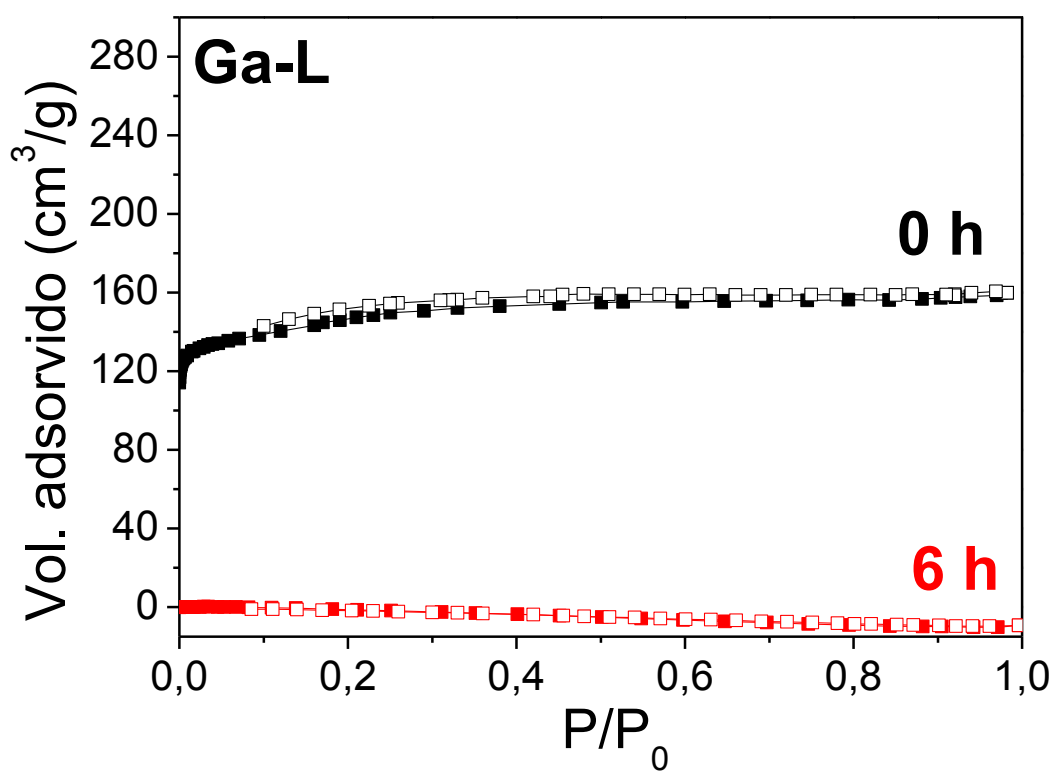
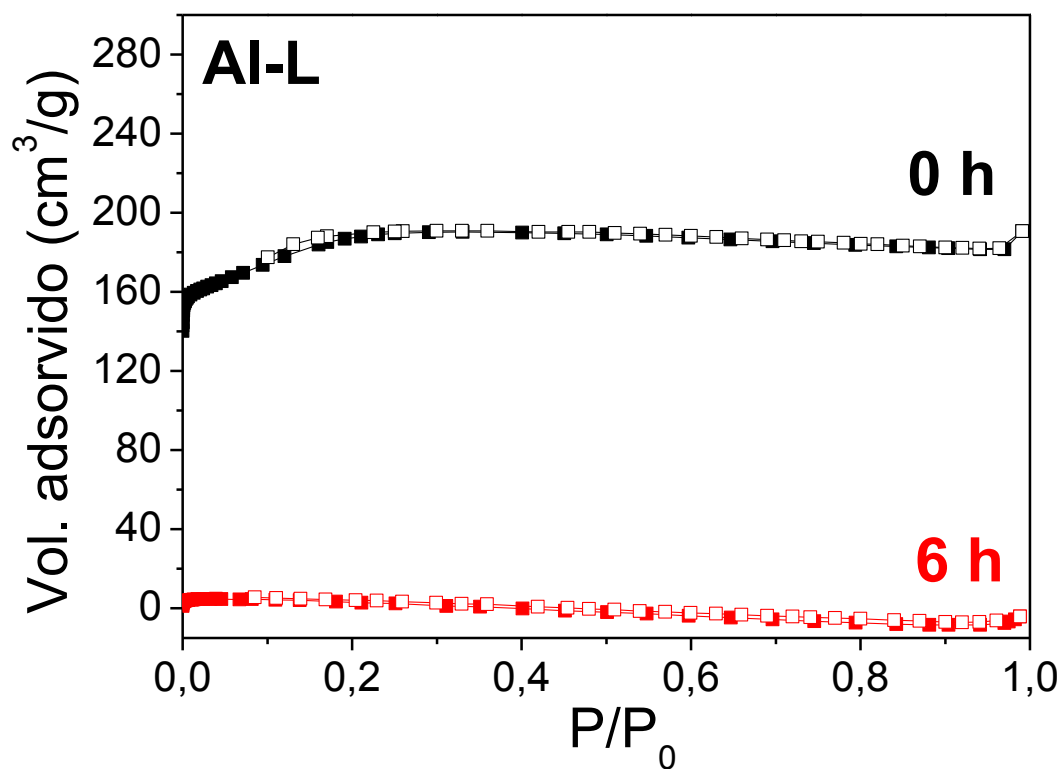
Composição: $[H_{0.32}] [Si_{95.68}Al_{0.32}O_{192}]$
Composição refinada: $[Si_{96}O_{192}]$
Grupo espacial: $P12_1/n1$
Parâmetros de cela: $a = 19.879\text{\AA}$ $b = 20.107\text{\AA}$ $c = 13.369\text{\AA}$
 $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90.67^\circ$ $\gamma = 90^\circ$

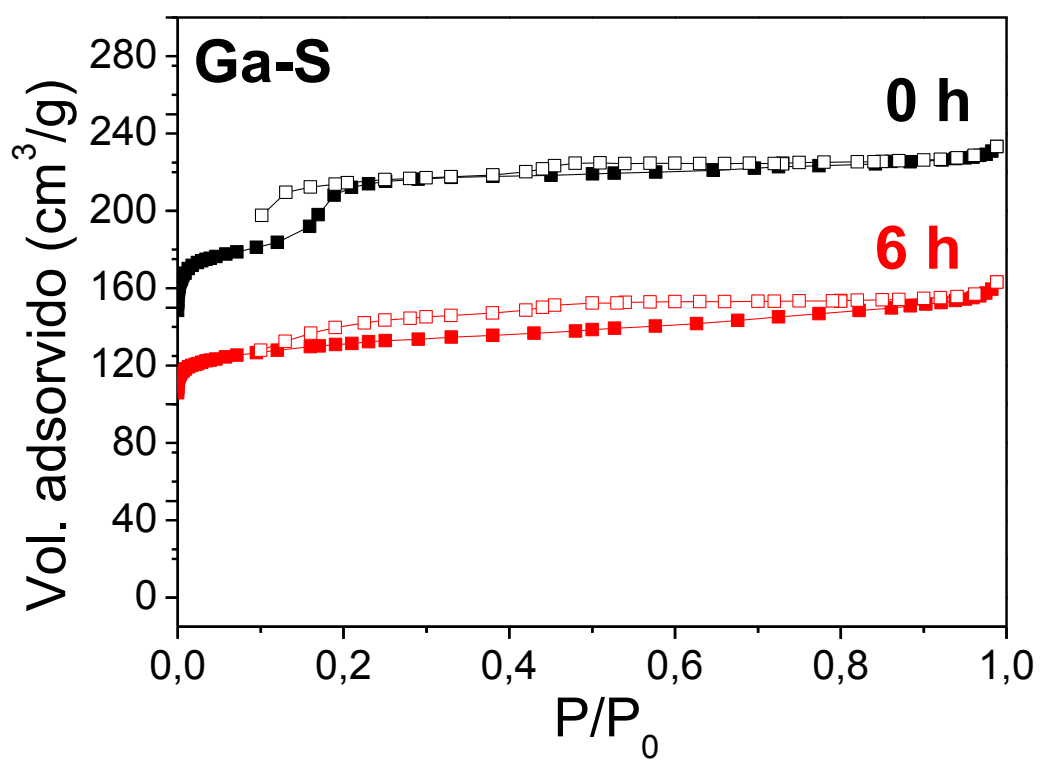
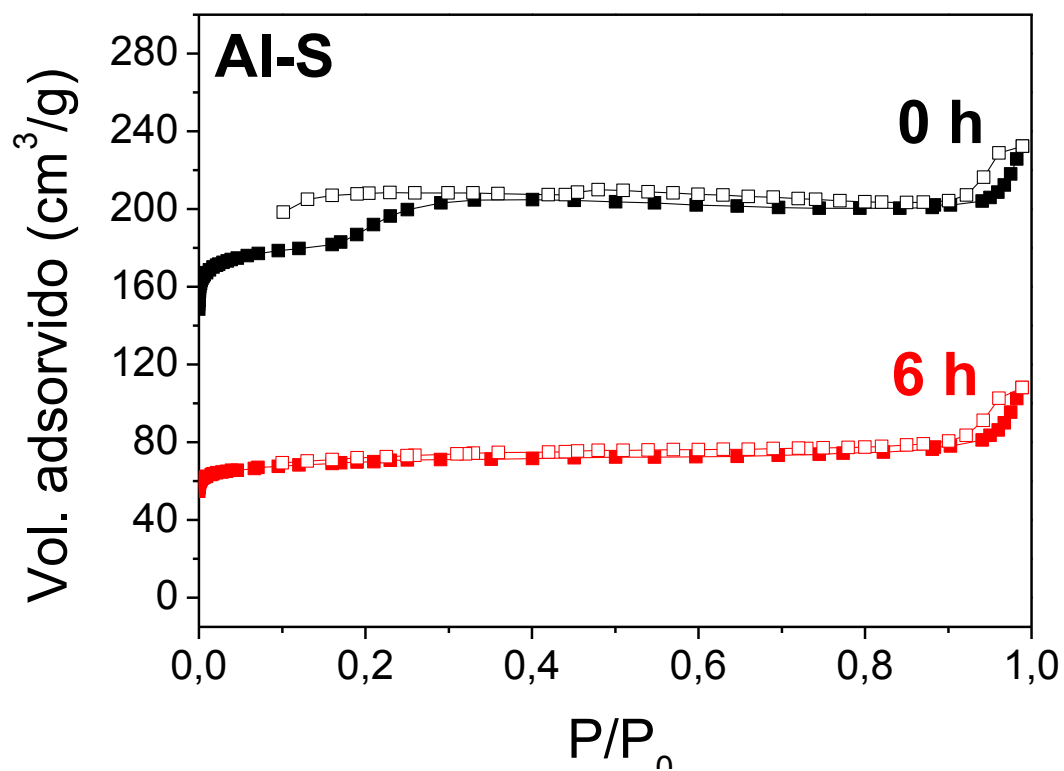
Coordenadas atômicas:

Átomo	Fator de Forma	x	y	z	PP	B(iso)
SI1	Si	0,05546	0,42056	-0,31990	1,0	0,26
SI2	Si	0,03090	0,31368	-0,16358	1,0	0,29
SI3	Si	0,06249	0,27960	0,05346	1,0	0,29
SI4	Si	0,06233	0,12395	0,03674	1,0	0,29
SI5	Si	0,02804	0,07678	-0,15797	1,0	0,26
SI6	Si	0,05585	0,19556	-0,31331	1,0	0,26
SI7	Si	-0,17148	0,42542	-0,31930	1,0	0,29
SI8	Si	-0,12653	0,31225	-0,17388	1,0	0,29
SI9	Si	-0,17590	0,27325	0,03597	1,0	0,26
SI10	Si	-0,17634	0,11895	0,03436	1,0	0,29
SI11	Si	-0,12939	0,07156	-0,17516	1,0	0,29
SI12	Si	-0,16528	0,19079	-0,31408	1,0	0,29
SI13	Si	0,44297	0,42837	-0,33456	1,0	0,26
SI14	Si	0,47305	0,31237	-0,18814	1,0	0,29
SI15	Si	0,43889	0,27704	0,02940	1,0	0,29
SI16	Si	0,43563	0,12155	0,03380	1,0	0,29
SI17	Si	0,47315	0,07096	-0,17844	1,0	0,26
SI18	Si	0,43778	0,18737	-0,31743	1,0	0,29
SI19	Si	0,67204	0,42389	-0,31417	1,0	0,26
SI20	Si	0,63130	0,31278	-0,16836	1,0	0,32
SI21	Si	0,66892	0,27312	0,04608	1,0	0,29
SI22	Si	0,67007	0,11867	0,03868	1,0	0,29
SI23	Si	0,63082	0,07268	-0,17757	1,0	0,32
SI24	Si	0,68070	0,19446	-0,29789	1,0	0,26
O1	O	0,0588	0,3779	-0,2194	1,0	0,79
O2	O	0,0662	0,3106	-0,0564	1,0	0,63
O3	O	0,0472	0,2018	0,0465	1,0	0,92
O4	O	0,0671	0,1032	-0,0784	1,0	0,63
O5	O	0,0443	0,1230	-0,2693	1,0	0,66
O6	O	0,0477	0,2483	-0,2248	1,0	0,89

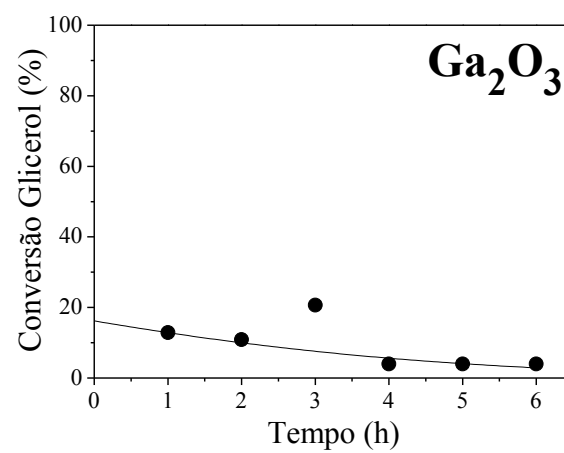
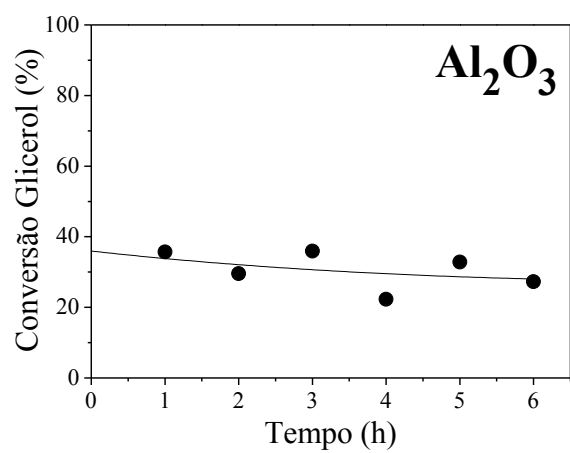
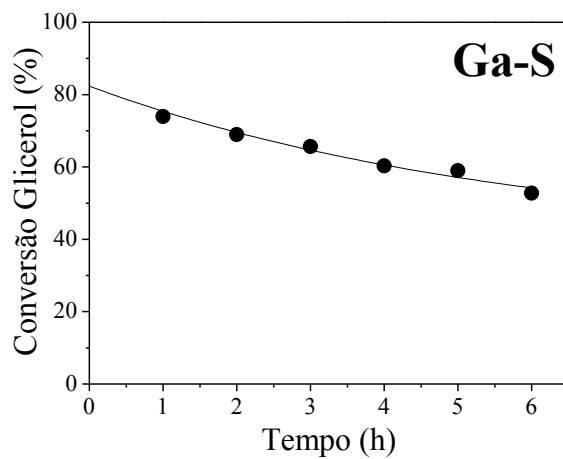
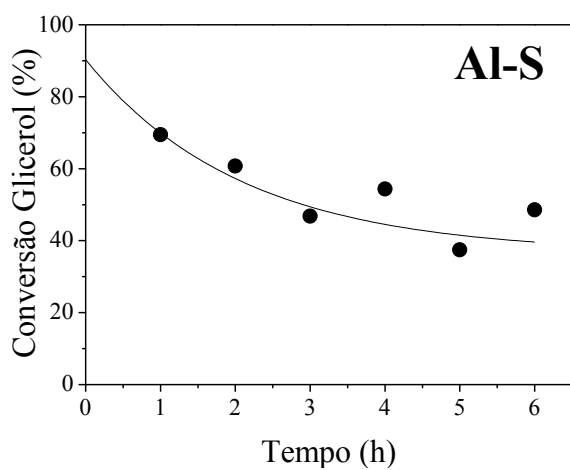
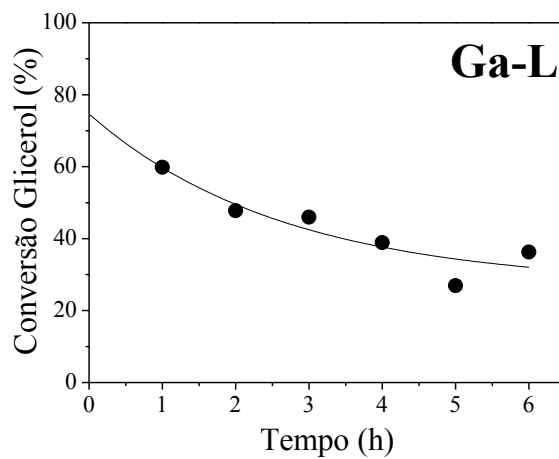
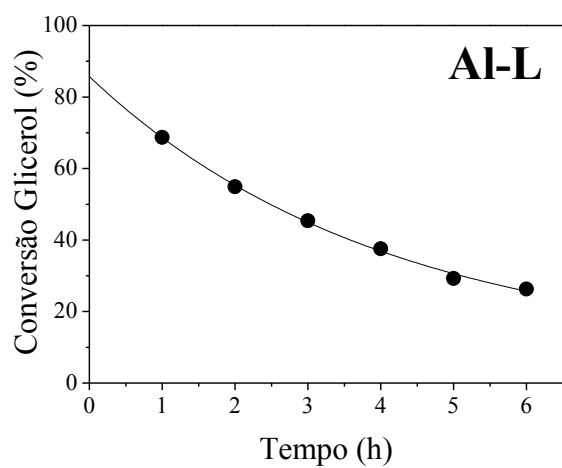
O7	O	-0,1533	0,3769	-0,2289	1,0	0,89
O8	O	-0,1669	0,3050	-0,0725	1,0	0,79
O9	O	-0,1558	0,1960	0,0316	1,0	0,76
O10	O	-0,1689	0,0885	-0,0753	1,0	0,89
O11	O	-0,1511	0,1208	-0,2630	1,0	0,87
O12	O	-0,1376	0,2483	-0,2424	1,0	0,95
O13	O	-0,0485	0,3189	-0,1490	1,0	1,03
O14	O	-0,0509	0,0781	-0,1529	1,0	0,74
O15	O	0,1253	0,4145	-0,3771	1,0	0,82
O16	O	-0,0041	0,3923	-0,3892	1,0	0,87
O17	O	-0,1340	0,4022	-0,4186	1,0	0,71
O18	O	0,1298	0,2003	-0,3583	1,0	0,63
O19	O	0,0026	0,2099	-0,4008	1,0	0,82
O20	O	-0,1275	0,1948	-0,4188	1,0	0,68
O21	O	0,0515	0,0032	-0,2041	1,0	0,58
O22	O	-0,1475	-0,0023	-0,2098	1,0	0,68
O23	O	-0,2501	0,4239	-0,3413	1,0	0,82
O24	O	-0,2435	0,1987	-0,3356	1,0	0,68
O25	O	-0,2525	0,2822	0,0676	1,0	0,61
O26	O	-0,2526	0,1101	0,0697	1,0	0,53
O27	O	0,4503	0,3799	-0,2408	1,0	0,92
O28	O	0,4480	0,3143	-0,0754	1,0	0,68
O29	O	0,4318	0,1991	0,0094	1,0	0,82
O30	O	0,4478	0,0812	-0,0669	1,0	0,84
O31	O	0,4351	0,1206	-0,2527	1,0	0,63
O32	O	0,4401	0,2505	-0,2451	1,0	0,79
O33	O	0,6590	0,3797	-0,2169	1,0	0,74
O34	O	0,6459	0,3148	-0,0508	1,0	0,58
O35	O	0,6513	0,1961	0,0270	1,0	0,68
O36	O	0,6559	0,0822	-0,0653	1,0	0,92
O37	O	0,6678	0,1232	-0,2504	1,0	0,92
O38	O	0,6694	0,2497	-0,2144	1,0	0,84
O39	O	0,5530	0,3054	-0,1913	1,0	1,05
O40	O	0,5519	0,0851	-0,1834	1,0	0,84
O41	O	0,3714	0,4186	-0,3885	1,0	0,89
O42	O	0,5015	0,4154	-0,4135	1,0	0,76
O43	O	0,6320	0,3938	-0,4087	1,0	0,74
O44	O	0,3711	0,1900	-0,3847	1,0	0,66
O45	O	0,5032	0,1862	-0,3863	1,0	0,74
O46	O	0,6326	0,2074	-0,3914	1,0	0,92
O47	O	0,4576	-0,0039	-0,2104	1,0	0,66
O48	O	0,6481	-0,0013	-0,2120	1,0	0,71

APÊNDICE 3 – Fisissorção de nitrogênio dos catalisadores antes e após 6 horas de reação.





APÊNDICE 4 – Conversão de glicerol em função do tempo.



APÊNDICE 5 – Seletividades e balanços de carbono.

Al-L

Tempo	X glicerol (%)	Seletividade Propanal (%)	Seletividade Al.Alílico (%)	Seletividade 3-hidroxiopropanal (%)	Seletividade Acroleína (%)	Balanço Massa (Sai/Entra)
1	68,7	1,0	1,6	4,4	29,5	0,5
2	54,8	1,1	1,8	4,6	29,3	0,6
3	45,3	1,3	2,2	5,3	31,5	0,7
4	37,5	2,1	2,6	5,2	29,5	0,7
5	29,2	3,4	4,7	8,1	47,7	0,8
6	26,2	1,9	2,5	4,0	21,9	0,7

Ga-L

Tempo	X glicerol (%)	Seletividade Propanal (%)	Seletividade Al.Alílico (%)	Seletividade 3-hidroxiopropanal (%)	Seletividade Acroleína (%)	Balanço Massa (Sai/Entra)
1	59,9	0,9	1,5	1,8	15,9	0,5
2	47,8	1,3	2,0	1,6	11,3	0,6
3	46,0	1,2	2,0	2,4	13,8	0,6
4	38,9	1,7	2,3	2,3	12,6	0,7
5	26,9	2,1	3,1	2,9	15,2	0,8
6	36,3	1,6	2,2	1,7	9,0	0,7

Al-S

Tempo	X glicerol (%)	Seletividade Propanal (%)	Seletividade Al.Alílico (%)	Seletividade 3-hidroxiopropanal (%)	Seletividade Acroleína (%)	Balanço Massa (Sai/Entra)
1	69,5	0,9	1,5	2,1	28,1	0,4
2	60,7	1,0	1,6	1,9	10,8	0,5
3	46,8	1,3	2,2	3,2	17,4	0,6
4	54,4	1,4	1,8	3,2	14,7	0,5
5	37,5	2,2	2,7	5,5	24,7	0,7
6	48,5	1,6	2,1	3,2	14,4	0,6

Ga-S

Tempo	X glicerol (%)	Seletividade Propanal (%)	Seletividade Al.Alílico (%)	Seletividade 3-hidroxiopropanal (%)	Seletividade Acroleína (%)	Balanço Massa (Sai/Entra)
1	73,9	1,0	1,6	4,4	16,5	0,5
2	68,9	1,1	1,8	4,6	15,7	0,6
3	65,6	1,3	2,2	5,3	13,6	0,7
4	60,2	2,1	2,6	5,2	14,8	0,7
5	58,9	3,4	4,7	8,1	9,8	0,8
6	52,7	1,9	2,5	4,0	9,8	0,7

APÊNDICE 6 – Planilha de cálculos para obtenção dos dados da reação.

Exemplo para o catalisador Ga-S.

Amostra	Ga-S	
Si/Al	55	
n	1,71	$H^+_n[Ga_nSi_{96-n}O_{192}]-MFI$
g/mol	5766,17	
Massa	0,101	g
Mol sítios/g	2,97E-04	mol/g
Mol sítios	3,00E-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	

Ponto	Massa alicota (g)	Massa Butanol (g)	Tempo (min)	AreaAcetaldeído (3.1 min)	AreaAcroleína (4.9 min)	AreaAlAlílico (6.11 min)	3-Hidroxiopropanal (7.8 min)	AreaButanol (7,92 min)	AreaGlicerol (12.24 min)
1	2,231	0,155	60	3702,9	115641,1	6950,5	20399,9	1111023,4	329435,4
2	2,231	0,155	60	3496,5	123831,7	7425,5	18223,3	1148759,4	237934,4
3	2,231	0,155	60	3018,5	103207,7	6320,2	15265,3	985409,6	151591,6

Area									
Acetaldeído/Butanol	Acetol/Butanol	Acroleína/Butanol	Propanal/Butanol	Alililico/Butanol	Ac. Ac/Butanol	3-hidroxiopropanal/Butanol	Ac. Prop./Butanol	Glicerol/Butanol	outros/Butanol
0,003	0,000	0,104	0,000	0,006	0,000	0,018	0,000	0,297	0,000
0,003	0,000	0,108	0,000	0,006	0,000	0,016	0,000	0,207	0,000
0,003	0,000	0,105	0,000	0,006	0,000	0,015	0,000	0,154	0,000
0,003	0,000	0,087	0,000	0,006	0,000	0,017	0,000	0,235	0,000

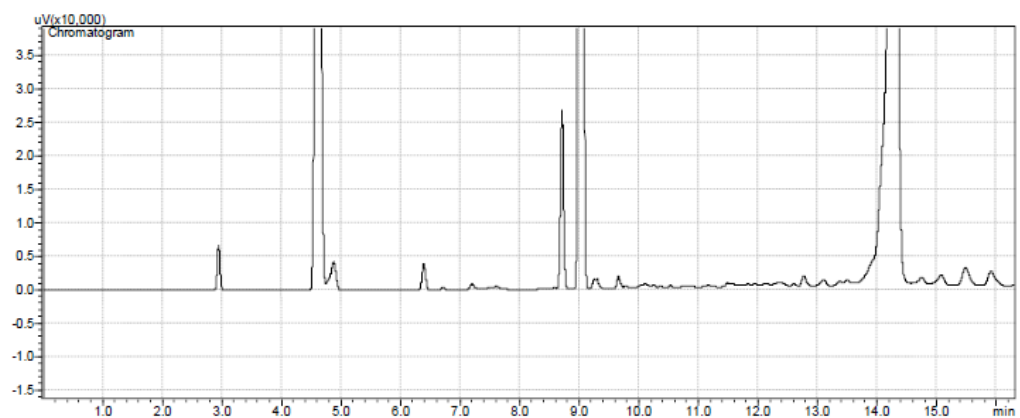
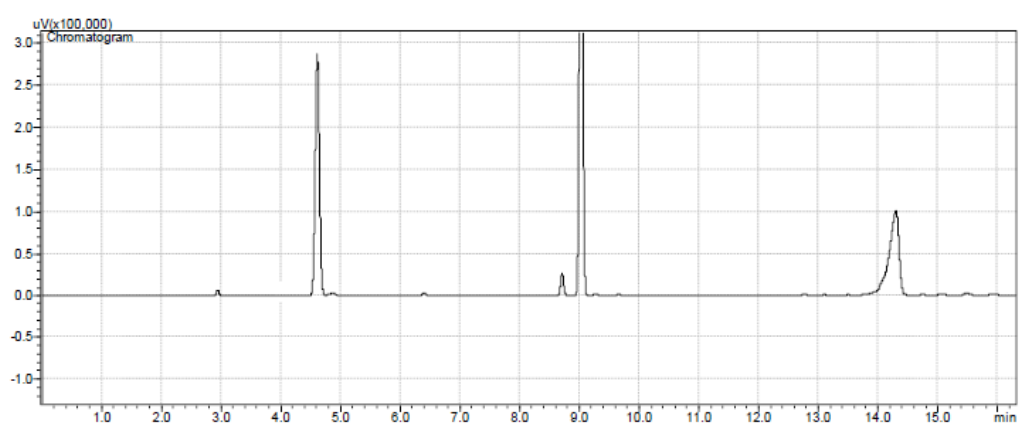
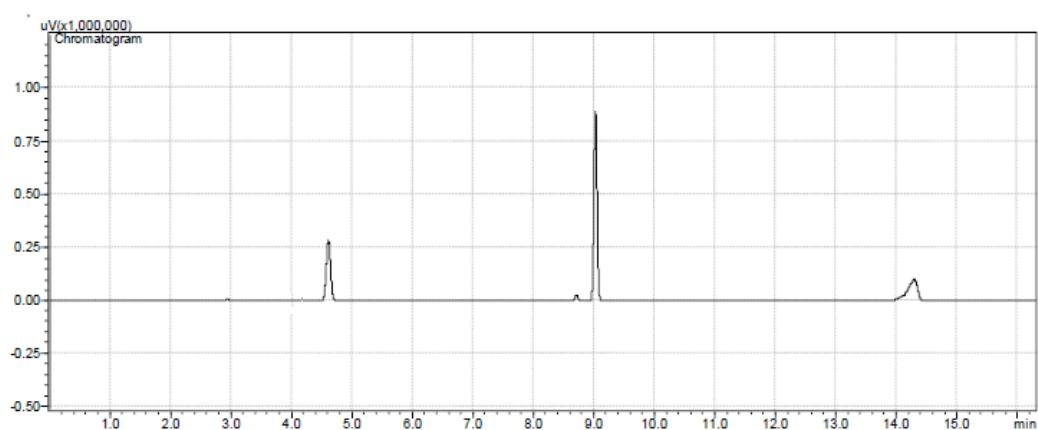
Massa									
Acetaldeído/Butanol	Acetol/Butanol	Acroleína/Butanol	Propanal/Butanol	Alililico/Butanol	3-hidroxiopropanal/Butanol	Ac. Ac./Butanol	Ac. Prop./Butanol	Glicerol/Butanol	outros/Butanol
0,014	0,000	0,154	0,007	0,016	0,028	0,000	0,000	0,767	0,000
0,014	0,000	0,160	0,007	0,016	0,024	0,000	0,000	0,539	0,000
0,014	0,000	0,155	0,007	0,016	0,023	0,000	0,000	0,403	0,000
0,013	0,000	0,129	0,007	0,016	0,026	0,000	0,000	0,610	0,000

Saída (g)									
Acetaldeído (g)	Acetol (g)	Acroleína (g)	Propanal (g)	Alililico (g)	3-hidroxiopropanal	Ac. Ac.	Ac. Pro.	Glicerol (g)	Outros (g)
0,002	0,000	0,024	0,001	0,002	0,004	0,000	0,000	0,119	0,000
0,002	0,000	0,025	0,001	0,002	0,004	0,000	0,000	0,084	0,000
0,002	0,000	0,024	0,001	0,002	0,004	0,000	0,000	0,062	0,000
0,002	0,000	0,020	0,001	0,002	0,004	0,000	0,000	0,095	0,000

Balanço Massa (Sai/Entra)	% Outros (em massa)	Saída (mol)								
		Acetaldeído	Acetol	Acroleína	Propanal	Al.Alílico	3- hidropxipropan al	Ac. Ac.	Ac. Prop.	Glicerol
0,50	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001
0,38	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001
0,31	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001
0,40	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001
0,37	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

X(%)	micromolGlicerolConvertido/s	micromolAcetolformado/s	micromolAcroleínaformado/s	Seletividade (%)								
				Acetaldeído	Acetol	Acroleína	Propanal	Al.Alílico	3-hidroxi	Ac.Ac.	Ac. Prop.	Outros
61,40	0,57	0,00	0,12	2,42	0,00	20,78	0,92	2,02	2,81	0,00	0,00	71,05
72,86	0,68	0,00	0,12	1,96	0,00	18,13	0,78	1,72	2,05	0,00	0,00	75,36
79,70	0,74	0,00	0,12	1,80	0,00	16,11	0,71	1,57	1,83	0,00	0,00	77,99
69,28	0,64	0,00	0,10	1,94	0,00	15,35	0,82	1,79	2,37	0,00	0,00	77,72
73,95	0,69	0,00	0,11	1,90	0,00	16,53	0,77	1,69	2,08	0,00	0,00	77,02
4,83	0,04	0,00	0,00	0,12	0,00	1,43	0,05	0,11	0,16	0,00	0,00	1,86

APÊNDICE 7 – Perfil dos cromatogramas obtidos para a reação.



Tempo (min)	Composto
2,958	Acetaldeído
4,633	Acroleína
4,899	Propanal
6,406	Álcool alílico
8,891	3-hidroxipropanal
9,040	Butanol (padrão interno)
14,300	Glicerol

