



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ZEÓLITAS ZSM-5 PARA A DESIDRATAÇÃO
DO GLICEROL**

THAÍS MARTINS NEVES

RIO GRANDE – RS

2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ZEÓLITAS ZSM-5 PARA A DESIDRATAÇÃO
DO GLICEROL**

THAÍS MARTINS NEVES

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande, como requisito para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Vanessa Bongalhardo Mortola

RIO GRANDE – RS

2017

Ficha catalográfica

N518s Neves, Thaís Martins.

Síntese e caracterização de zeólitas ZSM-5 para a desidratação do glicerol / Thaís Martins Neves. – 2017.

83 p.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande – FURG, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Rio Grande/RS, 2017.

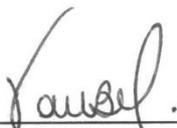
Orientadora: Dr^a. Vanessa Bongalhardo Mortola.

1. Desidratação do glicerol 2. Acroleína 3. ZSM-5 4. Sítios ácidos de Brønsted I. Mortola, Vanessa Bongalhardo II. Título.

CDU 662.6

APROVAÇÃO

Dissertação defendida pela Engenheira Química Thais Martins Neves e aprovada em 8 de março de 2017, pela Comissão Examinadora constituída pelos professores:



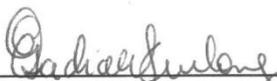
Profa. Dra. Vanessa Bongalhardo Mortola – FURG
(Orientadora)



Profa. Dra. Edilene Deise da Silva – UFSCar



Profa. Dra. Sabrina Madruga Nobre - FURG



Profa. Dra. Eliana Badiale Furlong - FURG



Prof. Dr. Cezar Augusto da Rosa - FURG

Dedico este trabalho àquela que sempre está
do meu lado: minha mãe.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Vera e Ênio por todo apoio, conselhos e palavras de otimismo. Aos meus irmãos Alexander e Alisson pelo incentivo e pelos momentos de descontração.

Ao meu namorado Henrique pelo apoio, companheirismo e por tornar meus dias mais alegres.

A minha orientadora Prof^a. Dr^a. Vanessa B. Mortola pelos ensinamentos, conselhos, pela ajuda na realização deste trabalho e amizade.

Ao Prof. Dr. Cezar A. da Rosa pela montagem da linha de reação e pelas contribuições feitas às etapas finais deste trabalho.

A Prof^a. Dr^a. Eliana B. Furlong pela ajuda na identificação dos produtos de reação.

A Prof^a. Dr^a. Sabrina M. Nobre pelas sugestões feitas ao texto.

A Dr^a. Edilene Deise da Silva pelas contribuições realizadas a este trabalho.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da FURG.

Aos técnicos Luiz e João.

Ao CEME-Sul pelas caracterizações de DRX, MEV e EDS.

Ao Instituto de Física da USP pela realização da técnica de adsorção de N₂.

Ao Laboratório de Catálise da UFSCar pelas medidas de TG/DTG e DRX.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

Nem tudo que se enfrenta pode ser
modificado, mas nada pode ser modificado até
que seja enfrentado.

Albert Einstein

RESUMO

O glicerol é o principal subproduto da produção de biodiesel e pode ser convertido a produtos de alto valor econômico. A produção de acroleína por meio da desidratação catalítica do glicerol consiste em um processo alternativo vantajoso, frente ao método de síntese convencional baseado na oxidação parcial do propileno. Os objetivos do presente trabalho foram a síntese de zeólitas ZSM-5 com diferentes razões Si/Al: 25, 50 e 75 seguindo um método de síntese rápido; e aplicação desses catalisadores na reação de desidratação do glicerol para a produção de acroleína. A formação das zeólitas ZSM-5 foi confirmada por difração de raios-X (DRX) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os materiais sintetizados possuem elevadas áreas superficiais e são micro e mesoporosos, de acordo com os resultados de fisissorção de N₂. Foi observado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) que as partículas dos catalisadores possuem morfologia esférica e se encontram aglomeradas. O mapeamento e análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) confirmaram que as amostras são compostas por Si, Al, O e Na e que os elementos estão distribuídos uniformemente nos materiais. De acordo com os resultados de análise termogravimétrica (TG/DTG), a zeólita com razão Si/Al de 75 é o catalisador com maior hidrofobicidade entre os materiais sintetizados. Os catalisadores foram convertidos para a forma HZSM-5 por meio de troca iônica com NH₄Cl. Para esses materiais a presença de sítios ácidos de Brønsted foi confirmada por FTIR. As zeólitas HZSM-5 foram aplicadas a reação de desidratação do glicerol e a análise dos produtos foi realizada por cromatografia gasosa. Nas duas primeiras horas de reação as zeólitas apresentaram estabilidade e altas conversões de glicerol foram obtidas (acima de 85%). Porém, após 3 horas de reação, os catalisadores desativaram e os valores de conversão, após 6 horas de reação, foram de 17%, 7% e 12% para as razões Si/Al de 25, 50 e 75, respectivamente. A maior atividade da zeólita com razão de 25 foi associada ao menor tamanho de cristalito, maior volume de mesoporos e alto teor de alumínio na composição desse material. Foi observado que a zeólita de razão 75 apresentou um período de estabilidade ao final da reação, o que foi associado a elevada área superficial deste catalisador. De acordo com os resultados obtidos, houve um aumento na formação de acroleína no decorrer das reações catalisadas por HZ25, HZ50 e HZ75. Esses resultados foram relacionados a redução da taxa de formação de coque nos catalisadores ao longo do tempo.

Palavras-chave: Desidratação do glicerol, acroleína, ZSM-5, sítios ácidos de Brønsted

ABSTRACT

The glycerol is the main byproduct of biodiesel production and it can be converted to high value added products. The acrolein production by the glycerol catalytic dehydration is an advantageous alternative process, compared to the conventional synthesis method based on partial oxidation of propylene. The objectives of this work were the synthesis of ZSM-5 zeolites with different Si/Al ratio: 25, 50 and 75 following a fast synthesis method; and the application of these catalysts in the glycerol dehydration for acrolein production. The formation of ZSM-5 zeolites was confirmed by X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The synthesized materials have high surface area and are micro and mesoporous, according to N₂ physisorption results. It was observed by scanning electron microscopy (SEM) that the catalysts particles have spherical morphology and are agglomerated. The mapping and analysis by energy dispersive spectroscopy (EDS) confirmed that the samples are composed of Si, Al, O and Na and that the elements are uniformly distributed in the material. According to thermogravimetric analysis (TG/DTG) results, the zeolite with Si/Al ratio of 75 is the catalyst with the highest hydrophobicity among the synthesized materials. The catalysts were converted to HZSM-5 form by ionic exchange with NH₄Cl. For these materials the presence of Brønsted acid sites was confirmed by FTIR. The HZSM-5 zeolites were applied to glycerol dehydration reaction and the products analysis was performed by gas chromatography. In the first two hours of reaction the zeolites presented stability and high glycerol conversions were obtained (over 85%). However, after 3 hours, the catalysts deactivated and the final conversions, after 6 hours of reaction, were 17%, 7% and 12% for Si/Al ratio equal to 25, 50 and 75, respectively. The highest activity of the zeolite with ratio 25 was associated with the smallest crystallite size, highest mesopore volume and high aluminum content. It was observed that the zeolite with Si/Al 75 presented stability after 4 hours of reaction, which was associated with the highest surface area of this catalyst. According to the results, there was an increase in acrolein production during the reactions catalyzed by HZ25, HZ50 and HZ75. These results were related to the reduction of coke production rate on the catalyst surface over time.

Keywords: Glycerol dehydration, acrolein, ZSM-5, Brønsted acid sites

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Reação de transesterificação.....	5
Figura 2 – Estruturas constituintes das zeólitas (a) estruturas tetraédricas (b) unidades primárias (c) unidades secundárias (d) cadeias.....	10
Figura 3 – Estrutura da zeólita ZSM-5.....	12
Figura 4 – Sítio ácido de Brønsted.....	12
Figura 5 – Representação das etapas de adsorção, dessorção e histerese um fluido em um poro com formato cilíndrico.....	18
Figura 6 – Classificação das isotermas de adsorção de N ₂ pela IUPAC.....	18
Figura 7 – Tipos de histerese.....	20
Figura 8 – Padrão de difração da zeólita ZSM-5.....	21
Figura 9 – Etapas de desidratação do glicerol em sítio de Brønsted.....	24
Figura 10 – Desidratação do glicerol em zeólita H-MFI.....	25
Figura 11 – Desidratação do glicerol em sítio ácido de Lewis.....	26
Figura 12 – Desidratação do glicerol em sítio ácido de Brønsted e Lewis.....	27
Figura 13 – Sistema reacional para a desidratação do glicerol.....	40
Figura 14 – (a) Difratogramas de raios-X das zeólitas NaZ25, NaZ50 e NaZ75 (b) Imagem ampliada na faixa de 7–11°.....	42
Figura 15 – Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ para zeólitas NaZ25, NaZ50 e NaZ75.....	44
Figura 16 – Espectros de infravermelho com transformada de Fourier para as zeólitas (a) NaZ75, (b) NaZ5 e (c) NaZ25.....	46
Figura 17 – Espectros das zeólitas (a) Z75, (b) Z50 e (c) Z25.....	46
Figura 18 – Espectros das zeólitas (a) NaZ25 (b) Z25 (c) HZ25.....	47
Figura 19 – Espectros das zeólitas (a) NaZ50 (b) Z50 e (c) HZ50.....	47
Figura 20 – Espectros das zeólitas (a) NaZ75 (b) Z75 (c) HZ75.....	47
Figura 21 – Micrografias das zeólitas (a) NaZ25, (b) NaZ50, (c) NaZ75, (d) HZ25, (e) HZ50 e (f) HZ75.....	50
Figura 22 – Espectro de energia dispersiva para as zeólitas (a) NaZ25 e (b) HZ25.....	51
Figura 23 – Mapeamentos dos elementos das zeólitas (a) NaZ25, (b) NaZ50, (c) NaZ75, (d) HZ25, (e) HZ50 e (f) HZ75.....	52
Figura 24 – Termogramas das zeólitas (a) NaZ25, (b) NaZ50 e (c) NaZ75.....	54

Figura 25 – Conversão de glicerol na reação de desidratação com as zeólitas (a) HZ25, HZ50 e HZ75; (b) HZ25 e NaZ25.....	55
Figura 26 – Cromatograma obtido para o glicerol e butanol.....	58
Figura 27 – Cromatograma do efluente do reator para a desidratação do glicerol catalisada por HZ25.....	59
Figura 28 – Estimativa do percentual de acroleína formado na reação de desidratação do glicerol.....	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Grupos OH e regiões do espectro infravermelho características.....	22
Tabela 2 – Razões molares de reagentes utilizados na síntese de ZSM-5.....	35
Tabela 3 – Tamanhos de cristalito das zeólitas calculados por difração de raios-X.....	43
Tabela 4 – Propriedades texturais das zeólitas NaZ25, NaZ50 e NaZ75.....	45
Tabela 5 – Tempos de retenção e compostos identificados após a reação de desidratação do glicerol.....	58

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	Método de Brunauer, Emmett e Teller
DRX	Difração de raios-X
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
HZ25	Zeólita HZSM-5 com razão Si/Al igual a 25
HZ50	Zeólita HZSM-5 com razão Si/Al igual a 50
HZ75	Zeólita HZSM-5 com razão Si/Al igual a 75
MEV	Microscopia Eletrônica de varredura
NaZ25	Zeólita NaZSM-5 com razão Si/Al igual a 25
NaZ50	Zeólita NaZSM-5 com razão Si/Al igual a 50
NaZ75	Zeólita NaZSM-5 com razão Si/Al igual a 75
TG/DTG	Análise Termogravimétrica
Z25	Zeólita ZSM-5 com razão Si/Al igual a 25 após troca iônica
Z50	Zeólita ZSM-5 com razão Si/Al igual a 50 após troca iônica
Z75	Zeólita ZSM-5 com razão Si/Al igual a 75 após troca iônica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	4
2.1	OBJETIVOS GERAIS	4
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1	GLICEROL	5
3.2	ACROLEÍNA	8
3.3	ZEÓLITAS	10
3.3.1	SÍNTESE DE ZEÓLITAS	13
3.3.2	Caracterização de catalisadores	17
3.4	REAÇÃO DE DESIDRATAÇÃO DO GLICEROL	23
3.4.1	Efeito dos sítios ácidos na reação de desidratação do glicerol	23
3.4.2	Influência da estrutura de ZSM-5 na reação de desidratação do glicerol	28
3.5	INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE REAÇÃO NA DESIDRATAÇÃO DO GLICEROL	32
3.5.1	Velocidade espacial e concentração de glicerol	32
3.5.2	Quantidade de água na alimentação	33
3.5.3	Temperatura de reação	33
3.5.4	Presença de gás de arraste	34
4	MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1	SÍNTESE DAS ZEÓLITAS	35
4.2	CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS	36
4.2.1	Difração de raios-X (DRX)	36
4.2.2	Fisissorção de N₂	36
4.2.3	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	37
4.2.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)	37
4.2.5	Análise térmica (TG/DTG)	38
4.3	REAÇÃO DE DESIDRATAÇÃO DO GLICEROL	38
4.3.1	Preparação do catalisador	38
4.3.2	Reação de desidratação do glicerol	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1	CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS	41

5.1.1 Difração de raios-X	41
5.1.2 Fisissorção de N₂	43
5.1.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	45
5.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)	48
5.1.5 Análise termogravimétrica (TG/DTG)	53
5.2 REAÇÃO DE DESIDRATAÇÃO DO GLICEROL	55
6 CONCLUSÕES	61
APÊNDICES	64
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos a demanda por fontes alternativas de energia foi intensificada, devido à limitada disponibilidade de matérias primas fósseis para a produção de combustíveis e a geração de gases poluentes no processo de combustão dos mesmos. O biodiesel consiste em um biocombustível produzido a partir de óleos ou gorduras que pode substituir ou ser adicionado ao diesel derivado do petróleo. O uso desse combustível renovável causa menos impactos ao meio ambiente, em consequência da emissão de menores quantidades de hidrocarbonetos, CO e CO₂ em comparação ao diesel fóssil (KUSS *et al.*, 2015).

Na síntese do biodiesel através do processo de transesterificação, os triglicerídeos reagem com um álcool, em meio catalítico ácido ou básico, resultando na formação de ésteres que compõem o biocombustível e de glicerol, o qual consiste em um álcool e é o principal subproduto da reação (KNOTHE; KRAHL; GERPEN, 2010). O glicerol pode ser utilizado, em pequenas quantidades, na síntese de diversos produtos químicos. Porém, a crescente produção de biodiesel resulta na geração de grandes volumes de glicerol, o que favorece a conversão deste a *commodities* químicas e combustíveis (QUISPE *et al.*, 2013).

Diversos processos catalíticos podem ser utilizados para converter o glicerol a outros produtos, como oxidação, desidratação, acetilação, esterificação, reforma, redução, eterificação, amoxidação e acetalização (BAGHERI; JULKAPLI; YEHYE, 2015). Segundo Katryniok *et al.* (2010), uma das rotas mais promissoras para valorização do glicerol é a desidratação catalítica a acroleína, a qual consiste em um importante intermediário utilizado em indústrias químicas e agroquímicas. A acroleína é produzida, convencionalmente, através da oxidação parcial do propileno, o qual, por ser derivado do petróleo, consiste em uma matéria prima não renovável (TALEBIAN-KIAKALAIEH *et al.*, 2014). A substituição desse método de produção convencional depende da descoberta de um catalisador eficiente para o processo de síntese de acroleína a partir do glicerol (LAURIOL-GARBAY *et al.*, 2011).

A maioria dos trabalhos tem-se concentrado na análise da desidratação do glicerol conduzida em fase gasosa, em razão das desvantagens apresentadas pela operação em fase líquida, tais como dificuldade de recuperação de catalisadores, condições supercríticas de reação, necessidade de maior investimento em equipamentos e custos com manutenção (TALEBIAN-KIAKALAIEH *et al.*, 2014). Diversos catalisadores sólidos podem ser aplicados à reação em fase gasosa, como fosfatos metálicos, sulfatos metálicos, óxidos metálicos, heteropoliácidos suportados em óxidos metálicos e zeólitas (DECOLATTI; DALLA COSTA; QUERINI, 2015). Variações na temperatura de reação, concentração de

água na alimentação do reator e velocidade espacial também são fatores estudados na obtenção de acroleína a partir do glicerol (KIM; JUNG; PARK, 2010; CARRIÇO *et al.*, 2013; DALLA COSTA; PERALTA; QUERINI, 2014).

De acordo com Xu *et al.* (2007), a aplicação de zeólitas na indústria tem sido motivada devido à possibilidade de síntese de materiais com tipos e estruturas particulares, e pelo vasto conhecimento de propriedades como estabilidade térmica, acidez, hidrofobicidade ou hidrofobicidade e capacidade de troca iônica. As zeólitas são materiais cristalinos e microporosos compostos por átomos de silício e alumínio, unidos através de íons oxigênio. Estes componentes apresentam-se ligados de maneira organizada, formando poros, classificados em micro, meso ou macroporos (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003). Visando aprimorar as propriedades que favorecem a formação de acroleína a partir do glicerol, procedimentos de dessilicalização, aluminização e impregnação de metais têm sido aplicados em diferentes tipos de zeólitas (POSSATO *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2014; BAGHERI; JULKAPLI; YEHYE, 2015).

A porosidade é uma propriedade que tem influência sobre a reação de desidratação do glicerol, pois em materiais microporosos são relatados problemas de difusão de espécies químicas e deposição de coque, sendo este problema também encontrado em materiais com grande tamanho de poro (POSSATO *et al.*, 2013; DALLA COSTA; PERALTA; QUERINI, 2014). A dessilicalização é um tratamento aplicado em zeólitas com estrutura microporosa a fim de desenvolver mesoporos nessas, no entanto, a eficiência do catalisador pode ser reduzida devido à modificação da acidez do material (DECOLATTI; DALLA COSTA; QUERINI, 2015). A síntese de zeólitas com poros de diferentes estruturas e a comparação do desempenho desses materiais na reação de desidratação do glicerol também é relatada na literatura (ZHANG *et al.*, 2015).

A acidez das zeólitas consiste em uma importante propriedade para aplicação destas em catálise (CHESTER; DEROUANE, 2009). Diversos estudos utilizando zeólitas como catalisador para desidratação do glicerol relatam que os sítios ácidos de Brønsted induzem a formação de acroleína, e que o glicerol é convertido a outros compostos quando interage com sítios ácidos de Lewis (DALLA COSTA; PERALTA; QUERINI, 2014; DECOLATTI; DALLA COSTA; QUERINI, 2015; POSSATO *et al.*, 2013). A densidade e força desses sítios ácidos são afetadas pela quantidade de silício e alumínio presente na estrutura das zeólitas.

Kim, Jung e Park (2010) analisaram o desempenho de zeólitas HZSM-5 com diferentes razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ na reação de desidratação do glicerol. Os autores verificaram

que a quantidade de sítios ácidos de Brønsted aumenta com a redução na razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dos materiais. No entanto, neste trabalho, foi verificado que os sítios ácidos fortes presentes na zeólita constituída por menor razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ interagiram com moléculas de água presentes na alimentação do sistema reacional, o que reduziu a formação de acroleína. Wang *et al.* (2014) relatam que através da aluminização são criados sítios ácidos de Lewis na estrutura da zeólita, os quais igualmente participam da desidratação do glicerol.

A zeólita ZSM-5 é considerada o mais versátil catalisador ácido na forma sólida conhecido, sendo utilizada em diversos processos químicos. Partindo da razão mínima de Si/Al de 10, a zeólita ZSM-5 pode ser sintetizada com quaisquer outras quantidades de Si e Al, o que tem influência sobre a acidez do material. Essa zeólita possui estrutura microporosa composta por um sistema de poros reto e outro com forma sinusoidal (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003). Em zeólitas, a presença de mesoporos minimiza as limitações de transferência de massa das espécies químicas que se difundem na estrutura do material (CHOU *et al.*, 2006) e afeta as propriedades de troca iônica do mesmo (CHICA, 2013).

Poucos autores relatam a síntese de ZSM-5 para a reação de desidratação do glicerol, em diversos trabalhos essa zeólita é aplicada a reação na forma comercial (KIM; JUNG; PARK, 2010; DECOLATTI; DALLA COSTA; QUERINI, 2015; GU *et al.*, 2012). Wang *et al.* (2014) relatam a síntese de ZSM-5 com razão Si/Al de 17 para a obtenção de acroleína a partir do glicerol. No procedimento apresentado pelos autores a etapa de cristalização ocorre em um tempo de 40 horas. A formação de zeólitas ZSM-5 com razões Si/Al entre 17 e 27 em um período de cristalização de 24 horas é relatada na literatura (MORTOLA *et al.*, 2010). A partir desse método de síntese rápido, zeólitas ZSM-5 cristalinas e com elevado teor de alumínio podem ser obtidas.

Desta maneira, a desidratação do glicerol a acroleína em fase gasosa mostra-se como um processo vantajoso, do ponto de vista de valorização de um subproduto. No entanto, o desenvolvimento de catalisadores que sejam apropriados para esta reação se faz necessário. A aplicação de zeólitas ZSM-5, sintetizadas por meio de um método de síntese rápido com diferentes razões Si/Al apresenta-se como uma alternativa importante a ser explorada.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Este trabalho tem como objetivos a síntese e caracterização de zeólitas do tipo ZSM-5 com diferentes razões Si/Al, seguindo um método de síntese rápido, e a aplicação desses catalisadores na reação de desidratação do glicerol, visando à obtenção de acroleína.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir os objetivos gerais, foram realizadas as seguintes etapas:

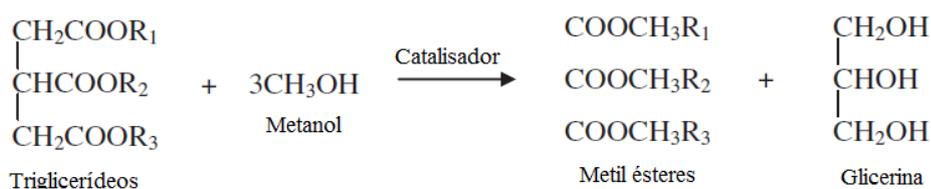
- Síntese de zeólitas NaZSM-5 com razões Si/Al iguais a 25, 50 e 75;
- Caracterização dos catalisadores sintetizados;
- Obtenção de zeólitas na forma HZSM-5 por meio de troca iônica com NH_4Cl ;
- Realização de técnicas necessárias à caracterização das zeólitas HZSM-5;
- Aplicação das zeólitas HZSM-5 na reação de desidratação do glicerol;
- Análise dos resultados obtidos, visando um maior entendimento a respeito da influência das diferentes razões Si/Al estudadas na produção de acroleína a partir da desidratação do glicerol.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 GLICEROL

O glicerol é um álcool, também chamado de glicerina e oficialmente denominado propano-1,2,3-triol, obtido em reações de transesterificação, saponificação ou hidrólise de triglicerídeos. Nos últimos anos, esse composto tem sido gerado em grandes quantidades na produção de biodiesel, a qual ocorre pela transesterificação de óleos ou gorduras. Neste processo, os triglicerídeos reagem com metanol ou etanol, na presença de um catalisador ácido ou básico. Assim, formam-se ésteres, os quais constituem o biodiesel, e glicerol como subproduto, conforme representado na Figura 1 (TAN; ABDUL AZIZ; AROUA, 2013).

Figura 1 – Reação de transesterificação.



Fonte: Adaptado de TAN; ABDUL AZIZ; AROUA (2013).

A utilização desse combustível alternativo não contribui para o aquecimento global, pois o CO₂ originado no processo de combustão é absorvido pelas plantas, as quais são a base para a formação das matérias-primas utilizadas na síntese do biodiesel (TYSON; McCORMICK, 2006). No Brasil, a existência da norma que estabelece um percentual mínimo de adição de biodiesel ao diesel convencional, possibilita a redução da importação deste combustível fóssil. Devido a isso e aos benefícios ambientais propiciados pelo uso do biodiesel, estima-se que no ano de 2050 sejam produzidos 9 bilhões de litros desse biocombustível no país (DEMANDA DE ENERGIA 2050).

Da quantidade de biodiesel produzida, 10% em massa consistem em glicerol bruto, contendo água, sais orgânicos e inorgânicos, sabão, álcool e traços de glicerídeos. Para esse subproduto refinado, existem mais de duas mil aplicações industriais incluindo a síntese de produtos de higiene pessoal, fármacos, alimentos e bebidas. No entanto, esses usos tradicionais empregam pequenas quantidades de glicerol e a formação de uma quantidade excedente desse subproduto, resultante da crescente produção de biodiesel, leva a

desvalorização do mesmo, além de gerar problemas em relação à disposição final do glicerol não utilizado (TAN; ABDUL AZIZ; AROUA, 2013). Segundo Rodrigues *et al.* (2015) a transformação do glicerol a outros produtos de valor agregado é uma forma de melhorar a rentabilidade da produção de biodiesel. A seguir, são exemplificados os principais processos catalíticos de conversão do glicerol.

O glicerol pode ser oxidado, formando produtos com estrutura formada por um, dois ou três átomos de carbono, sendo os mecanismos das reações altamente complexos. Diversos estudos relatam que os principais compostos formados na oxidação do glicerol são ácido glicérico, ácido tartrônico, ácido glicólico e ácido oxálico (XU *et al.*, 2015). O primeiro composto consiste em um intermediário para outros produtos de oxidação, enquanto os três últimos podem ser aplicados, respectivamente, em absorvedores de oxigênio, produtos dermatológicos e como fixador em processos de tingimento (BAGHERI; JULKAPLI; YEHYE, 2015).

A eterificação do glicerol pode ocorrer na presença de diferentes solventes orgânicos ou na ausência destes (AYOUB; KHAYOON; ABDULLAH, 2012). No primeiro caso, o uso de isobutileno com solvente resulta na formação de mono, di e tri-terc-butil éter de glicerol, sendo que os dois últimos, quando adicionados na formulação de combustíveis, auxiliam a reduzir emissões de material particulado, hidrocarbonetos e monóxido de carbono (RAHMAT; ABDULLAH; MOHAMED, 2010). A eterificação catalítica na ausência de solvente pode resultar em digliceróis, os quais são derivados da condensação de duas moléculas de glicerol, bem como na formação de tri, tetra ou outros poligliceróis. Estes produtos podem ser utilizados em cosméticos, aditivos para alimentos ou lubrificantes (GARCÍA-SANCHO *et al.*, 2011).

A redução do glicerol pode ocorrer através da reação de hidrogenólise, onde esse composto é quebrado em moléculas menores que reagem com hidrogênio. Neste tipo de conversão do glicerol podem ser formados produtos com importantes aplicações industriais como 1,2-propanodiol, empregado como monômetro para resinas poliéster, 1,3-propanodiol, o qual participa da síntese do versátil polímero polipropileno tereftalato, e etileno glicol, utilizado como agente anticongelante e na síntese de polietileno tereftalato (NAKAGAWA; TOMISHIGE, 2011).

Na acetalização do glicerol, este reage com compostos orgânicos que apresentam a função carbonila, como acetona, benzaldeído, furfural, formaldeído, acetaldeído ou butanal. Os produtos formados consistem em acetais isoméricos cíclicos, contendo anéis de cinco e

seis membros, que podem ser utilizados como intermediários de produtos de química fina ou como aditivos para combustíveis (MALLESHAM; RAO; REDDY, 2015).

A esterificação do glicerol consiste na reação deste composto com ácidos carboxílicos como os ácidos acético, oleico, láurico, propiônico, butanóico e levulínico. Os produtos deste tipo de reação consistem em mono, di e triglicerídeos, para os quais a seletividade é dependente do tipo de ácido utilizado e catalisador (MALLESHAM; RAO; REDDY, 2015). A reação do glicerol com ácido acético ou anidrido acético, denominada acetilação, forma mono, di e triacetil glicerídeos. Estes produtos consistem em ésteres que podem ser utilizados, respectivamente, na produção de explosivos, como agente plastificante e como aditivo de combustíveis (OKOYE; HAMEED, 2016).

O glicerol também pode ser convertido a hidrogênio, o qual pode ser aplicado como fonte de energia para veículos e indústrias, em processos de craqueamento de refinarias petroquímicas, na hidrogenação de alimentos e na síntese de diversos produtos químicos como metanol e amônia. Grande parte da produção de hidrogênio é baseada em processos que utilizam matérias primas fósseis, sendo o principal desses a reforma a vapor do metano. Devido a maior disponibilidade de glicerol nos últimos anos, diversas possibilidades de conversão deste composto a hidrogênio são relatadas na literatura, como reforma a vapor, oxidação parcial, reforma autotérmica, reforma na fase aquosa e reforma em água em condições supercríticas (SCHWENGBER *et al.*, 2016).

A amoxidação, direta ou indireta, do glicerol consiste em uma opção para sintetizar a acrilonitrila. No primeiro processo todos os reagentes são alimentados a um mesmo reator, enquanto no segundo são realizadas duas etapas, onde, primeiramente, forma-se um intermediário que, em um segundo reator, é convertido a acrilonitrila. Essa rota a partir do glicerol consiste em uma alternativa ao processo comercial, baseado na conversão do propileno. A acrilonitrila é um importante composto utilizado na produção de fibras acrílicas, resinas, adiponitrila e acrilamina (LIEBIG *et al.*, 2013).

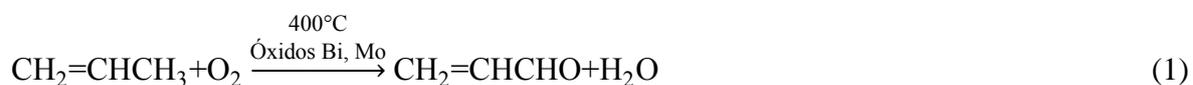
Através da desidratação catalítica do glicerol é possível produzir acroleína. Esse processo mostra-se como uma opção ao método convencional de produção de acroleína baseado na oxidação do propileno, o qual consiste em uma matéria prima fóssil e sujeita a contínuo aumento de preço (BANU *et al.*, 2015). A acroleína pode ser utilizada como biocida, monômero para polimerização comercial e também participar da síntese de metionina, ácido acrílico, 1,3-propanodiol, glutaraldeído, piridinas, aromas e fragrâncias. A metionina consiste em um aminoácido e é utilizada como suplemento alimentar para animais, enquanto o propanodiol é aplicado em adesivos, poliésteres e solventes (ARNTZ *et al.*, 2012). O ácido

acrílico é empregado na síntese de polímeros superabsorventes, tintas e adesivos. A produção mundial deste importante intermediário químico é estimada em 4,5 milhões de toneladas ao ano (WALDRON, 2014).

3.2 ACROLEÍNA

Ao longo dos anos, diferentes rotas químicas foram analisadas para a produção de acroleína, baseadas em matérias primas como formaldeído, acetaldeído, propileno, propano, etanol, álcool alílico e éter alílico. No contexto histórico, a oxidação do propileno foi o segundo método avaliado para a síntese da acroleína e constitui, atualmente, o principal processo de produção deste importante aldeído. As demais rotas químicas não foram desenvolvidas devido a desvantagens como conversões incompletas, baixa disponibilidade de matérias primas, alta demanda de energia, baixa seletividade e dificuldade de desenvolvimento de processos em escala industrial (TALEBIAN-KIAKALAIEH *et al.*, 2014).

Inicialmente, óxido de cobre suportado em carvão de silício foi o catalisador utilizado na oxidação parcial do propileno. O desenvolvimento de novos catalisadores baseados em óxidos metálicos resultou no aumento da conversão de propileno e seletividade para acroleína. Os óxidos mistos de bismuto e molibdênio são amplamente aplicados na nesse processo, o qual ocorre a temperaturas de 400 °C, pressão atmosférica e com a adição de uma corrente de ar ou oxigênio ao reator. Além da formação de acroleína, Reação 1, ácido acrílico, acetaldeído, ácido acético e dióxido de carbono podem ser identificados como subprodutos da reação (MATAR; MIRBACH; TAYIM, 1989).



Outra possibilidade para a obtenção de acroleína, conhecida desde 1933, consiste na desidratação do glicerol, no entanto, o elevado custo desta matéria prima no passado inviabilizou sua aplicação em tal processo (TALEBIAN-KIAKALAIEH *et al.*, 2014). Atualmente, com a redução de preço do glicerol, ocasionada pela crescente produção de biodiesel, o uso deste para a síntese de acroleína tem constituído o objetivo de diversos estudos. A reação de desidratação do glicerol a acroleína (2) é realizada na faixa de

temperatura entre 250 e 340 °C na presença de catalisadores ácidos (PAGLIARO; ROSSI, 2008).



Esta reação pode ocorrer na fase líquida em condições de catálise homogênea ou heterogênea. Para o primeiro caso, a combinação de condições supercríticas de temperatura e pressão com catalisadores ácidos, como H_2SO_4 , gera um meio reacional corrosivo, implicando em custos com equipamentos e manutenção. No caso de catálise heterogênea, diversos catalisadores têm sido estudados, como, por exemplo, ZnSO_4 , KHSO_4 , MgSO_4 , $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, CuPO_4 , FePO_4 , TiO_2 , WO_3/TiO_2 , ácido fosfotúngstico, ácido silicotúngstico, ácido fosfomolibdico e zeólitas (TALEBIAN-KIAKALAEH *et al.*, 2014). Para a reação de desidratação de glicerol a acroleína na fase gasosa, fosfatos metálicos, sulfatos metálicos, óxidos metálicos, heteropoliácidos suportados em óxidos metálicos e zeólitas consistem em materiais que podem ser utilizados como catalisadores (DECOLATTI; DALLA COSTA; QUERINI, 2015).

A reação de desidratação do glicerol a acroleína conduzida em fase líquida mostra-se menos favorável em comparação com a fase gasosa. Segundo Estevez *et al.* (2015), para um mesmo catalisador, o rendimento de acroleína na fase gasosa é maior do que na fase líquida. Além disso, para a reação na fase gasosa, os valores de conversão de glicerol e seletividade para acroleína são diretamente influenciados pela modificação de temperatura, pressão, vazão de alimentação e massa de catalisador (POSSATO *et al.*, 2013). É relatado na literatura que na reação de desidratação do glicerol, além de acroleína, podem ser formados outros compostos como acetaldeído, propanal, acetol (DECOLATTI; DALLA COSTA; QUERINI, 2015), propenol, ácido acrílico (GU *et al.*, 2012), álcool alílico (JIA *et al.*, 2010), ácido propiônico, acetona e metanol (KIM; JUNG; PARK, 2010).

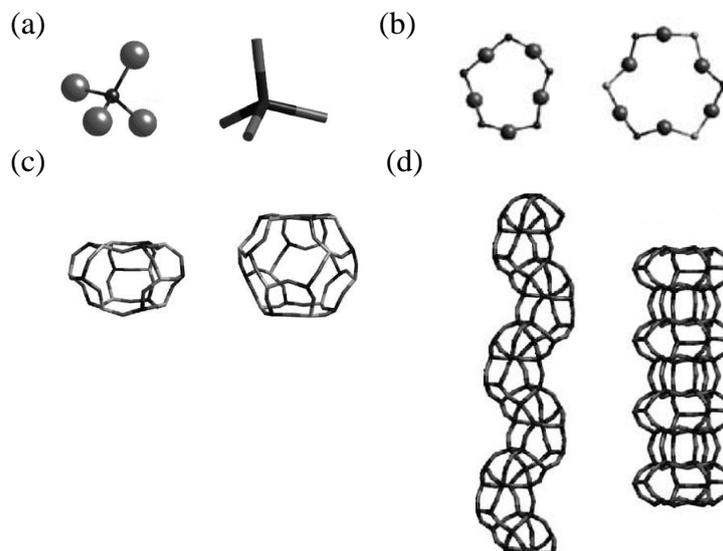
Para minimizar a produção de subprodutos decorrentes da desidratação do glicerol e obter elevado rendimento para a acroleína, é necessário a utilização de catalisadores ácidos (KATRYNIOK *et al.*, 2010). Diversos tipos de catalisadores podem ser utilizados na reação de desidratação do glicerol em fase gasosa. De acordo com Bagheri, Julkapli e Yehye (2015), a utilização de zeólitas possibilita a completa conversão de glicerol e seletividade para acroleína acima de 70%. A acidez das zeólitas pode ser alterada pela variação na razão

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, adição de metais nesses materiais ou por meio da modificação da superfície dos mesmos por procedimentos de troca iônica (KATRYNIOK *et al.*, 2010)

3.3 ZEÓLITAS

Zeólitas são materiais cristalinos e microporosos constituídos por tetraedros denotados como TO_4 , onde T representa, geralmente, um átomo de silício ou alumínio. A ligação entre os tetraedros SiO_4^{4-} e AlO_4^{5-} forma uma estrutura carregada negativamente, devido a diferença de valência entre silício e alumínio. Essa carga negativa é balanceada por um cátion, o que garante a eletroneutralidade do material (DEKA, 1998). A união dos arranjos tetraédricos (Figura 2a) forma anéis, definidos como unidades primárias (Figura 2b), os quais conectados entre si originam poliedros de diferentes formas e geometrias, denominados como unidades secundárias (Figura 2c). A ligação entre estas últimas unidades forma cadeias (Figura 2d) que constituem a estrutura porosa das zeólitas (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003).

Figura 2 – Estruturas constituintes das zeólitas (a) estruturas tetraédricas (b) unidades primárias (c) unidades secundárias (d) cadeias.



Fonte: Adaptado de AUERBACH; CARRADO; DUTTA (2003).

A composição química de zeólitas formadas apenas por unidades SiO_4 e AlO_4 pode ser representada pela Equação 1:



Onde x indica o número de cátions M^{n+} que são necessários para balancear a carga negativa da estrutura e w é o número de moléculas de água presentes nos canais do material (BUCKLEY, 2007). O número de tetraedros por célula unitária cristalográfica é dado por (x+y) (WEITKAMP, 2000). Os cátions são provenientes de soluções alcalinas utilizadas no processo de síntese das zeólitas (XU *et al.*, 2007).

A quantidade de Si e Al utilizada na síntese das zeólitas (razão Si/Al) afeta diversas propriedades desses materiais como estabilidade térmica, afinidade por água, concentração de cátions, acidez e capacidade de troca iônica e de adsorção. Inicialmente, materiais com baixas razões Si/Al foram sintetizados através do processo de cristalização hidrotérmica de aluminossilicatos em soluções alcalinas, onde os cátions alcalinos exerciam a função de agentes direcionadores da estrutura das zeólitas. Materiais com razões Si/Al elevadas foram sintetizados por meio da adição de espécies orgânicas aos géis de silicato e aluminossilicato, as quais consistem em agentes direcionadores (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003).

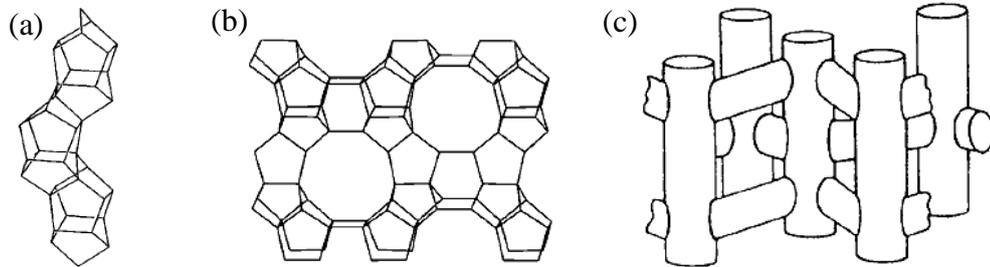
As primeiras zeólitas sintetizadas foram os materiais denominados A e X, que são constituídas de baixa razão Si/Al, apresentam grande quantidade de cátions em sua estrutura e são bons agentes de troca iônica. Para razões Si/Al intermediárias, como apresentado pela zeólita Y, maior estabilidade ácida e térmica é observada, enquanto os materiais com altas razões Si/Al, como a zeólita ZSM-5, apresentam acidez adequada para catalisar reações com hidrocarbonetos (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003).

A zeólita ZSM-5 é considerada o mais versátil catalisador ácido na forma sólida conhecido, sendo aplicada em mais de 50 processos químicos. Partindo da razão mínima de Si/Al de 10, a zeólita ZSM-5 pode ser sintetizada com quaisquer outras quantidades de Si e Al, o que tem influência sobre o tipo e distribuição dos sítios ácidos no material. Além disso, elementos como B, Ga, Fe, Ti, Co, entre outros, podem ser inseridos na estrutura destes materiais (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003).

Essa zeólita possui estrutura MFI, a qual é composta por cadeias pentasil, apresentadas na Figura 3 (a), que são formadas de anéis com 5 unidades tetraédricas, TiO_4 e AlO_4 . Essas cadeias encontram-se conectadas por pontes de oxigênio e formam aberturas compostas por 10 unidades tetraédricas, conforme demonstrado na Figura 3 (b) (XU *et al.*, 2007). De acordo com a representação da Figura 3 (c), dois tipos de canais podem ser

constituídos por essas aberturas, um com forma sinusoidal na direção cristalográfica [1 0 0] e outro reto, na direção [0 1 0] (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003).

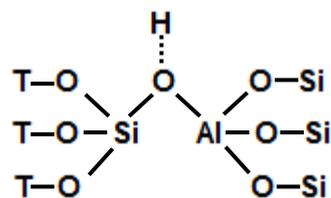
Figura 3 – Estrutura da zeólita ZSM-5.



Fonte: XU *et al.* (2007); AUERBACH; CARRADO; DUTTA (2003).

A acidez superficial é uma importante propriedade para aplicação de zeólitas em catálise. Os sítios ácidos de Brønsted encontram-se, principalmente, nos canais das zeólitas e em baixa quantidade no exterior das partículas (JIA *et al.*, 2010). Esses sítios são caracterizados como prótons conectados a átomos de oxigênio que estão ligados entre átomos de silício e alumínio, os quais se encontram coordenados com átomos de oxigênio de maneira tetraédrica, conforme representado na Figura 4. Os átomos T, conectados a átomos de silício por meio de átomos de oxigênio, podem ser silício ou alumínio, formando as estruturas $\text{Al}_3\text{Si-OH-AlSi}_3$, $\text{Al}_2\text{SiSi-OH-AlSi}_3$, $\text{AlSi}_2\text{Si-OH-AlSi}_3$ e $\text{Si}_3\text{Si-OH-AlSi}_3$. A ligação do grupo OH é enfraquecida quando este se encontra ligado a grupos de átomos com alta eletronegatividade, pois há o deslocamento de um elétron do átomo de hidrogênio para o átomo de oxigênio, o qual, nesse caso, possui alta eletronegatividade (DEKA, 1998).

Figura 4 - Sítio ácido de Brønsted.



Fonte: DEKA (1998).

Sítios ácidos de Lewis podem ser formados por espécies de alumínio tricoordenadas presentes na estrutura da zeólita, as quais geram centros aceptores de elétrons

e por cátions, que não sejam prótons, ligados a estrutura (HUBBARD, 2002). Espécies de alumínio encontradas em posições extras à rede do material também atuam como sítios ácidos de Lewis. Essas espécies podem ser cátions oxoalumínio, como AlO^+ , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ e $\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}$, e/ou compostos de alumínio neutros, como AlOOH e Al_2O_3 hidratado (MOTA; BHERING; ROSENBAACH JUNIOR, 2004).

3.3.1 SÍNTESE DE ZEÓLITAS

Na síntese hidrotérmica de zeólitas uma solução alcalina supersaturada composta por silício e alumínio, cátions de metais alcalinos, moléculas orgânicas e água é convertida em aluminosilicatos cristalinos porosos (ERTL; KNÖZINGER; WEITKAMP, 1999). As etapas da síntese são a formação de um gel de aluminosilicato, envelhecimento do gel formado, cristalização em autoclave a alta temperatura, lavagem dos cristais formados, secagem e calcinação dos mesmos (XU *et al.*, 2007).

As fontes de silício comumente empregadas na síntese das zeólitas são sílica coloidal, sílica pirogênica ou alcóxidos de silício como tetrametilortosilicato ou tetraetilortosilicato. Como fonte de alumínio pode-se utilizar compostos como gibbsita, pseudoboemita, sais de aluminato ou o metal em pó (ERTL; KNÖZINGER; WEITKAMP, 1999). O íon hidróxido (OH^-) é o agente de mineralização mais utilizado na síntese de zeólitas, o qual tem a capacidade de dissolver sílica ou outras fontes de T átomos, bem como promover a hidrólise de estruturas T-O-T (XU *et al.*, 2007). A hidrólise de reagentes alcóxidos forma álcoois que devem ser removidos do meio reacional, pois podem prejudicar a cristalização das zeólitas (KULPRATHIPANJA, 2010). Os direcionadores orgânicos utilizados na síntese das zeólitas podem ser classificados em íons de compensação de carga da estrutura, como Na^+ , Ca^{2+} ou íons alquilamônio, moléculas inorgânicas ou orgânicas, como H_2O , CO_2 , aminas e álcoois, e pares iônicos, como NaCl e Pr_4NF (DEROUANE *et al.*, 1992).

A mistura de reagentes resulta em um hidrogel de aluminosilicato, o qual, por ação do agente de mineralização, é transformado em monômeros e oligômeros de silicato e aluminado. Estas espécies se organizam ao redor das moléculas do direcionador orgânico e formam espécies precursoras para a nucleação e crescimento dos cristais (ERTL; KNÖZINGER; WEITKAMP, 1999). A cristalização é a etapa mais complexa da síntese das zeólitas, visto que o sistema de cristalização é composto por uma fase sólida, contendo gel amorfo e cristais de zeólitas, e uma fase líquida, com íons silicato em diferentes estados de polimerização, íons aluminato, bem como íons aluminosilicato com diferentes estruturas. Na

cristalização ocorre a condensação de ânions aluminato e polisilicato, a etapa de nucleação, seguida de crescimento dos núcleos e crescimento de cristais da zeólita (XU *et al.*, 2007).

Os principais mecanismos estabelecidos para explicar a formação das zeólitas foram o mecanismo de transformação na fase sólida e o mecanismo de transporte mediado pela solução. No mecanismo de transformação na fase sólida, reações de despolimerização e de rearranjo estrutural, catalisadas por íons OH^- , ocorrem no gel de aluminosilicato, originando as unidades primárias que participam da formação dos cristais. Essas unidades podem se rearranjar ao redor de cátions hidratados e formar tetraedros, os quais sofrem polimerização para formar os cristais de zeólitas. De acordo com esse mecanismo, não ocorre dissolução do gel e as etapas de nucleação e crescimento dos cristais ocorrem sem participação direta da fase líquida (XU *et al.*, 2007).

O mecanismo de transporte mediado pela solução é baseado na existência de um equilíbrio de dissolução entre o gel sólido de aluminosilicato e a fase líquida existente no sistema. O aumento de temperatura resulta em um novo equilíbrio entre o gel e a fase líquida. A formação de núcleos e o crescimento dos cristais ocorrem a partir de íons aluminato e polisilicato que se encontram na fase líquida. O consumo desses íons provoca a contínua dissolução do gel, a qual se completa após a cristalização total da zeólita (XU *et al.*, 2007).

Ambos os mecanismos podem ocorrer na formação de um determinado tipo de zeólita. A formação da zeólita ZSM-5 por meio do mecanismo de transição de fase sólida foi constatada quando ânions silicato de baixa polimerização foram utilizados como fonte de silício. Quando sílica *sol*, isto é, partículas de SiO_2 hidratadas e dispersas, foi utilizada como fonte de silício, a formação da zeólita ocorreu pelo mecanismo de transição de fase líquida (XU *et al.*, 2007).

Diversas variáveis influenciam a síntese das zeólitas. A seguir uma breve análise da fonte de reagentes, razão Si/Al, alcalinidade, quantidade de água, direcionadores orgânicos, período de envelhecimento e temperatura de cristalização é realizada (CEJKA *et al.*, 2007).

Os reagentes utilizados como fonte de silício na síntese das zeólitas diferem entre si quanto a reatividade, solubilidade, natureza e distribuição de espécies de polissilicatos, o que tem influência sobre a nucleação e cristalização das zeólitas. Com fontes de silício menos reativas, como sílica *bulk*, baixa taxa de dissolução é alcançada, resultando na formação de menos sítios de nucleação e, conseqüentemente, cristais com grandes dimensões. A fonte de alumínio também influencia na etapa de cristalização e no tipo de zeólita produzida (CEJKA *et al.*, 2007)

A obtenção de zeólitas com razões Si/Al específicas não pode ser realizada somente ajustando as quantidades dos reagentes na mistura de síntese inicial. As zeólitas com razões Si/Al menor ou igual a 5, como os tipos A e X, devem ser preparadas em meios fortemente alcalinos, enquanto as zeólitas com maior teor de silício, como zeólita beta, ZSM-11 e ZSM-5, são sintetizadas em meios de alcalinidade fracas ou meios neutros contendo íons fluoreto. A razão Si/Al no produto final também depende do tipo de direcionador orgânico utilizado na síntese (CEJKA *et al.*, 2007).

A alcalinidade da mistura de síntese das zeólitas tem efeito no período de nucleação e na taxa de crescimento dos núcleos. Os íons hidroxila favorecem a dissolução de espécies de aluminato e silicato presentes em fases amorfas. A maior quantidade de reagentes precursores dissolvidos no meio e, conseqüentemente, maior número de encontros entre os mesmos, reduz o tempo de nucleação e favorece o rápido crescimento dos núcleos. No entanto, o rendimento em materiais cristalinos é reduzido em meios de síntese altamente alcalinos, pois a solubilidade de espécies contendo silício é muito alta e, dessa forma, íons silicato não são incorporados a estrutura da zeólita por permanecerem dissolvidos em solução. Os íons hidroxila também agem como agentes direcionadores, pois controlam a hidrólise e o grau de polimerização de espécies de silicato e aluminato (VISWANATHAN; SIVASANKER; RAMASWAMY, 2002).

Geralmente, zeólitas com baixas razões Si/Al são sintetizadas em meios alcalinos preparados a partir de hidróxidos de metais alcalinos. Além de fornecer íons hidroxila necessários a dissolução das espécies silicato e aluminato, os cátions inorgânicos tem participação no processo de formação da estrutura das zeólitas. É sugerido que moléculas de água se ordenam ao redor dos cátions e, posteriormente, são substituídas por espécies silicato e aluminato, formando centros de microorganização que originam os centros de nucleação (CEJKA *et al.*, 2007). No entanto, Mortola *et al.* (2010) relatam que a síntese de zeólitas ZSM-5 com baixas razões Si/Al foi favorecida com a adição de NaCl a mistura de síntese, em uma razão Na/Al igual a 1. A inserção de íons alumínio na zeólita gera uma carga negativa na estrutura que é balanceada por cátions de direcionador orgânico (TPA⁺), em misturas de síntese contendo baixa quantidade de íons Na⁺. No entanto, a formação da estrutura MFI ocorre com a associação de somente 4 íons TPA⁺, o que não favorece a adição de grandes quantidades de íons alumínio a estrutura. Por essa razão, a substituição dos cátions TPA⁺ por íons compensadores de carga com menor dimensão, como Na⁺, favorece a síntese de zeólitas ZSM-5 com alto teor de alumínio, enquanto a presença de íons cloreto, provenientes de NaCl,

atua na redução do intercrescimento das partículas de zeólitas, conforme observado pelos autores (MORTOLA *et al.*, 2010).

A quantidade de água utilizada na síntese de determinado tipo de zeólita deve ser variada dentro de uma faixa específica. A diluição da mistura de síntese pode reduzir a ocorrência de nucleação e, conseqüentemente, favorecer a formação de cristais de grandes dimensões (CEJKA *et al.*, 2007).

Os direcionadores orgânicos consistem em espécies químicas ao redor das quais os arranjos tetraédricos TO_4 se organizam, formando precursores para as etapas de nucleação e crescimento dos cristais. A estabilidade da estrutura formada a partir dos direcionadores orgânicos é garantida porque estes reduzem a ocorrência de novas interações entre os componentes da mistura de síntese (CEJKA *et al.*, 2007). A síntese de um determinado tipo de zeólita pode ser realizada com diferentes direcionadores orgânicos como tetrametilamônio (TMA)⁺, tetraetilamônio (TEA)⁺, tetrapropilamônio (TPA)⁺, 1,2-diaminoetano entre outros (VISWANATHAN; SIVASANKER; RAMASWAMY, 2002). Diferenças na morfologia e nos valores de área superficial foram observadas em zeólitas ZSM-5 sintetizadas com diferentes direcionadores orgânicos (SANG *et al.*, 2004).

No período de envelhecimento, compreendido entre a mistura de reagentes e o início do aquecimento até a temperatura de cristalização, são formados os germes de núcleos, os quais são a base da formação do material cristalino. É proposto que o período de envelhecimento favorece o aumento da taxa de nucleação, a redução do período de indução e cristalização, assim como a diminuição do tamanho dos cristais das zeólitas (CEJKA *et al.*, 2007).

A temperatura de cristalização utilizada na síntese das zeólitas tem efeito sobre a morfologia e tamanho dos cristais. Em altas temperaturas a taxa de crescimento dos cristais aumenta, resultando na obtenção de cristais de grandes dimensões. Além disso, a temperatura tem influência sobre as energias de ativação para o crescimento de cada face do cristal. Dessa forma, a relação entre o comprimento e a largura de determinado cristal pode ser modificada com a variação de temperatura, resultando em cristais com diferentes morfologias (CEJKA *et al.*, 2007).

3.3.2 Caracterização de catalisadores

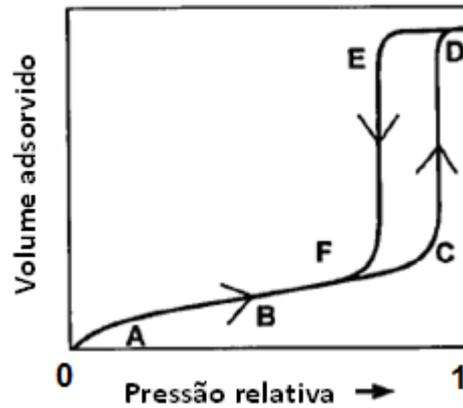
A caracterização de catalisadores é útil para relacionar as propriedades do material com o comportamento catalítico apresentado pelo mesmo (ROSS, 2012). A seguir, algumas técnicas utilizadas para a caracterização de catalisadores são analisadas.

3.3.2.1 Adsorção de N₂

A técnica de adsorção de nitrogênio a temperatura de 77 K é utilizada para determinar a área superficial, volume e distribuição de tamanho dos poros do catalisador. De acordo com a IUPAC materiais que apresentam poros com larguras menores do que 2 nm são classificados como microporosos enquanto os materiais macroporosos apresentam poros com mais do que 50 nm de largura. Os materiais com poros entre 2 e 50 nm de largura são classificados como mesoporosos (SING *et al.*, 1985). A largura de um poro cilíndrico é considerada como o diâmetro do mesmo, enquanto em poro com formato de fenda a largura é baseada na distância entre as paredes opostas do poro (LOWELL; SHIELDS; THOMAS, 2004).

A Figura 5 apresenta as etapas de adsorção e dessorção de um fluido puro em um único poro com formato cilíndrico, com a ocorrência de histerese. A adsorção de uma monocamada de gás na superfície do adsorvente começa no ponto (A) e continua até o ponto (B), a partir do qual ocorre adsorção em multicamadas. O ponto (C) indica a existência da condensação capilar, a qual se estende até o ponto (D). Nessa situação, o poro encontra-se cheio de líquido. A uma pressão menor do que aquela em que ocorreu a condensação inicia-se a evaporação do líquido, o que está indicado pelo ponto (E). Na pressão em que a histerese termina existe uma multicamada adsorvida em equilíbrio com a fase vapor no interior do poro e com o adsorbato. Do ponto (F) até o ponto (A) a adsorção e dessorção são reversíveis.

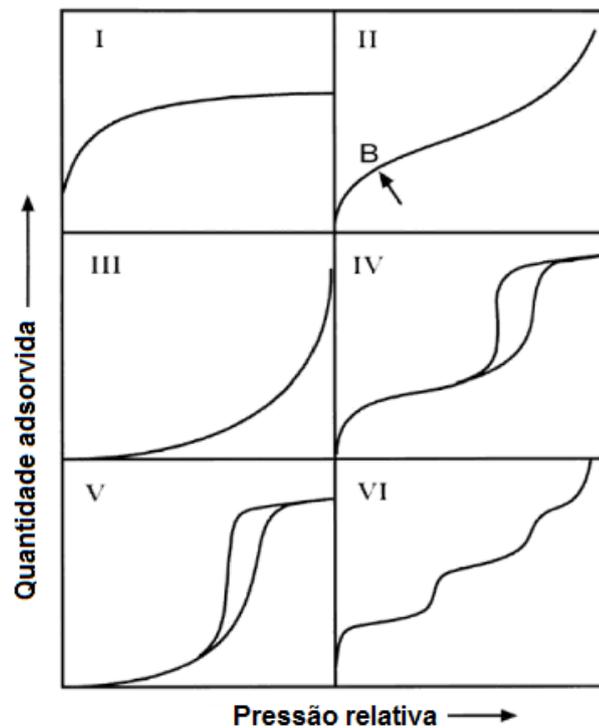
Figura 5 – Representação das etapas de adsorção, dessorção e histerese um fluido em um poro com formato cilíndrico.



Fonte: Adaptado de LOWELL; SHIELDS; THOMAS (2004).

Nessa técnica, através da quantidade de gás adsorvido no material e da pressão relativa do gás, diferentes isotermas de adsorção podem ser obtidas, conforme apresentado na Figura 6.

Figura 6 – Classificação das isotermas de adsorção de N_2 pela IUPAC.



Fonte: Adaptado de LOWELL; SHIELDS; THOMAS (2004).

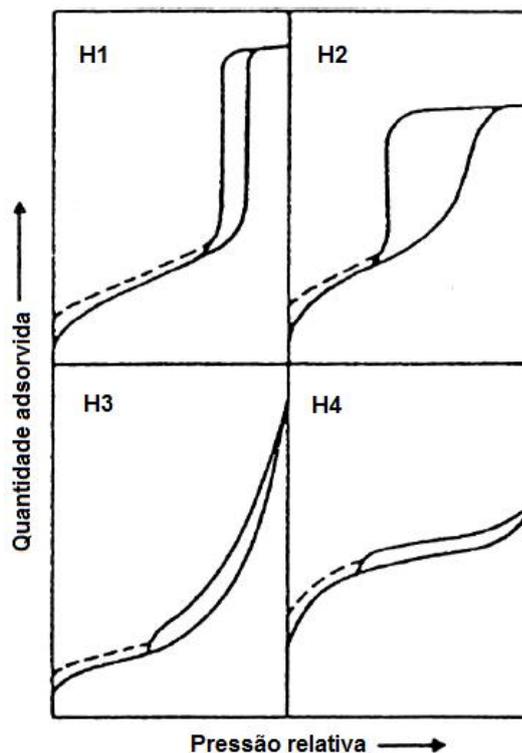
A isoterma de adsorção do tipo I é característica de materiais com estrutura composta por microporos, nos quais a interação entre o gás e as paredes do material é favorecida, resultando em adsorção a baixas pressões relativas. Para esse caso, a adsorção é limitada pela acessibilidade aos microporos e não pela área superficial interna. Na isoterma de adsorção do tipo II, a formação completa de uma monocamada de gás adsorvido no material está indicada pelo ponto B, a partir do qual, múltiplas camadas de gás são adsorvidas sobre o sólido. Esse tipo de isoterma é característica de materiais macroporosos ou não porosos. Isotermas de adsorção do tipo III, as quais não são comumente obtidas, apresentam formato convexo, mas não é possível localizar o ponto que limita a formação de uma monocamada de gás adsorvido. Esse tipo de isoterma indica a ocorrência de fracas interações entre adsorvente e adsorbato (LOWELL; SHIELDS; THOMAS, 2004).

Quando as curvas de adsorção e dessorção de N_2 não coincidem tem-se o fenômeno denominado histerese. A presença de histerese está associada a existência de condensação capilar em materiais mesoporosos e é observada em regiões das isotermas em que ocorre de fisissorção de gás em multicamadas (SING *et al.*, 1985).

A isoterma de adsorção do tipo IV é característica de materiais mesoporosos. A adsorção em mono e multicamadas, seguida de condensação do gás no interior dos poros, é indicada pela histerese observada na isoterma. A isoterma do tipo V também indica a ocorrência de condensação nos poros, no entanto, o perfil inicial da curva é semelhante a isoterma do tipo III e, portanto, há fracas interações entre adsorvente e adsorbato. A isoterma de adsorção do tipo VI é característica de materiais com superfície homogênea e não porosa. Essa isoterma representa etapas da formação de multicamadas de gás sobre o sólido, sendo a forma dessas etapas dependente da superfície do adsorvente, da temperatura e do tipo de gás utilizado (LOWELL; SHIELDS; THOMAS, 2004).

De acordo com a classificação da IUPAC, podem existir diferentes tipos de histerese, os quais estão relacionados com a textura do adsorvente, conforme apresentado na Figura 7.

Figura 7 – Tipos de histerese.



Fonte: THOMMES (2010).

Materiais porosos que possuem uma estreita distribuição de poros uniformes com formatos cilíndricos apresentam histerese do tipo H1. As isotermas com histerese do tipo H2 são associadas a materiais que possuem um sistema de poros mais complexo, onde os efeitos como bloqueio de poros e percolação são relevantes (THOMMES, 2010). Isotermas que apresentam histerese do tipo H3, não possuem um limite de saturação a altas pressões relativas, o que pode estar associado a presença de partículas com formas de placas formando agregados não rígidos ou a presença de poros em formato de fenda. A histerese do tipo H4 é característica de materiais possuem poros estreitos em formato de fenda (SING *et al.*, 1985).

3.3.2.2 Difração de raios-X (DRX)

A estrutura atômica de materiais cristalinos pode ser analisada através de difração de raios-X. A cristalinidade, o tamanho aproximado de cristal e a estrutura topológica do material são informações obtidas por meio dos padrões de difração.

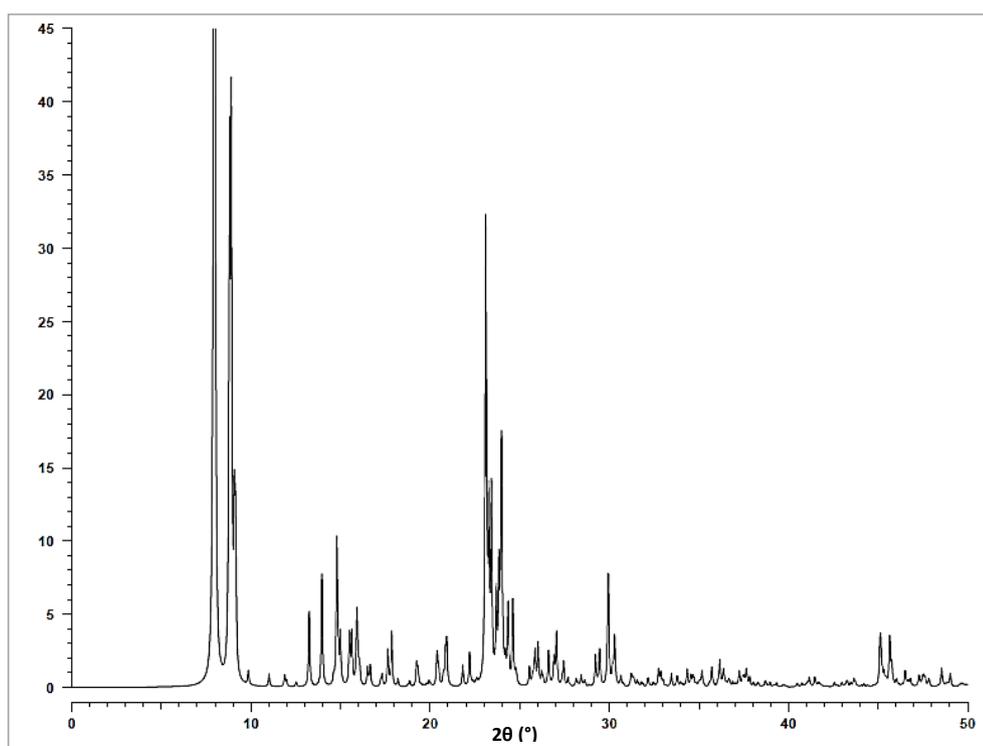
O tamanho de cristalito (D) é estimado pela equação de Scherrer (Equação 2), onde λ é o comprimento de onda do raio X, B é a largura total à meia altura do pico de

difração, θ_B é o ângulo de difração e K é a constante de Scherrer, a qual para cristais comuns é na ordem da unidade (CAO; WANG, 2011)

$$D = \frac{k\lambda}{B\cos(\theta_B)} \quad (\text{Eq. 2})$$

A Figura 8 apresenta o padrão de difração da zeólita HZSM-5 encontrado em *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*. Esse difratograma apresenta picos intensos nas posições $2\theta = 7,94^\circ$, $8,01^\circ$, $8,90^\circ$, $23,10^\circ$, $23,98^\circ$, $24,61^\circ$ e $29,93^\circ$, os quais correspondem aos planos [0 1 1], [1 0 1], [2 0 0], [0 5 1], [0 3 3], [3 1 3] e [0 5 3], respectivamente.

Figura 8 – Padrão de difração da zeólita ZSM-5.



Fonte: TREACY; HIGGINS (2001).

3.3.2.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica que permite estudar a formação da estrutura e propriedades de superfície das zeólitas. A espectroscopia na região do infravermelho, isto é, em números de onda compreendidos entre 4000 a 400 cm^{-1} , permite realizar a identificação de vibrações da estrutura da zeólita, grupos OH e presença de moléculas adsorvidas no material (CHESTER; DEROUANE, 2009). Além disso, a técnica de

espectroscopia de infravermelho é útil para realizar a identificação de sítios ácidos de Brønsted presentes nas zeólitas (WU *et al.*, 2013; TOPSOE; JOENSEN; DEROUANE, 1988; AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003).

Na espectroscopia de infravermelho, as vibrações de ligações entre átomos que constituem as unidades tetraédricas são denominadas internas, enquanto as vibrações de ligações entre os tetraedros são identificadas como externas. As ligações entre átomos de oxigênio e átomos T podem resultar em bandas de absorção em regiões de 1250 a 950 cm^{-1} , associados a estiramentos assimétricos ($\leftarrow\text{OT}\rightarrow\leftarrow\text{O}$), de 790 a 650 cm^{-1} , relacionados a estiramentos simétricos ($\leftarrow\text{OTO}\rightarrow$) e de 500 a 420 cm^{-1} , as quais estão associadas a modo flexão das ligações (O-T-O). As vibrações referentes a ligações externas resultam em bandas na faixa de 650 a 500 cm^{-1} e 420 a 300 cm^{-1} , as quais podem estar associadas vibrações de anéis duplos de quatro membros, anéis duplos de cinco membros, anéis duplos de seis membros e vibrações de aberturas de poros das zeólitas (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003).

Grupos hidroxila ligados a estrutura das zeólitas estão associados com a acidez destes materiais e podem ser identificados por FTIR. A presença de água adsorvida nas zeólitas dificulta a identificação das bandas associadas aos grupos hidroxila, portanto é fundamental que a amostra se encontre completamente seca e a análise seja realizada sob vácuo. As regiões do espectro infravermelho que caracterizam os grupos hidroxila variam de acordo com a maneira que estes se encontram ligados a estrutura da zeólita. A Tabela 1 apresenta os diferentes tipos de grupos hidroxila e as respectivas regiões do espectro que caracterizam os mesmos (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003)

Tabela 1 – Grupos OH e regiões do espectro infravermelho características.

Tipo de grupo OH	Região do espectro (cm^{-1})
Grupos silanol terminais	3740
Grupos OH em sítios defeituosos da zeólita	3720
Grupos OH ligados a átomos T extras a rede	3680
Grupos OH ligados a cátions compensadores de carga da estrutura	3580 – 3520
Grupos OH característicos da acidez de Brønsted ($\Xi\text{Si}(\text{OH})\text{Al}\Xi$)	3600 – 3650

3.3.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O tempo de permanência de reagentes no interior das zeólitas e a ocorrência de reações paralelas são fatores influenciados pela morfologia dos cristais do material (KULPRATHIPANJA, 2010). A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é útil para obter informações do tamanho e morfologia dos cristais. Além disso, a análise química da amostra pode ser obtida no microscópio eletrônico, por meio de um dispositivo de espectroscopia de raios-X de energia dispersiva acoplado ao equipamento (GARCÍA-MARTÍNEZ; LI, 2015), o que permite identificar a presença de impurezas no material (KULPRATHIPANJA, 2010). Nas micrografias, dentre outros detalhes, é possível identificar o tipo de zeólita, a presença de agregação, germinação e intercrescimento dos cristais, a existência de cristais individuais, a rugosidade relativa dos materiais e presença de materiais amorfos (ROBSON, 2001).

3.3.2.5 Análise térmica (TG/DTG)

A técnica de análise térmica fornece o conhecimento do comportamento de um material sob diversas condições de temperatura. Na termogravimetria (TG) a variação de massa é medida como função da temperatura e a partir da termogravimetria derivada (DTG) obtém-se a taxa de perda de massa da amostra. A aplicação dessa técnica permite obter informações a respeito da desidratação e perda de material orgânico nas zeólitas. A análise térmica também possibilita avaliar a deposição de coque nos catalisadores, por meio da combinação de termogravimetria com um método de análise de gás, como cromatografia gasosa ou espectroscopia de massas (KARGE; WEITKAMP, 2007).

3.4 REAÇÃO DE DESIDRATAÇÃO DO GLICEROL

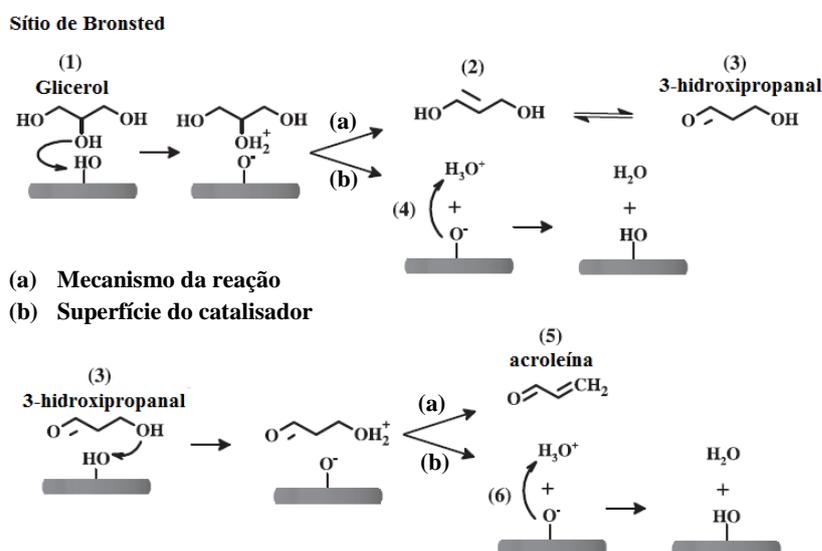
3.4.1 Efeito dos sítios ácidos na reação de desidratação do glicerol

Os sítios de Lewis são descritos como sítios ácidos fracos, enquanto os sítios de Brønsted consistem em sítios ácidos fortes. Na desidratação do glicerol a acroleína, a presença de sítios ácidos fracos resulta em baixa seletividade para esse produto, enquanto os sítios ácidos fortes podem favorecer a rápida desativação dos catalisadores (KATRYNIOK *et al.*, 2010). A aplicação de zeólita ZSM-5 na reação de desidratação do glicerol é relatada em

diferentes trabalhos (JIA *et al.*, 2010; GU *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2014; DECOLATTI; DALLA COSTA; QUERINI, 2015; ZHANG *et al.*, 2015). Diversos autores relatam que a formação de acroleína ocorre por a interação da molécula de glicerol com sítios ácidos de Brønsted presente no catalisador (PARK *et al.*, 2015; DECOLATTI *et al.*, 2014; KIM *et al.*, 2010; POSSATO *et al.*, 2013).

Possato *et al.* (2013) relatam que o glicerol é convertido a acroleína através da ocorrência de duas etapas de desidratação nos sítios ácidos de Brønsted, conforme demonstrado na Figura 9. Na primeira, o grupo hidroxila secundário da molécula de glicerol é protonado pela interação com o sítio ácido do catalisador, formando o intermediário químico 1,3-dihidroxiopropano, sendo este convertido a 3-hidroxiopropanal através de rearranjo ceto-enol. Esse composto contém um grupo hidroxila primário que, igualmente a primeira etapa de desidratação, é protonado através da interação com um sítio ácido de Brønsted. A perda de um íon hidrônio do composto protonado, leva a formação de acroleína e regeneração do catalisador.

Figura 9 – Etapas de desidratação do glicerol em sítio de Brønsted.



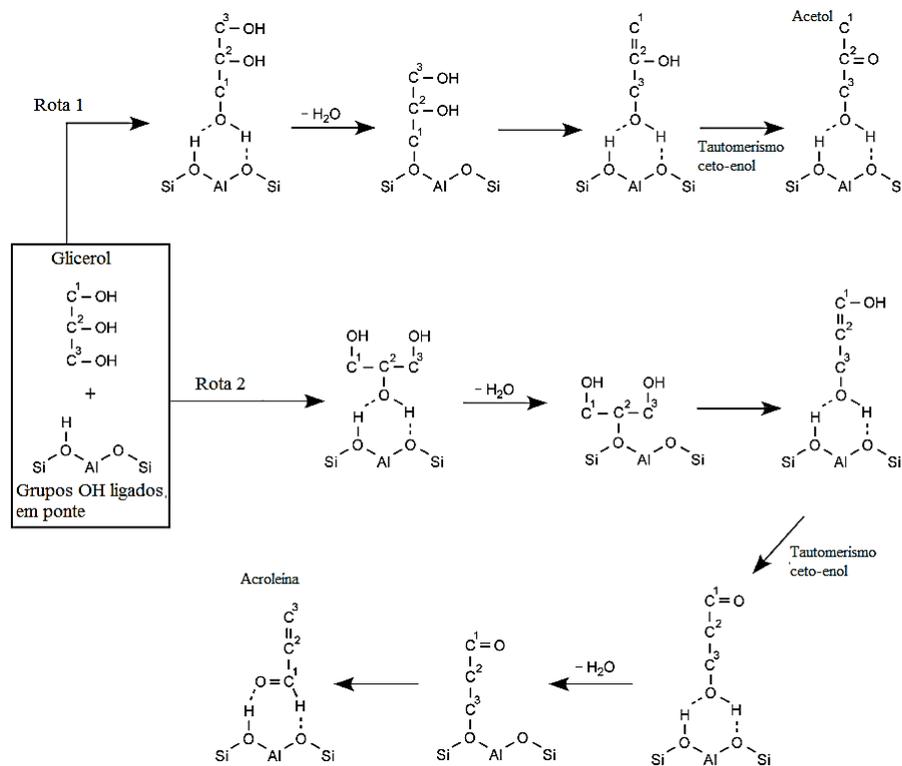
Fonte: Adaptado de POSSATO *et al.*(2013).

Além desses produtos, também há possibilidade de formação de acetol pela interação da molécula de glicerol com sítios ácidos de Brønsted do catalisador, conforme discutido por Yoda e Ootawa (2009). Estes autores utilizaram a técnica de FTIR para estudar o mecanismo da reação de desidratação do glicerol catalisada por zeólita H-MFI. Foi observado que por meio da interação do grupo hidroxila de um dos carbonos primários da

molécula de glicerol (C1) com o sítio ácido do catalisador, grupo OH ligados em ponte com átomos de Si e Al, ocorre a eliminação de uma molécula de água e forma-se um espécie alcóxi. Ocorre a dessorção dessa espécie e interação do outro grupo hidroxila primário, localizado no carbono C3 da mesma com outro sítio ácido do catalisador. A etapa seguinte consiste na ocorrência de tautomerismo ceto-enol no C1, formando acetol e regenerando o catalisador.

Em outra rota de reação considerada, o OH do carbono central da molécula de glicerol (C2) interage com o catalisador, há uma etapa de desidratação e forma-se uma espécie alcóxi. Na etapa seguinte, ocorre a dessorção da espécie alcóxi e uma nova adsorção, do grupo OH do carbono primário C3 da molécula de glicerol, é estabelecida no catalisador. Por meio da ocorrência de tautomerismo ceto-enol na espécie adsorvida e de uma etapa de desidratação, forma-se a acroleína. Após a dessorção deste produto, o catalisador é regenerado. Essas etapas descritas são apresentadas na Figura 10.

Figura 10 – Desidratação do glicerol em zeólita H-MFI.

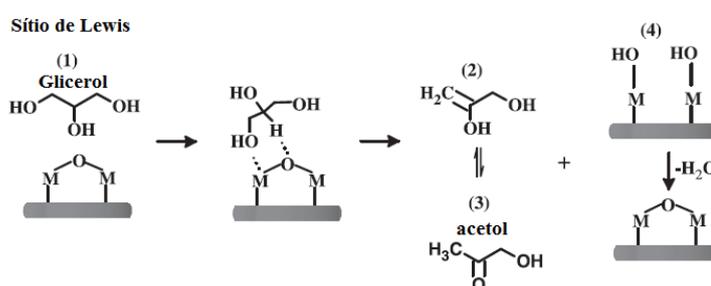


Fonte: Adaptado de YODA; OOTAWA (2009).

Embora Yoda e Ootawa (2009) descrevam a formação de acetol em sítios ácidos de Brønsted, diversos outros autores relatam que a formação deste produto ocorre em sítios

ácidos de Lewis (POSSATO *et al.*, 2013; KIM *et al.*, 2010; DECOLATTI *et al.*, 2014). No mecanismo proposto por Possato *et al.* (2013) a molécula de glicerol interage com um sítio ácido de Lewis, perde um grupo hidroxila de um carbono primário e transfere um próton do carbono secundário para o oxigênio do sítio ácido, originando 2,3-dihidroxiopropeno. Esse produto passa por um rearranjo ceto-enol e forma acetol, conforme demonstrado na Figura 11. No catalisador, formam-se pseudos sítios ácidos de Brønsted, que podem ser regenerados a sítios de Lewis por meio de desidratação térmica.

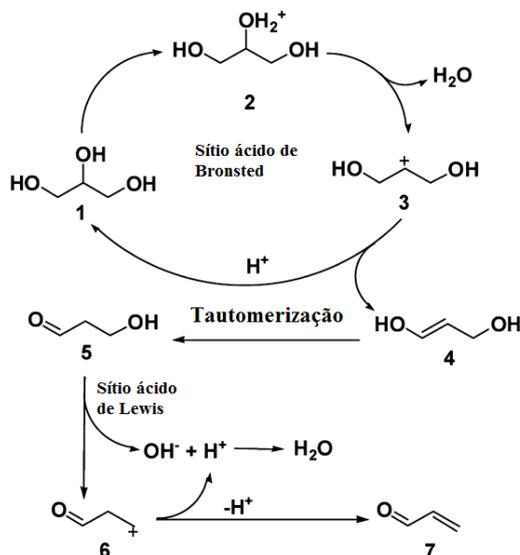
Figura 11 – Desidratação do glicerol em sítio ácido de Lewis.



Fonte: Adaptado de POSSATO *et al.* (2013).

Wang *et al.* (2014) propuseram que os sítios ácidos de Lewis também participam da formação de acroleína a partir do glicerol. Os autores adicionaram cátions de alumínio na zeólita do tipo ZSM-5, os quais atuam como sítios ácidos de Lewis. Na rota de reação estabelecida, conforme demonstrado na Figura 12, o grupo hidroxila secundário da molécula de glicerol é protonado em sítios ácidos de Brønsted, o qual não possui estabilidade e forma o íon carbênio através da perda de uma molécula de água. Este íon é desprotonado, havendo regeneração do catalisador e formação de 1,3-dihidroxiopropeno, o qual, por meio de tautomerização, é transformado em 3-hidroxiopropanal. Esse último produto reage com um sítio ácido de Lewis e perde um grupo hidroxila, formando um íon carbênio que, após ser desprotonado, é transformado em acroleína.

Figura 12 – Desidratação do glicerol em sítio ácido de Brønsted e Lewis.



Fonte: Adaptado de WANG *et al.* (2014).

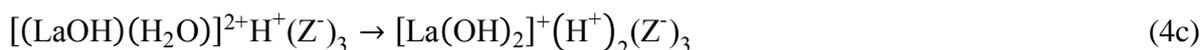
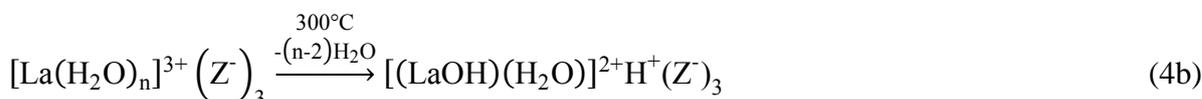
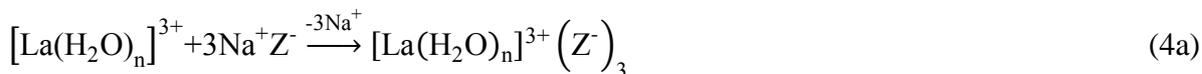
3.4.1.1 Geração de sítios ácidos de Brønsted em zeólitas

Conforme verificado, a presença de sítios ácidos de Brønsted na estrutura dos catalisadores é de extrema importância para a formação de acroleína a partir da desidratação do glicerol. Esses sítios podem ser gerados na estrutura das zeólitas na forma sódica através de diferentes processos. A troca iônica com um sal de amônio e tratamento térmico, para a decomposição de íons amônio remanescentes no interior das zeólitas, consiste em uma forma de gerar sítios ácidos de Brønsted nas zeólitas, conforme representado pela Reação 3, onde Z^- representa a estrutura da zeólita (WEITKAMP, 2000).



Também é possível realizar troca iônica com solução aquosa de sais de Mg^{+2} , Ca^{+2} , La^{+3} ou cátions provenientes de mistura de terras raras, seguida de desidratação térmica. A Reação 4 (a) demonstra a primeira etapa do processo empregando lantânio como cátion para a troca iônica. Após a remoção de água pelo tratamento térmico Reação 4 (b) verifica-se que o íon lantânio é responsável pela neutralização de três cargas negativas presentes na zeólita, as quais se encontram separadas entre si, levando a criação de campos eletrostáticos. As moléculas de água se dissociam devido a influencia destes campos, formando um próton e

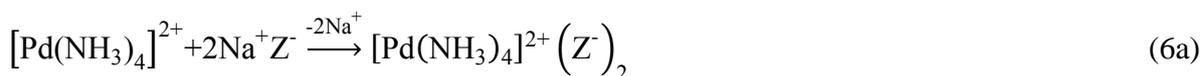
um grupo hidroxila que encontra-se ligado ao cátion metálico Reação 4 (c). Para cada íon lantânio trocado podem ser criados dois sítios de Brønsted (WEITKAMP, 2000).



A troca iônica direta com ácidos minerais consiste em outra opção para a criação de sítios ácidos de Brønsted (Reação 5). No entanto, o tratamento ácido pode provocar desaluminização da zeólitas ou destruir completamente a estrutura destes materiais (WEITKAMP, 2000).



Sítios ácidos de Brønsted também podem ser formados quando cátions de metais nobres são reduzidos por hidrogênio molecular, conforme demonstrado na Reação 6 (c) (WEITKAMP, 2000).



3.4.2 Influência da estrutura de ZSM-5 na reação de desidratação do glicerol

Diversos trabalhos relatam a aplicação da zeólita ZSM-5 na reação de desidratação do glicerol. A influência de diferentes razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ou Si/Al e do tamanho de cristalito são analisados no desempenho de ZSM-5. Esse catalisador também foi comparado com outros tipos de zeólitas, a fim de avaliar o efeito dos tipos de poros presentes nos materiais na formação de acroleína por desidratação do glicerol. Além disso, modificações em ZSM-5 por dessilicalização ou aluminização, as quais consistem em técnicas

que promovem, respectivamente, a criação de mesoporosidade e de sítios ácidos no material, também são investigadas.

Kim *et al.* (2010) aplicaram a zeólita NaZSM-5 com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 23 e zeólitas HZSM-5, com razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 30, 60, 150, 500 e 1000, na reação de desidratação do glicerol. O tamanho de cristalito calculado para estas amostras foi praticamente o mesmo. Os autores verificaram que os materiais com razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mais baixas apresentaram maior acidez total. No entanto, grande quantidade de sítios ácidos fracos foi identificada na estrutura da zeólita NaZSM-5, a qual possui menor razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dentre as amostras, enquanto a análise da HZSM-5 com $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 30 e 60 demonstrou que estes materiais possuíam considerável afinidade por água, a qual pode interagir com os sítios ácidos bloqueando os mesmos. Os melhores valores de conversão de glicerol e seletividade para acroleína foram obtidos com HZSM-5 com $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 150. Wang *et al.* (2014) afirmam que o aumento da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reduz a densidade de sítios ácidos de Brønsted no catalisador e, conseqüentemente, a disponibilidade desses para a ocorrência da desidratação do glicerol.

A análise do efeito da quantidade de silício e alumínio no desempenho de zeólitas HZSM-5 também foi realizada por Jia *et al.* (2010). A reação de desidratação do glicerol foi conduzida com zeólitas HZSM-5 com Si/Al de 14, 18, 65 e 145. Os maiores valores de conversão de glicerol e seletividade para a acroleína foram obtidos com a zeólita de razão Si/Al de 65, enquanto o material com razão Si/Al de 145 apresentou desempenho catalítico inferior ao das demais amostras estudadas. Contudo, esses resultados não permitem obter conclusões isoladas a respeito da influência da quantidade de SiO_2 e Al_2O_3 , pois os materiais possuem diferentes tamanhos de partícula e este é um parâmetro que influencia a performance catalítica das zeólitas. Os mesmos autores analisaram o efeito da troca iônica de uma zeólita NaZSM-5, de razão Si/Al igual a 27, com solução de NH_4NH_3 em diferentes concentrações. Foi observado que quanto maior o grau de substituição de Na^+ nas zeólitas, melhor foi o desempenho catalítico destes materiais na reação de desidratação do glicerol.

Para zeólitas HZSM-5 com razão Si/Al semelhantes, o efeito de diferentes tamanhos de partículas foi avaliado na desidratação do glicerol a acroleína. A zeólita nanocrystalina com tamanho de partícula entre 20 e 60 nm e a forma *bulk* com partículas de 20 μm foram analisadas. Para este último material verificou-se decréscimo na conversão de glicerol durante 10 horas de reação, enquanto que com a zeólita nanocrystalina a conversão de glicerol permaneceu constante. Por outro lado, a seletividade para a acroleína mostrou-se superior em HZSM-5 na forma *bulk* (JIA *et al.*, 2010). No estudo realizado por Gu *et al.*

(2012) a zeólita HZSM-5 na forma nanocristalina apresentou maior seletividade para a acroleína e menor redução na conversão do glicerol, durante o tempo de reação estudado, do que a forma *bulk*.

Para avaliar o efeito do tamanho e forma dos poros de zeólitas na obtenção de acroleína a partir do glicerol, a performance das zeólitas *bulk* HZSM-5, nano HZSM-5, H-Beta, HY, HZSM-11 e nano HZSM-11 foi estudada por Gu *et al.* (2012). Os autores relataram que a seletividade para a acroleína diminui com o aumento do diâmetro dos canais das zeólitas, devido a ocorrência de reações secundárias que resultam na formação de coque e outros subprodutos. Foi observado que a zeólita do tipo HY apresentou a mais baixa atividade catalítica, devido a este material ser formado por canais amplos e aberturas de grandes dimensões que proporcionam espaço suficiente para ocorrência de reações paralelas, resultando na formação de produtos indesejados, enquanto em HZSM-5, os pequenos canais inibiram a ocorrência de reações que levam a formação de coque.

Decolatti *et al.* (2014) submetem a zeólita HZSM-5 a tratamento alcalino com NaOH, o qual resulta na criação de mesoporosidade no material por meio da remoção de átomos de Si da estrutura do mesmo. Os autores verificaram, através da técnica de dessorção de piridina a temperatura programada, que somente com o tratamento alcalino os sítios ácidos fortes são convertidos a sítios ácidos fracos, devido a substituição de prótons da estrutura da zeólita por cátions Na^+ . Quando as zeólitas foram submetidas a uma ou duas etapas de troca iônica com NH_4NO_3 , observou-se o reaparecimento de sítios ácidos fortes, no entanto, os perfis de dessorção de piridina a temperatura programada apresentaram picos a temperaturas intermediárias, indicando que sítios ácidos de Brønsted podem ser convertidos a sítios ácidos de força média com o procedimento de dessilicalização. Além disso, os autores observaram que houve um aumento da concentração de sítios ácidos de Brønsted na zeólita tratada, devido a remoção de silício da estrutura do material e, conseqüentemente, redução da razão Si/Al. Com o material não tratado valores mais baixos de conversão do glicerol e seletividade para a acroleína foram obtidos, em comparação com HZSM-5 submetida a dessilicalização.

Wang *et al.* (2014) sintetizaram Na-ZSM-5 e H-ZSM-5 e modificaram esses catalisadores através do processo de troca iônica com $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Com esse procedimento, uma rede extra de cátions alumínio foi introduzida na estrutura das zeólitas, os quais atuam como sítios ácidos de Lewis. Através de ressonância magnética nuclear, os autores verificaram que a maioria dos cátions alumínio foram transformados em Al^{+4} , por meio da introdução na rede de sílica, os quais podem formar estruturas SiOHAl que atuam como sítios ácidos de

Brønsted. Enquanto que os cátions localizados dentro dos poros das zeólitas, favorecem a formação de sítios de Lewis e aumentam a força dos sítios de Brønsted adjacentes.

Comparando-se as zeólitas na forma sódica e na forma ácida, ambas submetidas ao procedimento de troca iônica, as primeiras apresentaram pior desempenho na reação de desidratação do glicerol a acroleína. A conversão de glicerol e seletividade para a acroleína em HZSM-5 submetida a uma etapa de troca iônica foram, respectivamente, 85% e 64%, enquanto que para a HZSM-5 sem modificação a conversão de glicerol foi de 46% e a seletividade para acroleína foi de 78%. O rendimento de acroleína foi de 35,9% com a zeólita não submetida a troca iônica com alumínio, enquanto foi obtido o valor de 54,4% para a zeólita modificada. Os autores observaram e concluíram que a presença de ambos os sítios no material favorece a formação de acroleína a partir da desidratação do glicerol (WANG *et al.*, 2014).

Zhang e colaboradores (2015) sintetizaram zeólitas ZSM-5, denominadas zeólitas hierárquicas, com quatro tipos de estrutura de poros. Após a caracterização foi observado que duas das amostras continham mesoporos fechados, ou intracristalinos, em diferentes tamanhos e quantidades, enquanto outra apresentou grande quantidade de mesoporos interconectados e abertos, ou intercristalinos. Em outra amostra se observou a presença dos dois tipos de mesoporos. Os autores verificaram que amostras possuíam acidez semelhantes e testaram as mesmas na reação de desidratação do glicerol, comparando-as com uma zeólita HZSM-5 convencional. Foi concluído que a introdução de mesoporos aumentou a estabilidade dos catalisadores em comparação a HZSM-5 e que zeólitas constituídas de mesoporos abertos interconectados apresentaram maior estabilidade e atividade na reação de conversão do glicerol a acroleína do que os materiais contendo mesoporos fechados. Já as zeólitas contendo mesoporos pequenos e fechados não apresentaram bom desempenho na reação. Zeólitas hierárquicas com menores razões Si/Al e, conseqüentemente, maior acidez, também foram aplicadas a reação de desidratação do glicerol. Embora a acidez seja favorável a reação, as zeólitas hierárquicas com altas razões Si/Al apresentaram melhores resultados de atividade, seletividade e estabilidade. Isso foi relacionado a existência de sítios ácidos em excesso nas zeólitas hierárquicas com baixas razões Si/Al, o que favorece a ocorrência de reações que geram subprodutos e rápida desativação dos catalisadores.

Jia *et al.* (2010) sintetizaram a zeólita ZSM-5 com razões de Si/Al iguais a 64 e 145, enquanto Zhang *et al.* (2015) sintetizaram zeólitas com razões compreendidas entre 99 e 102. Nesses trabalhos, o tempo necessário às etapas de envelhecimento e cristalização foi de 24 h e na faixa de 26 a 32 h, respectivamente. A síntese de zeólita ZSM-5 com baixa razão

Si/Al é relatada por Wang *et al.* (2014). Esses autores sintetizaram a zeólita NaZSM-5 com razão Si/Al igual a 17 e catalisadores na forma HZSM-5 foram obtidos por meio da troca iônica dos materiais sintetizados com NH_4NO_3 . Cátions de alumínio extras a rede foram adicionados tanto nas zeólitas na forma sódica quanto nas zeólitas na forma ácida, por troca iônica com $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e os catalisadores foram aplicados a reação de desidratação do glicerol. O procedimento de síntese apresentado pelos autores envolveu o preparo de um gel, envelhecimento do mesmo a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 16 h, o qual, após a adição de outros reagentes precursores, foi mantido em autoclave a $180\text{ }^\circ\text{C}$ por 40 h.

Em diversos trabalhos analisados a respeito da reação de desidratação do glicerol a acroleína, na fase gasosa, zeólitas ZSM-5 são utilizadas na forma comercial. No estudo que relata a síntese desse tipo de zeólita com alto teor de alumínio, observou-se que o procedimento utilizado para a obtenção do catalisador é lento.

A obtenção de zeólitas ZSM-5, com razões de Si/Al na faixa de 17 a 27, é relatada por Mortola *et al.* (2010). No procedimento realizado, o gel de síntese foi preparado por meio da mistura de reagentes precursores de silício e alumínio, direcionador orgânico e água. NaCl ou NaOH foram adicionados como fonte de íons Na^+ . Após o preparo do gel de síntese, o envelhecimento do mesmo foi realizado durante 12 h, em temperatura ambiente. Os autores observaram que as zeólitas sintetizadas com NaCl apresentaram maiores áreas superficiais do que a zeólita sintetizada com NaOH. Por meio da síntese com NaCl, na proporção $\text{Na}^+/\text{Al}^{+3} = 1$, a formação de zeólitas ZSM-5 com elevada cristalinidade foi conseguida em um período de cristalização de 24 h a temperatura de $165\text{ }^\circ\text{C}$. Desse modo, a síntese de ZMS-5 seguindo o método de Mortola *et al.* (2010) para aplicação desses materiais na reação de desidratação do glicerol mostra-se conveniente, uma vez que as zeólitas com baixas razões Si/Al podem ser formadas em um curto intervalo de tempo.

3.5 INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE REAÇÃO NA DESIDRATAÇÃO DO GLICEROL

3.5.1 Velocidade espacial e concentração de glicerol

A desidratação do glicerol na fase gasosa catalisada por HZSM-5 nanocristalina foi realizada a diferentes velocidades espaciais horárias de gás e com soluções de diferentes concentrações. Foi observado que quando a concentração de glicerol e a velocidade espacial foram aumentadas, respectivamente, de 35% e 155 h^{-1} para 50% e 1438 h^{-1} , nas primeiras 10

horas de reação, a conversão de glicerol decresceu consideravelmente de 100% para 57%, enquanto a seletividade a acroleína aumentou de 60% para 67%. Na velocidade espacial de 719 h^{-1} , a conversão de glicerol e a seletividade para a acroleína foram, respectivamente, 83% e 65%. Uma das causas da desativação está relacionada a formação de coque nos catalisadores, o qual consiste em depósitos de carbono facilmente oxidáveis localizados superficialmente, formas de coque leves dispostas dentro dos microporos ou formas mais estáveis inseridas no sistema de canais da zeólita (JIA *et al.*, 2010).

Decolatti *et al.* (2015) observaram que para a reação de desidratação do glicerol catalisada por ZSM-5 a temperatura de $275 \text{ }^\circ\text{C}$, a redução da velocidade espacial horária em peso de 3 h^{-1} para $0,75 \text{ h}^{-1}$ resultou na redução da seletividade a acroleína e no aumento na conversão do glicerol. Os autores também testaram a zeólita submetida ao procedimento de dessilicalização e observaram que houve um significativo aumento na conversão do glicerol, enquanto a seletividade para acroleína foi reduzida.

3.5.2 Quantidade de água na alimentação

O efeito da presença de água na alimentação do reator foi avaliada por Kim *et al.* (2010). Os autores estudaram o desempenho de HZSM-5 com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 150 na reação de desidratação do glicerol, mantendo a concentração desse reagente fixa e igual a 8,3% em mol, enquanto a concentração de água foi variada em 15,7%, 51,9% e 91,7% em mol. Para essas condições, a conversão de glicerol foi, respectivamente, de 69%, 65,9% e 72,7%, enquanto que na seletividade a acroleína houve maior variação, sendo obtidos os valores de 13,5%, 34,3% e 73,1%. Segundo os autores, a presença de diferentes quantidades de água na alimentação do reator não teve efeito sobre a quantidade de coque depositada nos catalisadores. Apesar disso, o aumento da concentração de água na alimentação levou a redução da ocorrência de reações paralelas à formação desse produto e de reações que convertem o mesmo a outros compostos, resultando em maior seletividade para a acroleína.

3.5.3 Temperatura de reação

Kim, Jung e Park (2010) avaliaram o efeito de diferentes temperaturas de reação na formação de acroleína a partir do glicerol. Para a reação catalisada por HZSM-5 com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 150, foi observado que o aumento da temperatura de $265 \text{ }^\circ\text{C}$ para $340 \text{ }^\circ\text{C}$

resultou em maior seletividade para acroleína e conversão de glicerol, bem como na presença de maiores quantidades de coque no catalisador.

3.5.4 Presença de gás de arraste

Gu *et al.* (2012) realizaram a reação de desidratação do glicerol na ausência e presença de gás de arraste. Para essa última condição, maior conversão de glicerol e seletividade para a acroleína foram obtidas com a zeólita ZSM-11. Segundo os autores, a presença de gás de arraste proporciona maior difusão das espécies no catalisador, devido ao contínuo fornecimento de glicerol e remoção de acroleína dos canais da zeólita, e baixa as pressões parciais de reagentes e produtos, o que reduz a ocorrência de reação de desidratação intermolecular e a formação de coque.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 SÍNTESE DAS ZEÓLITAS

A síntese hidrotérmica das zeólitas ZSM-5 foi realizada seguindo o método de Mortola *et al.* (2010). Os reagentes tetraetilortosilicato (TEOS, Aldrich, 99%), hidróxido de propilamônio (TPAOH, Aldrich), isopropóxido de alumínio (Aldrich, 98%), e cloreto de sódio (Aldrich, 99,5%) foram utilizados, respectivamente, como fonte de silício, direcionador orgânico, fonte de alumínio e fonte de sódio. Materiais com razões Si/Al de 25, 50 e 75 foram sintetizados alterando a quantidade de água e tetraetilortosilicato empregados na síntese, enquanto a quantidade dos outros reagentes foi mantida constante, de acordo com as razões molares apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Razões molares de reagentes utilizados na síntese de ZSM-5

Razão Si/Al	Si: TPAOH: Al: H ₂ O: Na
25	25: 9: 1: 300: 1
50	50: 9: 1: 302: 1
75	75: 9: 1: 304: 1

No procedimento de síntese, os reagentes foram misturados, seguindo a ordem apresentada na Tabela 2, e, para a ocorrência de hidrólise dos alcóxidos, a solução resultante foi mantida a temperatura ambiente por 12 horas. Os álcoois formados foram removidos por evaporação a 80 °C. A nucleação e o crescimento dos cristais foram realizados em uma autoclave com revestimento de Teflon, a temperatura de 165 °C e pressão autógena, durante 22 horas. O gel foi centrifugado a 15000 rpm e 10 °C, por 25 minutos, os sólidos recuperados foram lavados com água destilada. A fim de remover o direcionador orgânico utilizado na síntese, as etapas de centrifugação e lavagem foram realizadas duas vezes. A secagem da zeólita foi realizada em estufa a 80 °C e o processo de calcinação, realizado com a finalidade de remover totalmente o direcionador orgânico da estrutura da zeólita, ocorreu em mufla, em atmosfera ambiente, a 500 °C por 4 horas, com uma rampa de aquecimento de 10 °C/minuto. As zeólitas sintetizadas foram denominadas NaZ25, NaZ50 e NaZ75.

As zeólitas obtidas, NaZSM-5, foram convertidas para a forma HZSM-5 seguindo o método apresentado por Silva (2012). As zeólitas foram misturadas solução NH₄Cl 1 mol/L,

na razão 1 g de zeólita por 50 mL de solução, durante 1 hora a temperatura de 80 °C e recuperadas por centrifugação. Esse procedimento foi realizado três vezes, a fim de obter completa troca dos íons sódio por íons amônio. Após as trocas os materiais foram lavados com água e centrifugados a 8000 rpm durante 20 minutos. A etapa de lavagem foi repetida cinco vezes. Esses materiais foram denominados Z25, Z50 e Z75. Posteriormente, os materiais foram secos por 12 horas a 80 °C. As zeólitas HZSM-5 foram obtidas após a etapa de calcinação, a qual foi realizada em mufla, em atmosfera ambiente, a 400 °C durante 3 horas. Essas zeólitas foram denominadas HZ25, HZ50 e HZ75.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS

4.2.1 Difração de raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X foi realizada com objetivo de confirmar a formação de zeólitas do tipo ZSM-5 por meio do método de síntese utilizado. Através dos resultados de DRX também foram realizadas estimativas dos tamanhos de cristalino dos materiais, por meio da equação de Scherrer, Equação 2. Os difratogramas das zeólitas foram obtidos no difratômetro Rigaku Multiflex DMAX 2500 PC, com filtro de Ni, e D8 Advance Bruker, empregando uma fonte de radiação do tipo $\text{CuK}\alpha$ de comprimento de onda igual a 0,154 nm. A análise dos materiais foi realizada entre as posições $2\theta = 5$ e 55° , sendo o passo de $0,02^\circ$ e o tempo de integração igual a 2 segundos por passo. O software OriginPro 8 foi utilizado para o tratamento dos dados.

A caracterização por DRX foi realizada no Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul (CEME-Sul) da FURG.

4.2.2 Fisissorção de N_2

A técnica de caracterização de fisissorção de N_2 possibilitou obter os valores de área superficial específica, área externa e volume dos poros das zeólitas.

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 foram obtidas a 77 K, em um equipamento Micromeritics 2020. As zeólitas foram submetidas a um pré-tratamento a 120 °C por 12 horas, visando a remoção de umidade e de moléculas fisissorvidas nas amostras. O método de BET foi aplicado para realizar a estimativa da área superficial específica das zeólitas e o método t-plot para estimar a área superficial externa e o volume dos poros.

As análises de fisissorção de nitrogênio foram realizadas no Instituto de Física da Universidade de São Paulo – USP.

4.2.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier foi empregada a fim de observar a presença vibrações características de unidades tetraédricas TO_4 e identificar grupos hidroxila na estrutura das zeólitas.

Um espectrofotômetro Shimadzu 01722, modelo IR Prestige – 21 foi utilizado para realizar as medidas de FTIR por refletância difusa. Brometo de potássio P.A. (Vetec) foi utilizado para dispersar as amostras. Foram realizadas 45 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} e obtidos espectros na região de $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$.

As medidas de FTIR foram realizadas na Escola de Química de Alimentos (EQA) da FURG.

4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A morfologia das zeólitas sintetizadas foi analisada por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a distribuição dos elementos constituintes desses materiais foi avaliada por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

Para realizar as caracterizações por MEV foi utilizado um equipamento da JEOL JSM 6610 LV, operando entre 10 e 20 kV, sendo as micrografias obtidas por detecção dos elétrons secundários. Para a realização da técnica, um banho ultrassônico foi utilizado para dispersar as zeólitas em álcool isopropílico (Sigma-Aldrich). As amostras foram dispostas em *stubs* com o auxílio de uma fita adesiva de carbono e recobertas com ouro em um equipamento da Dentun Vacuum (Desk V), onde ficaram expostas por 240 segundos a uma corrente de 50 mA.

A técnica de EDS também foi realizada no equipamento da JEOL JSM 6610 LV, com uma distância de trabalho de 10 cm. A quantificação de elementos presentes nas zeólitas foi estabelecida como o valor médio de três pontos analisados em cada amostra sintetizada. Para a realização dos mapeamentos as amostras foram escaneadas por um tempo igual a 1500 segundos.

A caracterização das amostras por MEV/EDS foi realizada no Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul (CEME-Sul) da FURG.

4.2.5 Análise térmica (TG/DTG)

Por meio da técnica de análise térmica foi possível analisar a presença de água e material orgânico remanescentes nas zeólitas após a síntese desses materiais. Um equipamento TA Micrometrics 2050 TGA foi utilizado para a realização da análise termogravimétrica (TG), na qual as amostras foram aquecidas até 1200 °C, a taxa de 10 °C/min, em atmosfera de ar sintético a uma vazão de 100 mL/min.

A técnica de TG/DGT foi realizada no Laboratório de Catálise (LabCat) da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar.

4.3 REAÇÃO DE DESIDRATAÇÃO DO GLICEROL

4.3.1 Preparação do catalisador

O leito catalítico foi preparado a partir de 80 mg de catalisador, o qual foi submetido a um processo de secagem com N₂ a 150 °C por 30 minutos, com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min. Após, o catalisador foi levado a temperatura de reação com uma rampa de 10 °C/min sob fluxo de N₂.

4.3.2 Reação de desidratação do glicerol

O sistema utilizado para realizar a reação de desidratação do glicerol, localizado no Laboratório de Catálise e Reatores Químicos da Universidade Federal do Rio Grande, é apresentado na Figura 13. Uma solução aquosa na concentração de 10% em massa de glicerol (Synth, 99,5%), na vazão de 0,05 mL/min, é alimentada a um ponto de mistura por meio de uma bomba peristáltica acoplada a um sistema de controle de vazão (1). No ponto de mistura, a solução de glicerol é arrastada por uma corrente de N₂ a 30 mL/min (2). Após, a mistura reacional passa por uma tubulação aquecida a 170 °C (3) e, então, é alimentada a um reator de aço inox, o qual está localizado dentro de um forno com temperatura controlada a 300 °C. O efluente do reator é inicialmente resfriado a 5 °C e após passa por um banho de gelo, os

produtos gasosos (4) são eliminados do sistema pelo sistema de exaustão, ou podem ser analisados por cromatografia gasosa. Os produtos líquidos (5) foram coletados em intervalos de 1 hora para posterior análise por cromatografia gasosa. As amostras foram mantidas sobre refrigeração para evitar possíveis degradações dos produtos.

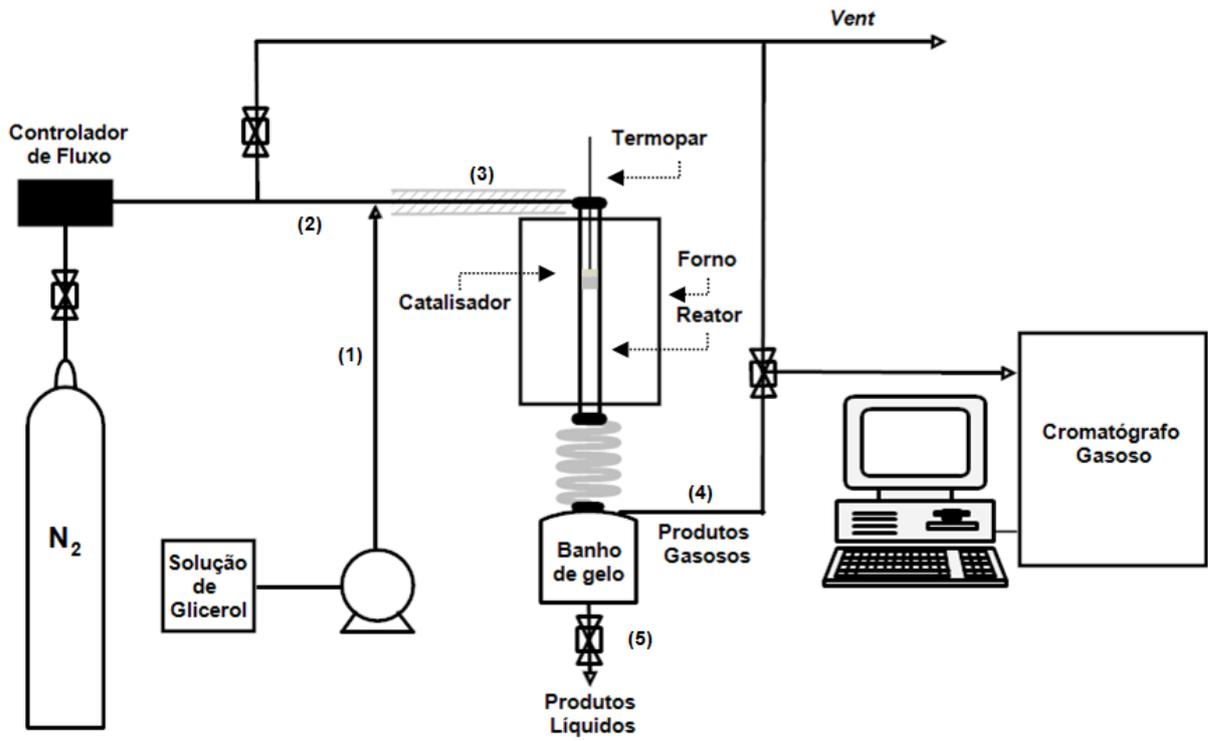
Para a análise dos produtos da fase líquida, um cromatógrafo Shimadzu modelo GC-2014 com coluna capilar Rtx-5, de dimensões iguais a 30 m x 0,25 mm e espessura do filme de 0,25 μm , foi utilizado. Nitrogênio foi utilizado como gás de arraste, a uma velocidade de 15 cm/s. A temperatura do injetor foi mantida em 250 $^{\circ}\text{C}$ e a razão de *split* foi estabelecida em 50. Um detector por ionização em chama foi empregado nas análises e mantido a temperatura de 250 $^{\circ}\text{C}$.

A conversão de glicerol foi calculada pela Equação 3, onde m_{Gi} é a massa de glicerol alimentada ao reator no tempo zero e m_{Gf} é a massa de glicerol no efluente do reator em um tempo t .

$$X_G = \frac{m_{Gi} - m_{Gf}}{m_{Gi}} \times 100 \quad (\text{Eq. 3})$$

O percentual de acroleína formado nas reações estudadas foi calculado pela Equação 4, onde $A_{\text{Acroleína}}$ é o valor da área do pico de acroleína, obtido por análise do cromatograma em um tempo t , e $A_{\text{Glicerol convertido}}$ é o valor da área do glicerol convertido, obtido pela diferença entre a área de glicerol no tempo zero e a área de glicerol em um tempo t .

$$\text{Acroleína (\%)} = \frac{A_{\text{Acroleína}}}{A_{\text{Glicerol convertido}}} \times 100 \quad (\text{Eq. 4})$$

Figura 13 – Sistema reacional para a desidratação do glicerol

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

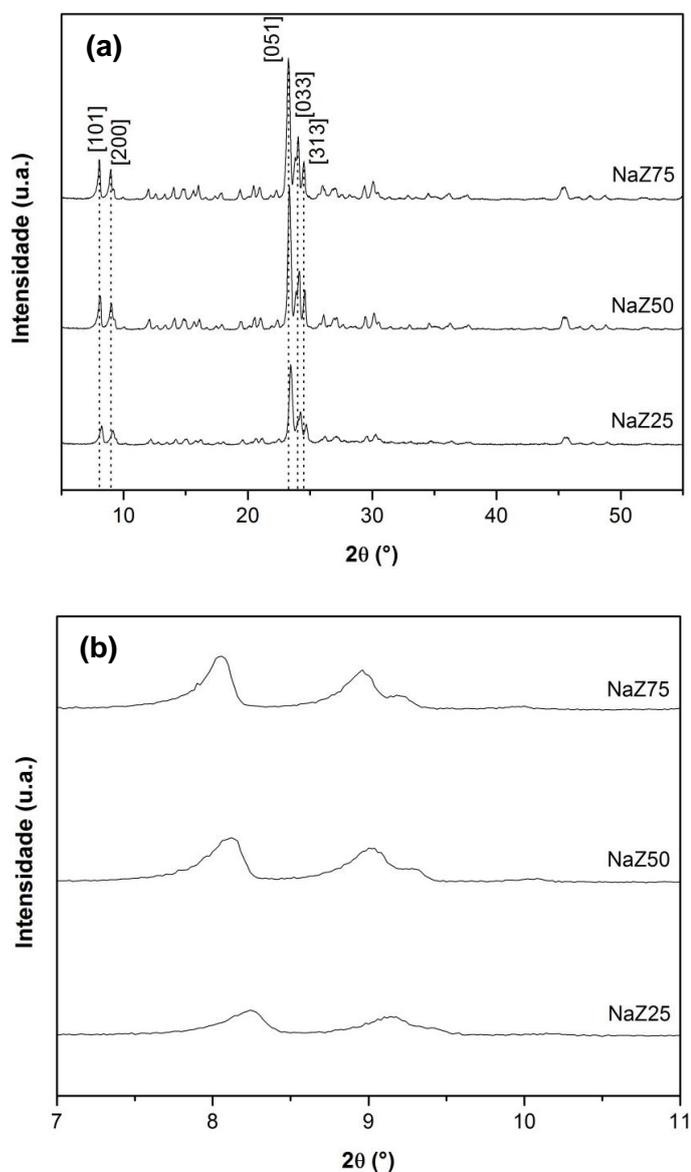
5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS

5.1.1 Difração de raios-X

A Figura 14 (a) apresenta os difratogramas das zeólitas NaZ25, NaZ50 e NaZ75. Os resultados obtidos estão de acordo com o padrão de difração da zeólita ZSM-5, com picos intensos nas posições próximas a $2\theta = 8,01^\circ$, $8,90^\circ$, $23,10^\circ$, $23,98^\circ$ e $24,61^\circ$ os quais representam os planos cristalinos [1 0 1], [2 0 0], [0 5 1], [0 3 3] e [3 1 3], respectivamente (TREACY; HIGGINS, 2001). Os picos observados nos difratogramas caracterizam a formação de zeólita ZSM-5 pura, a presença de outras fases não foi identificada.

A intensidade e posição dos picos dos padrões de difração podem variar com mudanças na composição atômica da estrutura da zeólita (CHUNG; SMITH, 1999). Observa-se que houve a redução da intensidade dos picos nas posições próximas a $8,0^\circ$ e $9,0^\circ$ com o aumento do teor de alumínio nos materiais, conforme demonstrado na Figura 14 (b), o que está de acordo com o relatado na literatura (AL-DUGHAIHER; LASA, 2014). Observa-se na Figura 14 (b) que o difratograma da zeólita ZSM-5 com razão Si/Al de 25 apresenta picos mais largos, o que pode estar relacionado a formação de cristalitos de menores dimensões.

Figura 14 – (a) Difratogramas de raios-X das zeólitas NaZ25, NaZ50 e NaZ75 (b) Imagem ampliada na faixa de 7–11°.



Conforme apresentado na Tabela 3, os tamanhos de cristalito das zeólitas NaZ25, NaZ50 e NaZ75, calculados pela equação de Scherrer, foram 42, 48 e 46 nm. Para o cálculo, foi considerado o pico de maior intensidade, na posição $2\theta = 23,10^\circ$. Observa-se que os tamanhos de cristalito não variam proporcionalmente às quantidades de silício e alumínio utilizadas na síntese dos materiais. É relatado na literatura que zeólitas ZSM-5 comerciais apresentaram tamanhos de cristalito de aproximadamente 55 nm, independente da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dos materiais (KIM; JUNG; PARK, 2010). No entanto, Shirazi, Jamshidi e Ghasemi (2008) sintetizaram zeólitas ZSM-5 e observaram que o tamanho de cristalito dos materiais variou proporcionalmente a razão Si/Al dos mesmos. O principal fator que

influencia o tamanho de cristalito das zeólitas é a razão entre a taxa de nucleação e crescimento dos cristais (CHEN; DEGRAN JUNIOR; SMITH, 1994).

Tabela 3 – Tamanhos de cristalito das zeólitas calculados por difração de raios-X.

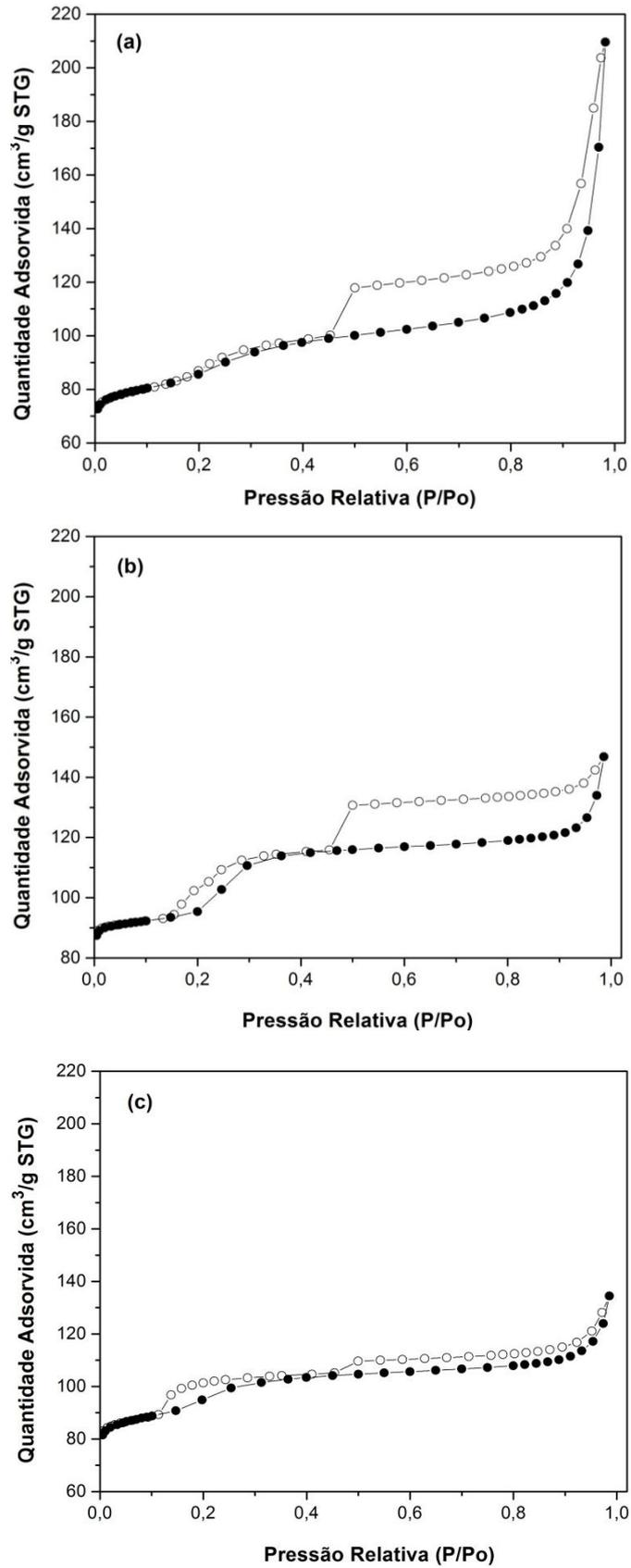
Razão Si/Al	Tamanho de cristalito (nm)
25	42
50	48
75	46

5.1.2 Fisissorção de N₂

As Figuras 15 (a), (b) e (c) apresentam as isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para as zeólitas NaZ25, NaZ50 e NaZ75, respectivamente. Os resultados apresentaram a combinação das isotermas do tipo I e tipo IV, indicando a presença de microporos e mesoporos nas zeólitas. Também se observa a presença de histerese do tipo H3, Figura 15 (a), a qual é obtida com materiais constituídos de agregados de partículas que originam poros com formato de fenda, e de histerese do tipo H4, Figuras 15 (b) e (c), o que indica a presença de poros estreitos com formato de fenda nos materiais (SING *et al.*, 1985).

Na faixa de pressão relativa entre 0,4 a 1 o fenômeno de histerese é decorrente da condensação de adsorbato nos mesoporos das zeólitas. Também se verifica, nas Figuras 15 (a), (b) e (c), a ocorrência de histerese na faixa de pressões relativas entre 0,1 a 0,4. A presença de histerese na faixa de pressões relativas entre 0,1 e 0,3 está relacionada com a passagem do adsorbato de um estado desordenado, ou de baixa densidade, para um estado ordenado, ou de alta densidade (THOMMES, 2007). Esse tipo de histerese não fornece informações a respeito da porosidade e está associada somente a transição de fase do fluido, semelhante ao que ocorre em microporos (GROEN; PEFFER; PÉREZ-RAMÍREZ, 2003).

O aumento da concentração de íons Al na estrutura das zeólitas influencia as interações eletrostáticas entre adsorvente e adsorbato, dificultando a passagem de N₂ para um estado ordenado (THOMMES, 2007). Por esta razão, a formação de histerese mais discreta a baixas pressões relativas foi observada com a zeólita que apresenta maior teor de alumínio na composição, conforme observado na Figura 15 (a), enquanto nas zeólitas de razão Si/Al iguais a 50 e 75, Figuras 15 (b) e (c), a histerese em baixas pressões relativas é mais pronunciada. Zhang *et al.* (2015) também observaram a existência de histerese a baixas pressões relativas nas isotermas de zeólitas ZSM-5 com altas razões Si/Al.

Figura 15 – Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para zeólitas NaZ25, NaZ50 e NaZ75.

As propriedades texturais das zeólitas NaZ25, NaZ50 e NaZ75, calculadas pelo método de BET e t-plot, são apresentadas na Tabela 4. Verifica-se que as áreas superficiais específicas dos materiais aumentam com a razão Si/Al dos mesmos, o que está de acordo com o encontrado na literatura (ALI, BRISDON e THOMAS, 2003). Após a troca de íons Na⁺ por H⁺, relata-se na literatura que a variação no valor de área BET é inferior a 7% (BOUBAKER *et al.*, 2004). A área externa, obtida pelo método t-plot, está relacionada a presença de microporos nos materiais.

Tabela 4 – Propriedades texturais das zeólitas NaZ25, NaZ50 e NaZ75.

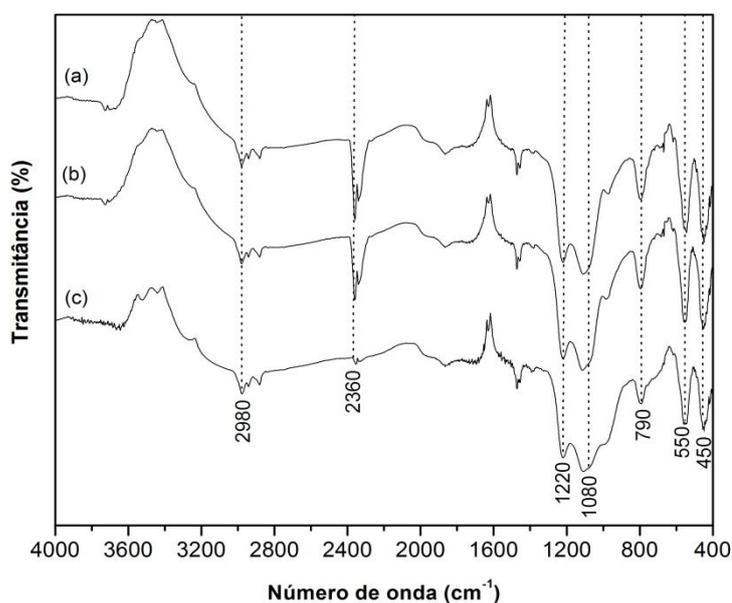
Razão Si/Al	Área BET (m²/g)	Área Externa (m²/g)	Volume de poros (cm³/g)	Volume de microporos (cm³/g)	Volume de mesoporos (cm³/g)
25	298	80,6	0,179	0,094	0,085
50	303	42	0,186	0,127	0,059
75	329	80,2	0,170	0,107	0,063

5.1.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 16 apresenta os espectros de infravermelho para as zeólitas NaZ25, NaZ50 e NaZ75. A banda de absorção próxima a 450 cm⁻¹ é atribuída a vibração de flexão de ligações T-O internas de SiO₄ e AlO₄, onde T representa um átomo de Si ou Al (YARIPOUR *et al.*, 2015), enquanto a banda em 550 cm⁻¹ está relacionada ao duplo anel de cinco membros da estrutura MFI (WANG *et al.*, 2016). As bandas em 450 e 550 cm⁻¹ indicam que a formação da zeólita ZSM-5 foi conseguida (SHUKLA; PANDYA, 1989).

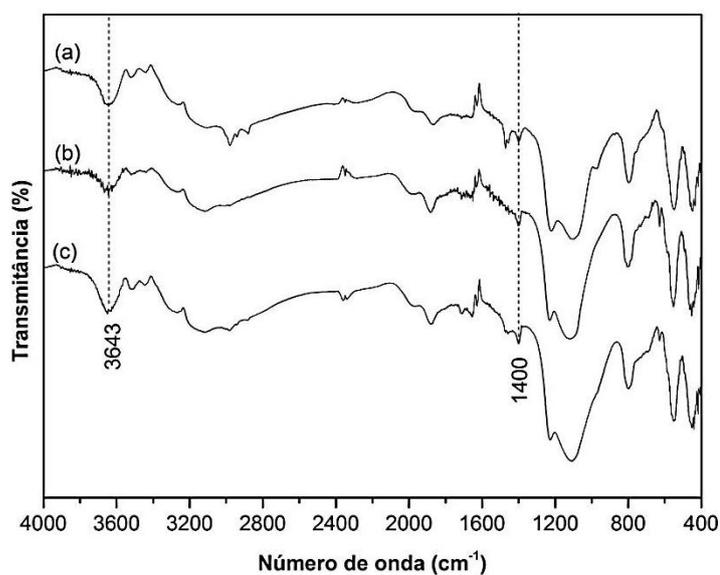
A banda de absorção na região próxima a 800 cm⁻¹ é referente ao estiramento simétrico de ligações Si-O-T externas (SHIRAZI; JAMSHIDI; GHASEMI, 2008), enquanto os estiramentos assimétricos internos de ligações Si-O-T resultam na banda na posição 1100 cm⁻¹ (WU *et al.*, 2013). O estiramento assimétrico externo de estruturas de quatro cadeias constituídas de anéis de cinco membros da estrutura da zeólita ZSM-5 resulta na banda de absorção próxima a 1225 cm⁻¹ (YARIPOUR *et al.*, 2015). As bandas em 2360 cm⁻¹ são características de CO₂ do ambiente (CEJKA; ZILKOVA; NACHTIGALL, 2005). A banda de absorção próxima a 3000 cm⁻¹ está relacionada a presença de água adsorvida na superfície dos materiais (HAO *et al.*, 2015).

Figura 16 – Espectros de infravermelho com transformada de Fourier para as zeólitas (a) NaZ75, (b) NaZ50 e (c) NaZ25.

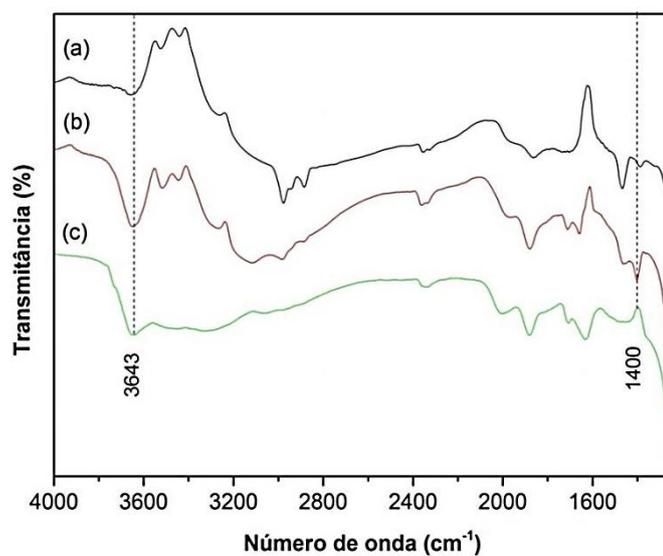
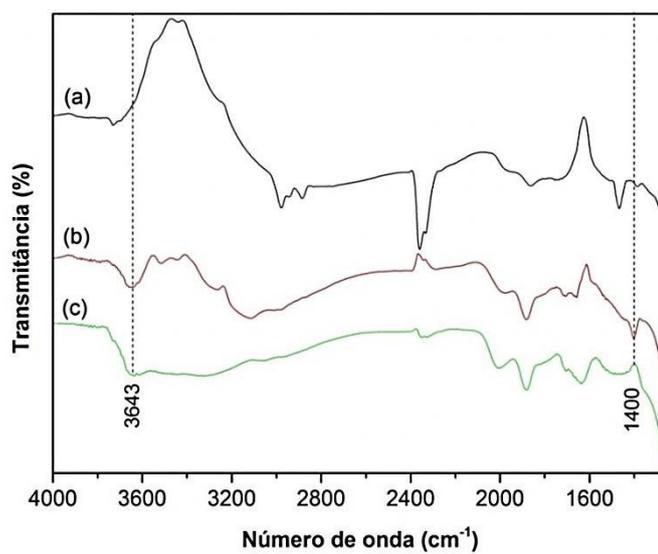
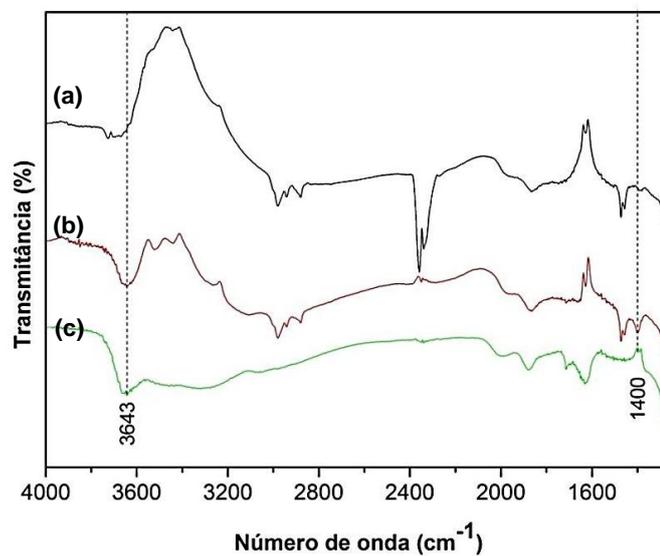


A Figura 17 apresenta os espectros de infravermelho das zeólitas após a troca iônica com cloreto de amônio. Verifica-se que as bandas características da estrutura da zeólita ZSM-5 são mantidas e novas bandas em 1400 cm^{-1} e 3643 cm^{-1} são observadas.

Figura 17 – Espectros das zeólitas (a) Z75, (b) Z50 e (c) Z25.



As Figuras 18, 19 e 20 apresentam, respectivamente, a comparação entre os espectros de infravermelho, na faixa de $4000\text{ a }1250\text{ cm}^{-1}$, das zeólitas NaZ25, Z25 e HZ25, NaZ50, Z50 e HZ50 e NaZ75, Z75 e HZ75.

Figura 18 – Espectros das zeólitas (a) NaZ25 (b) Z25 (c) HZ25.**Figura 19** – Espectros das zeólitas (a) NaZ50 (b) Z50 e (c) HZ50.**Figura 20** – Espectros das zeólitas (a) NaZ75 (b) Z75 (c) HZ75.

Após a troca iônica foi verificado nos espectros das três amostras, o aparecimento de uma banda de absorção na posição 1400 cm^{-1} , a qual é característica do modo flexão e estiramento de ligações N–H (ALI; BRISDON; THOMAS, 2003), as quais estão relacionadas a íons amônio ligados a estrutura da zeólita. Nos espectros das zeólitas HZ25, HZ50 e HZ75 bandas largas em 3400 cm^{-1} podem ser identificadas, as quais estão relacionadas a presença de moléculas de água ligadas a estrutura dos materiais (BISWAS; SAHA; GHOSH, 2007). Também se observou nos espectros das amostras trocadas a presença de uma banda de absorção em 3643 cm^{-1} , o que indica a presença de grupos hidroxila ligados em ponte a átomos de silício e alumínio (WU *et al.*, 2013) e, portanto, indicam a presença de sítios ácidos de Brønsted nas zeólitas. Outros autores identificaram esse tipo de sítio ácido por bandas em posições próximas a 3610 cm^{-1} (TOPSOE; JOENSEN; DEROUANE, 1988). Em zeólitas, as bandas de absorção na região compreendida entre 3600 e 3650 cm^{-1} são características da acidez de Brønsted, de acordo com a Tabela 1 (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003).

Após a calcinação das amostras, as bandas em 1400 cm^{-1} desaparecem devido à decomposição térmica de NH_4 em $\text{NH}_{3(g)}$ e H^+ , o qual se mantém ligado a estrutura da zeólita. O procedimento de calcinação foi realizado abaixo de $500\text{ }^\circ\text{C}$ a fim de evitar a ocorrência de dehidroxilação e, conseqüentemente, remoção de sítios ácidos da zeólita (NAYAK; CHOUDHARY, 1982). Dessa forma, os sítios ácidos de Brønsted continuaram presentes nas amostras após a calcinação, conforme indicado pela permanência da bandas em 3643 cm^{-1} nas Figuras 18 (c), 19 (c) e 20 (c).

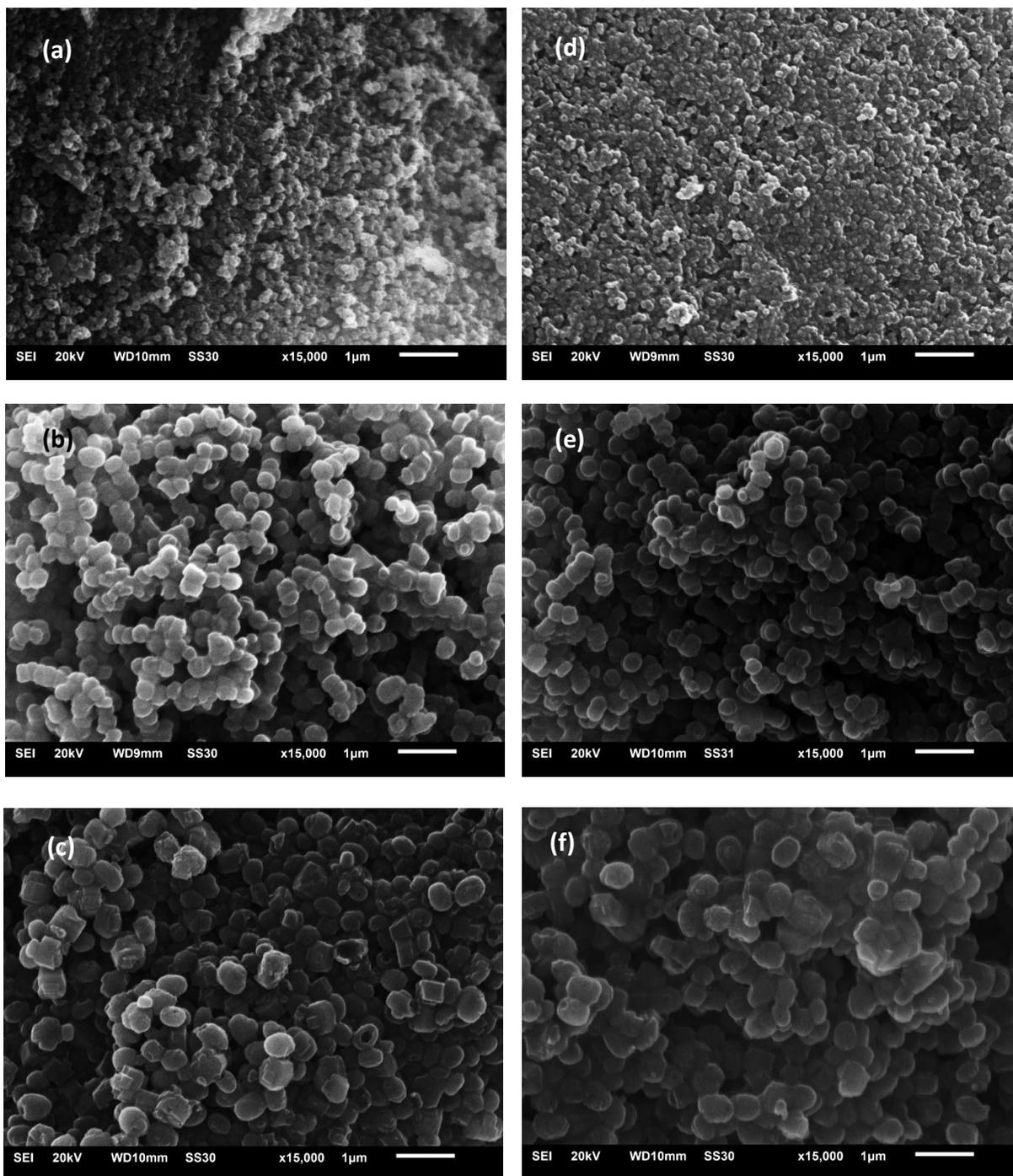
5.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

As Figuras 21 (a), (b) e (c) apresentam as micrografias das zeólitas NaZ25, NaZ50 e NaZ75, enquanto as Figuras 21 (d), (e) e (f) demonstram as micrografias de HZ25, HZ50 e HZ75, respectivamente. Observa-se que as partículas dos catalisadores encontram-se aglomeradas e possuem morfologia esférica, resultados semelhantes para zeólitas ZSM-5 são encontrados na literatura (BAYAT; SADRAMELI; TOWFIGHI, 2016; YARIPOUR, *et al.*, 2015; ALI; BRISDON; THOMAS, 2003). Não foi possível realizar a estimativa dos tamanhos dos cristais individuais por meio das micrografias obtidas, visto que foram formados aglomerados de cristalitos, cujas dimensões foram medidas a partir dos difratogramas de

raios-X. Portanto, por meio das micrografias, somente foi possível observar os tamanhos dos aglomerados formados.

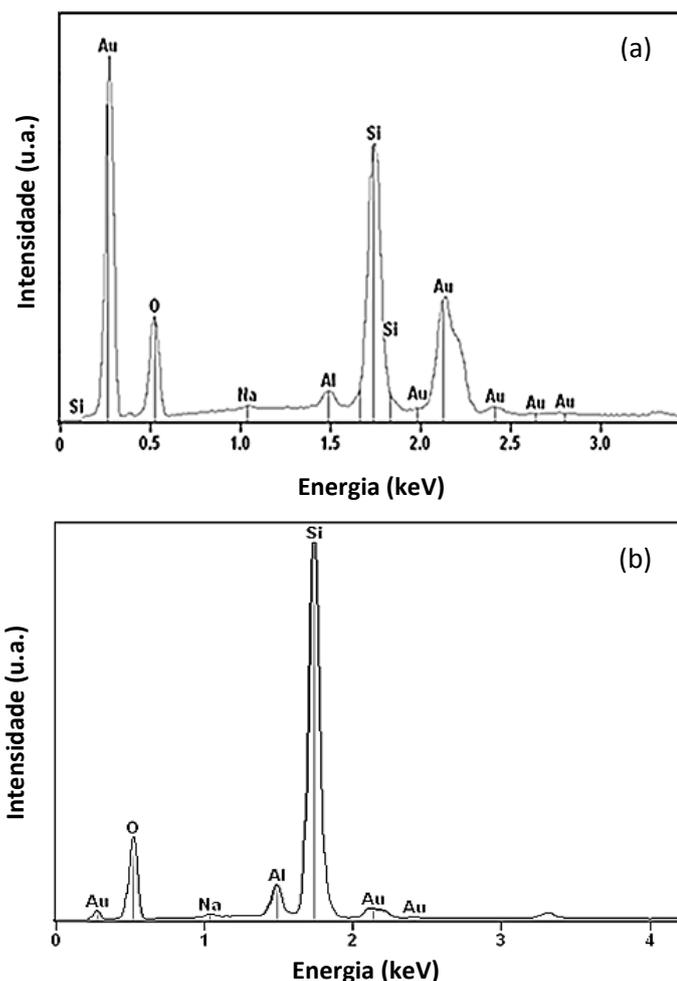
Para as zeólitas NaZ25 e HZ25 foi estimado que os aglomerados possuem 100 nm e são constituídos por cristalitos de 42 nm. Para as zeólitas NaZ50 e HZ50, os maiores aglomerados têm 300 nm e são formados por partículas de 48 nm, enquanto para as zeólitas NaZ75 e HZ75 foram observados aglomerados com até 500 nm, constituídos por cristalitos de 46 nm. Verifica-se que há redução nos tamanhos dos aglomerados com o aumento do teor de alumínio nas zeólitas. É relatado na literatura que zeólitas ZSM-5 sintetizadas com maiores quantidades de alumínio, e, portanto, menores razões Si/Al, apresentaram menores tamanhos de partículas, o que foi relacionado ao alumínio ser a espécie química menos solúvel presente na síntese da zeólita e, portanto, o reagente limitante do crescimento dos cristais (PETRIK; O'CONNOR; SCHWARZ, 1995).

Figura 21 – Micrografias das zeólitas (a) NaZ25, (b) NaZ50, (c) NaZ75, (d) HZ25, (e) HZ50 e (f) HZ75.



As Figuras 22 (a) e (b) apresentam os espectros de energia dispersiva (EDS) das zeólitas NaZ25 e HZ25. Os elementos identificados nos espectros foram silício, alumínio, oxigênio e sódio, os quais pertencem a estrutura da zeólita, e ouro, proveniente do recobrimento das amostras necessário à realização da técnica de caracterização.

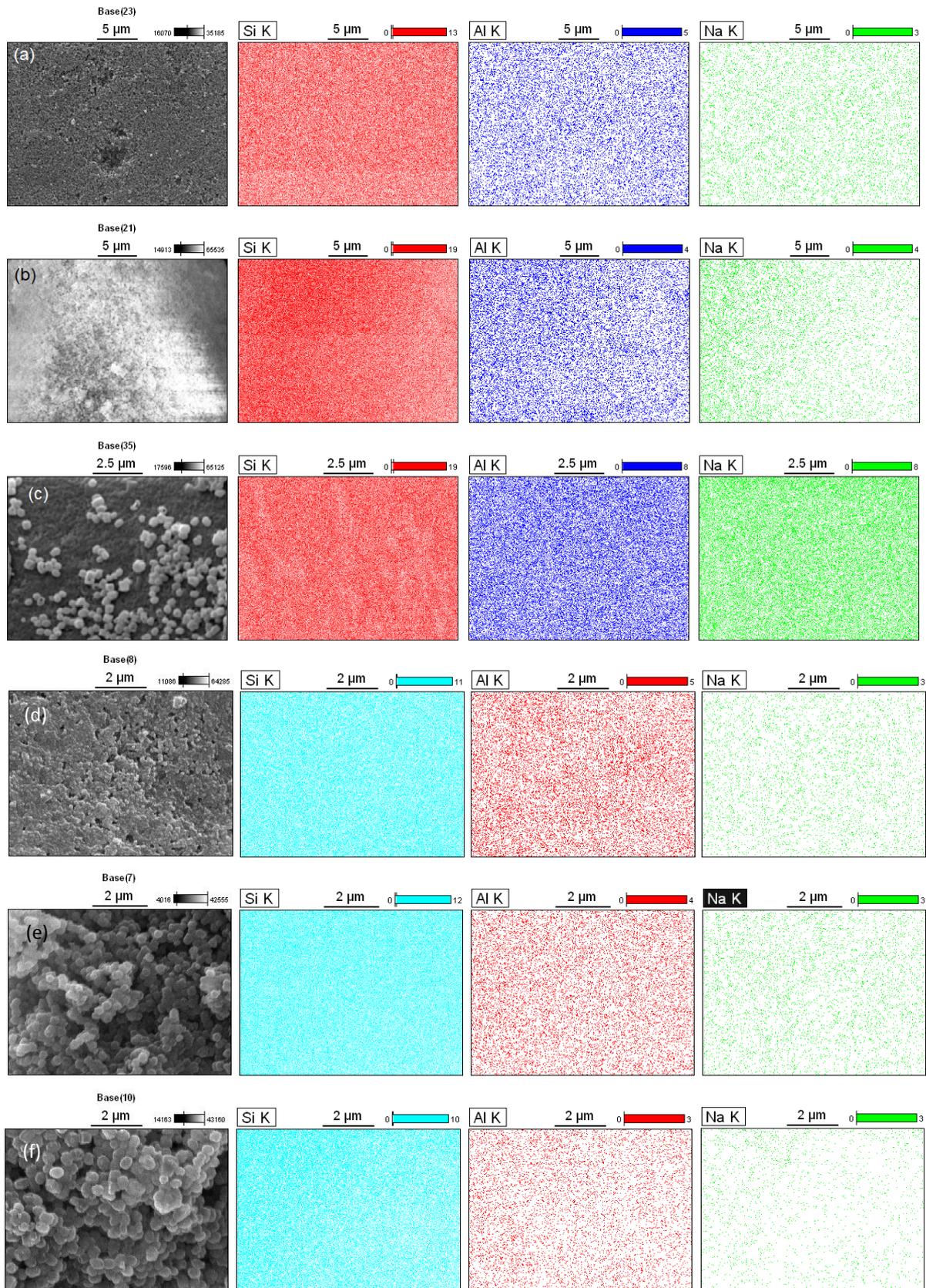
Figura 22 – Espectro de energia dispersiva para as zeólitas (a) NaZ25 e (b) HZ25.



A quantificação dos elementos realizados por EDS, considerando-se a média obtida por três pontos analisados, revelou que as amostras NaZ25 e NaZ50 continham Si, Al e Na em quantidades próximas as utilizadas na síntese das zeólitas. Porém, para a zeólita com razão Si/Al de 75 a quantificação dos elementos por EDS revelou valores menores do que os esperados. Essa análise foi realizada em uma região específica da amostra e pode-se considerar que o resultado obtido é pouco preciso do ponto de vista quantitativo. Também foi observado, por meio da quantificação por EDS, que as amostras na forma ácida continham quantidades inferiores de Na em comparação com as amostras na forma sódica, indicando que a substituição dos íons Na^+ por H^+ foi conseguida por meio do procedimento de troca iônica utilizado.

O mapeamento dos elementos das zeólitas NaZ25, NaZ50, NaZ75, HZ25, HZ50 e HZ75 são apresentados nas Figuras 23 (a), (b), (c), (d), (e) e (f), respectivamente. Observa-se que há uma distribuição uniforme dos elementos nas amostras.

Figura 23 – Mapeamentos dos elementos das zeólitas (a) NaZ25, (b) NaZ50, (c) NaZ75, (d) HZ25, (e) HZ50 e (f) HZ75.

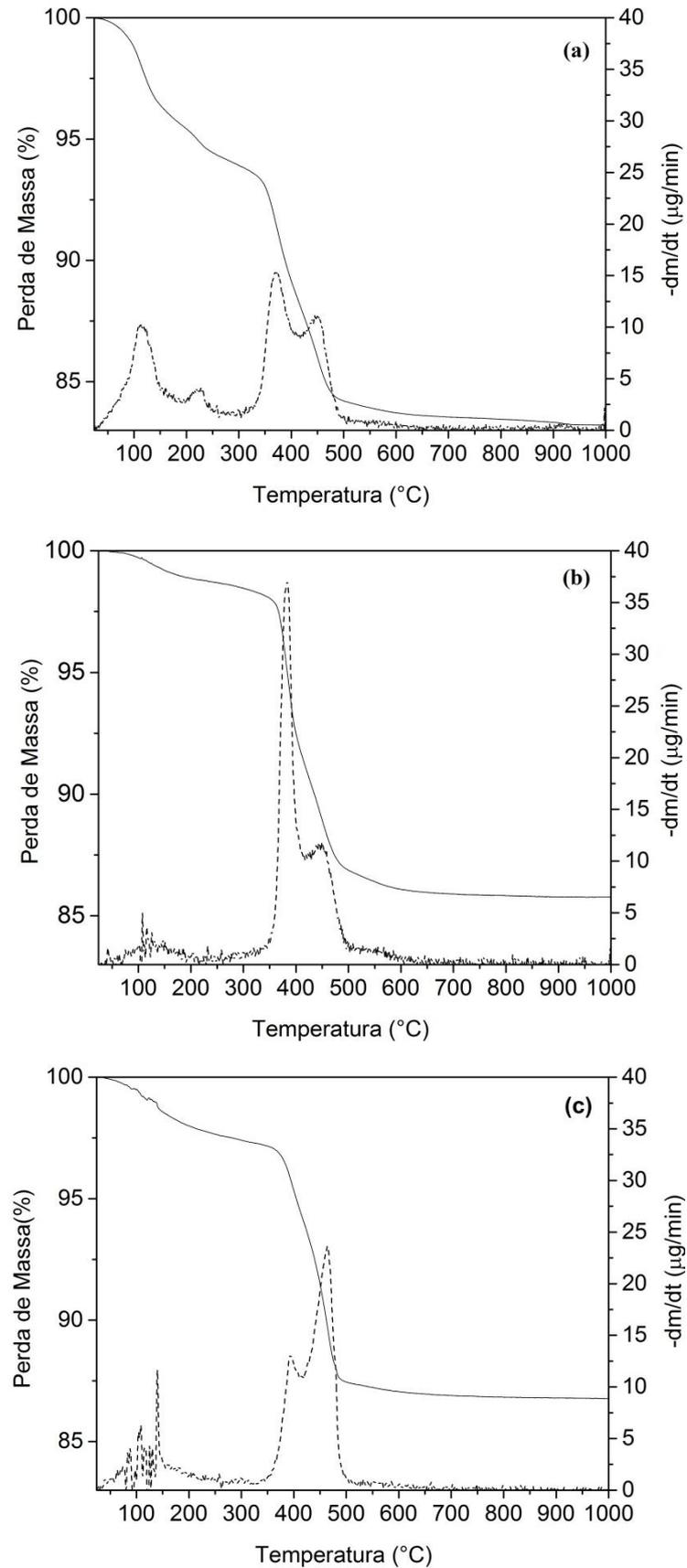


5.1.5 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

As Figuras 24 (a), (b) e (c) apresentam as curvas de análise termogravimétrica e as respectivas derivadas para as zeólitas sintetizadas. A variação de massa observada na faixa de temperatura de 30 a 160 °C ocorre devido a eliminação de água fisissorvida na superfície externa das zeólitas, enquanto a remoção de água existente na estrutura dos materiais ocorre de 160 a 340 °C. Já a variação de massa a temperaturas mais altas, na faixa de 345 a 500 °C, ocorre devido a decomposição oxidativa do direcionador orgânico localizado nos poros das zeólitas (WU *et al.*, 2013).

Para as zeólitas NaZ25, NaZ50 e NaZ75 foram observadas variações de massa iguais a 17,4%, 14,8% e 13,2%, respectivamente, as quais ocorreram devido à perda de água e direcionador orgânico dos materiais. Em zeólitas HZSM-5 a adsorção de moléculas de água ocorre em grupos ácidos Si-OH-Al encontrados em anéis de 10-membros da estrutura, enquanto as sequências de átomos de silício e oxigênio [Si-O-(Si-O)_n-Si], que fazem parte da constituição da zeólita, possuem caráter hidrofóbico (SAZAMA *et al.*, 2008).

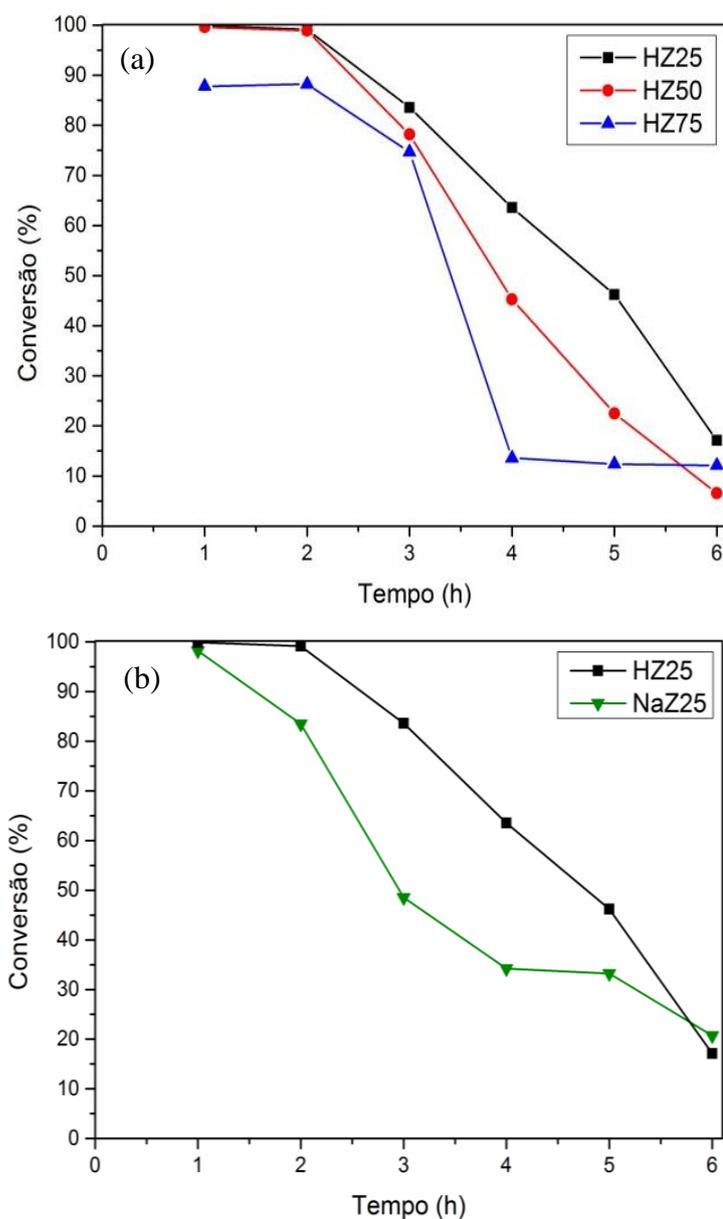
Dessa forma, quando submetidas a análise termogravimétrica, as zeólitas com menores razões Si/Al, que possuem maior teor de alumínio na estrutura, apresentaram aumento na variação de massa devido a maior quantidade de água adsorvida na estrutura das mesmas, visto que quantidades iguais de direcionador orgânico foram utilizadas na síntese dos materiais. Resultados de análise termogravimétrica semelhantes são encontrados na literatura, onde zeólitas com maiores razões SiO₂/Al₂O₃ apresentaram menor variação de massa, o que foi relacionado ao caráter hidrofóbico e menor acidez desses materiais (ALI; BRISDON; THOMAS, 2003).

Figura 24 – Termogramas das zeólitas (a) NaZ25, (b) NaZ50 e (c) NaZ75.

5.2 REAÇÃO DE DESIDRATAÇÃO DO GLICEROL

A Figura 25 (a) apresenta os resultados de conversão de glicerol com as zeólitas HZ25, HZ50 e HZ75, enquanto a Figura 25 (b) apresenta a comparação de desempenho entre NaZ25 e HZ25. Para as condições reacionais utilizadas, o valor de velocidade espacial horária em massa (WHSV), calculado pela Equação A1, foi de $38,475 \text{ h}^{-1}$.

Figura 25 – Conversão de glicerol na reação de desidratação com as zeólitas (a) HZ25, HZ50 e HZ75; (b) HZ25 e NaZ25.



Observa-se na Figura 25 (a) que nas duas primeiras horas de reação os catalisadores HZ25 e HZ50 apresentam estabilidade com conversões próximas a 99%, enquanto a conversão de glicerol em HZ75 fica em torno de 88%. Verifica-se que HZ50 desativa mais rapidamente do que HZ25, após 6 horas de reação as conversões nesses materiais são de 7% e 17%, respectivamente. A desativação de zeólitas está relacionada a formação de coque nesses materiais, o que pode bloquear os poros e cobrir os sítios ácidos do catalisador (GU *et al.*, 2012).

Por meio dos resultados de fisissorção de N₂ foi observado que HZ50 e HZ25 apresentam áreas superficiais semelhantes. Porém, HZ25 possui o menor tamanho de cristalito dentre as amostras, conforme observado na Tabela 3, o que minimiza a resistência a difusão de glicerol e produtos nos canais do material (GU *et al.*, 2012) e resulta em melhor desempenho catalítico ao longo do tempo. Além disso, a difusão das espécies químicas em HZ25 é favorecida pelo maior volume de mesoporos desta zeólita, de acordo com os resultados apresentados na Tabela 4. As maiores conversões de glicerol obtidas em HZ25 também podem estar relacionadas ao maior teor de alumínio neste material o que aumenta a probabilidade da existência de sítios ácidos de Brønsted no catalisador, os quais são formados pela inclusão de átomos de Al na rede formada por Si e O (JIA *et al.*, 2010). Diversos autores relatam que esses sítios participam da conversão do glicerol a acroleína (POSSATO *et al.*, 2013; YODA; OOTAWA, 2009; WANG *et al.*, 2014).

Na última hora de reação a conversão de glicerol em HZ75 foi de 12%, o qual é um valor maior em relação ao obtido em HZ50. Porém, no decorrer da reação, baixas conversões de glicerol foram obtidas com HZ75 em comparação com HZ25 e HZ50. Foi observado que a partir da quarta hora de reação a zeólita HZ75 apresentou-se estável com conversões em torno de 12%. A estabilidade apresentada por HZ75 no final do teste catalítico está associada a maior área superficial deste catalisador em relação aos outros materiais, o que favorece a existência de elevada quantidade de sítios ativos expostos em HZ75 para a ocorrência da desidratação do glicerol.

Conforme foi verificado por análise termogravimétrica, a zeólita HZ25 possui maior afinidade por água. Alguns autores relacionaram a hidrofiliabilidade de zeólitas HZSM-5 de baixas razões SiO₂/Al₂O₃ com o pior desempenho desses catalisadores em relação a materiais com razões maiores, devido à forte adsorção de água no material causar o bloqueio dos sítios ativos do catalisador (KIM; JUNG; PARK, 2010). No entanto, observa-se na Figura 25 (a) que as maiores conversões de glicerol foram obtidas com HZ25 e, portanto, a hidrofiliabilidade deste material não reduziu sua atividade em comparação a HZ50 e HZ75.

A Figura 25 (b) apresenta a comparação de desempenho das zeólitas na forma sódica e na forma ácida, ambas com razão Si/Al de 25. Verifica-se que o catalisador HZ25 apresenta melhor desempenho do que NaZ25 ao longo da reação. Este resultado está de acordo com o relatado na literatura. Jia *et al.* (2010) observaram que a substituição de íons Na^+ por H^+ em zeólita ZSM-5 com razão Si/Al de 18 resultou no aumento da atividade deste catalisador. Esses autores mencionam que íons Na^+ não são ativos para a desidratação de álcoois. Em outro estudo, NaZSM-5 apresentou pior desempenho do que zeólitas na forma ácida, o que foi relacionado a presença de sítios ácidos fracos e alta afinidade por água da zeólita na forma sódica (KIM; JUNG; PARK, 2010). Além de menores conversões de glicerol obtidas com NaZ25 em comparação a HZ25, foi verificado nos cromatogramas que o pico referente a acroleína foi consideravelmente reduzido após a primeira hora da reação catalisada pela zeólita na forma sódica.

É relatado na literatura que com HZSM-5 comercial de razão Si/Al igual a 13,9, submetida a modificação pós-síntese por tratamento alcalino com NaOH e posterior troca iônica com NH_4NO_3 , a conversão de glicerol foi de 31,5% em 3 horas de reação, a uma velocidade espacial de 3 h^{-1} (DECOLATTI; DALLA COSTA; QUERINI, 2015). Em outro estudo, com condições reacionais distintas, após 2 horas de reação a maior conversão de glicerol foi de 87%, em zeólita HZSM-5 sintetizada com razão Si/Al igual a 17 e submetida a posterior troca iônica com $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (WANG *et al.*, 2014).

Embora nesses estudos a reação de desidratação do glicerol seja conduzida em condições particulares, pode-se dizer que as zeólitas sintetizadas no presente trabalho apresentam-se vantajosas para a referida reação, pois nenhuma modificação pós-síntese foi realizada e conversões de glicerol superiores aquelas relatadas nos trabalhos analisados foram obtidas, realizando-se a comparação nos mesmos tempos de reação mencionados nos estudos.

No entanto, HZ25, HZ50 e HZ75 apresentam baixa estabilidade em relação ao relatado por alguns autores. Kim, Jung e Park (2010) observaram que zeólitas HZSM-5 comerciais com razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 30 e 150 apresentaram estabilidade, mantendo a conversão de glicerol em torno de 40%, após 12 horas de reação. Também é relatado que com HZSM-5 comercial de razão Si/Al igual a 90, a conversão de glicerol se manteve próxima a 100% em 24 horas de reação (JIA *et al.*, 2010).

A identificação dos compostos presentes no efluente do reator foi realizada a partir dos cromatogramas apresentados por Possato (2013). A Tabela 5 apresenta os compostos identificados pelo autor após a realização da reação de desidratação do glicerol e os respectivos tempos de retenção.

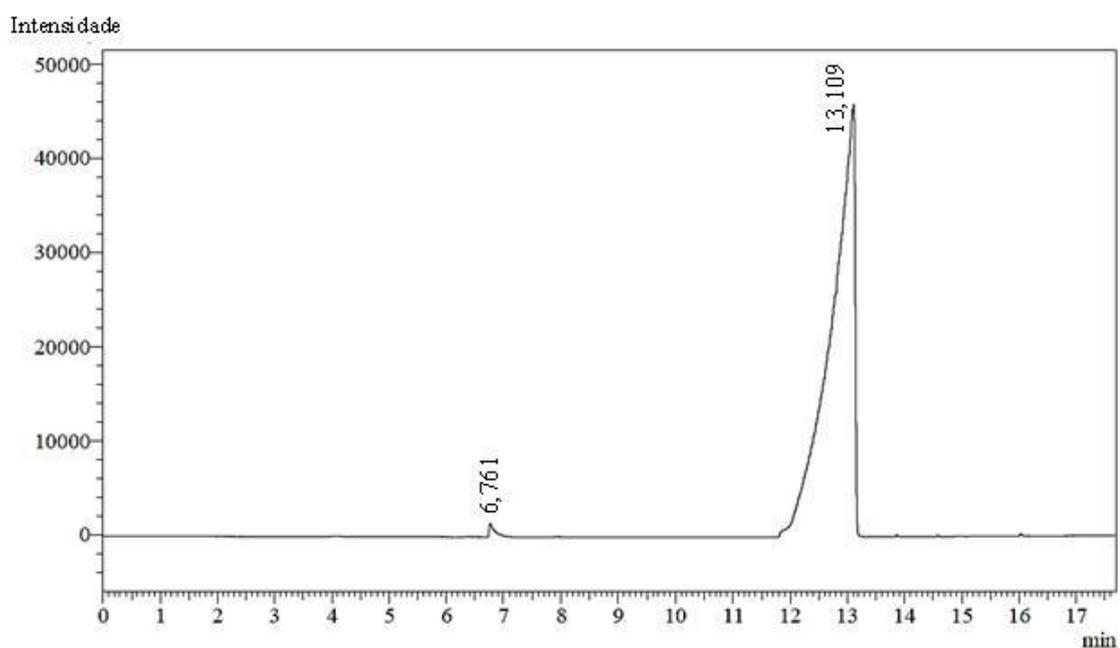
Tabela 5 – Tempos de retenção e compostos identificados após a reação de desidratação do glicerol.

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

Fonte: Possato (2013).

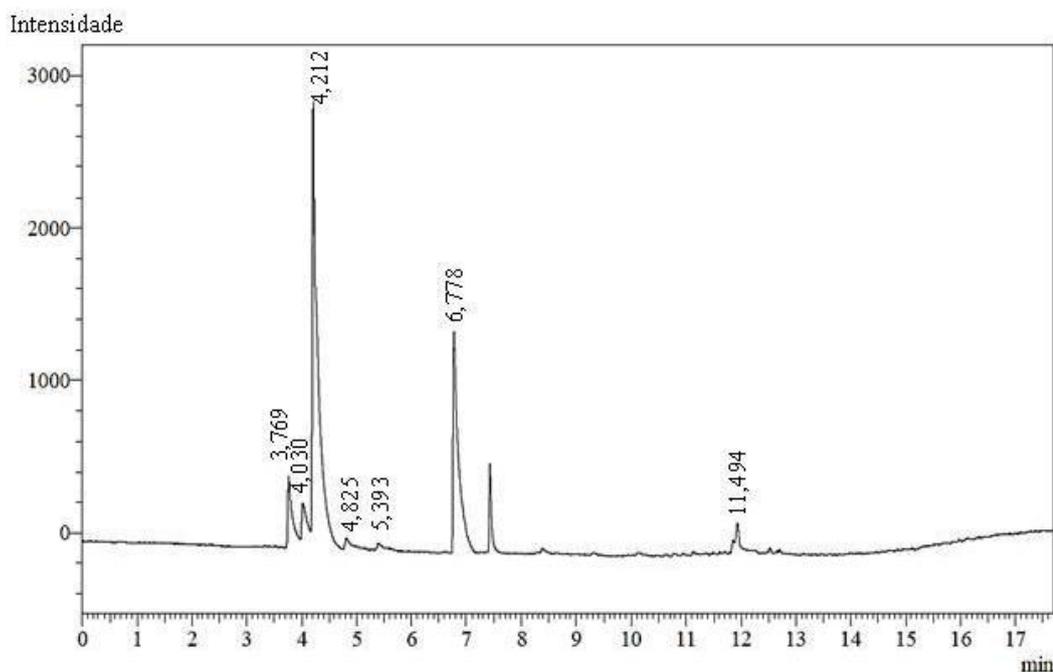
A Figura 26 apresenta o cromatograma obtido com uma solução de 10% em massa de glicerol, na qual foi adicionado butanol como padrão interno. Observa-se que os tempos de retenção do glicerol e do butanol foram de 13,109 minutos e 6,761 minutos, respectivamente. Os tempos de retenção relatados por Possato (2013) são diferentes daqueles observados neste cromatograma devido as diferenças na coluna cromatográfica e no método empregado nas análises. Picos relacionados a outros compostos, tais como impurezas, não foram identificados.

Figura 26 – Cromatograma obtido para o glicerol e butanol.



A Figura 27 apresenta o cromatograma obtido a partir da análise do efluente líquido do reator após 1 hora de reação com a zeólita HZ25.

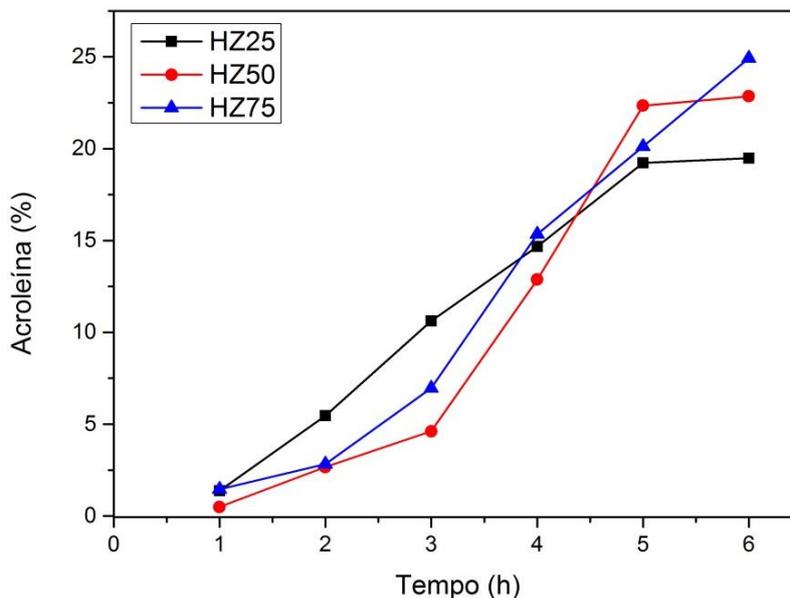
Figura 27 – Cromatograma do efluente do reator para a desidratação do glicerol catalisada por HZ25.



Com base nas informações da Tabela 5, verifica-se no cromatograma da Figura 27 a presença de acetaldeído (3,769 min), acetol (4,030 min), acroleína (4,212 min), propanal (4,825), álcool alílico (5,393), butanol (6,778) e glicerol (11,494), este identificado por um pico de baixa intensidade devido a elevada conversão obtida com HZ25.

A formação de acroleína foi avaliada qualitativamente por meio do valor percentual da razão entre as áreas de acroleína e de glicerol convertido, as quais foram obtidas por análise dos cromatogramas, conforme a Equação 4. A Figura 28 apresenta as estimativas do percentual de acroleína formado na reação de desidratação do glicerol catalisada por HZ25, HZ50 e HZ75.

Figura 28 – Estimativas do percentual de acroleína formado na reação de desidratação do glicerol.



Nas primeiras quatro horas de reação a formação de acroleína é mais baixa em HZ50, o que está relacionado a maior desativação desse catalisador em comparação a HZ25, a qual prossegue até o fim da reação, conforme observado na Figura 25 (a). Porém, a partir da quinta hora de reação esse comportamento muda e, conforme as estimativas, os percentuais de acroleína formados em HZ50 e HZ25 ficam em torno de 23% e 19%, respectivamente. A formação de acroleína em HZ75 aumenta continuamente e, na última hora de reação, o percentual desse produto foi estimado em 25%.

Verifica-se que, nas duas primeiras horas de reação, baixas quantidades de acroleína foram formadas, embora altas conversões de glicerol tenham sido obtidas nesse período. Isso indica que o glicerol pode ter sido convertido a subprodutos e coque. O efeito da deposição de coque sobre os materiais pode ser observado por meio da desativação dos catalisadores a partir da segunda hora de reação, conforme a Figura 25 (a).

Também foi observado que enquanto as conversões de glicerol decresceram, os percentuais de acroleína aumentaram. Isso pode estar relacionado a redução da taxa de formação de coque no decorrer da reação, devido ao bloqueio de parte dos sítios ácidos seletivos para coque, possibilitando que o glicerol seja convertido a acroleína. Resultados semelhantes são relatados na literatura. No estudo apresentado por Dalil *et al.* (2016) o acúmulo de coque sobre o catalisador resultou no aumento da seletividade para acroleína. Os autores afirmam que o coque bloqueou os sítios não seletivos à acroleína do catalisador, o que reduziu a seletividade para coque e subprodutos, enquanto a formação de acroleína foi favorecida.

6 CONCLUSÕES

O presente trabalho buscou avaliar a atividade catalítica de zeólitas do tipo HZSM-5 com elevado teor de alumínio na reação de desidratação do glicerol. Com este intuito, amostras com diferentes razões Si/Al foram obtidas por um método de síntese rápido e tiveram suas performances catalíticas avaliadas na reação mencionada.

De acordo com os resultados de caracterização, a síntese de zeólitas ZSM-5 em diferentes razões de Si/Al foi alcançada. Os resultados de DRX mostraram que em todas as razões estudadas as amostras são cristalinas. Observou-se que a amostra na razão de 25 possui cristalitos de menores dimensões em comparação com as outras zeólitas. Os espectros de FTIR apresentaram bandas características de ligações que compõem a estrutura do tipo MFI.

Segundo as análises de fisissorção de N₂, as zeólitas sintetizadas possuem microporos e mesoporos. Também foi observado que os materiais apresentam altos valores de área superficial específica, a qual é uma característica benéfica do ponto de vista da reação de interesse. Entre os materiais sintetizados, a zeólita de razão Si/Al igual a 75 apresentou o maior valor de área superficial específica.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura mostraram que houve um aumento no tamanho dos aglomerados de partícula com o aumento na razão Si/Al. Também se observou, por meio de mapeamento (EDS), que os elementos se encontram distribuídos uniformemente nas amostras e que a composição real se encontra bastante próxima aos valores teóricos.

A análise de termogravimetria apresentou um comportamento de perda de massa característico de zeólitas do tipo MFI, tendo a amostra com a maior razão Si/Al a menor variação na massa, podendo este comportamento ser relacionado com a menor acidez apresentada por este material. O método de síntese rápido foi efetivo para a obtenção de zeólitas ZSM-5 com elevado teor de alumínio. Após a troca iônica com cloreto de amônio, os sítios ácidos de Brønsted foram identificados nos catalisadores, de acordo com o observado nos espectros de infravermelho.

Os catalisadores sintetizados apresentaram elevada atividade na reação de desidratação do glicerol. Nas duas primeiras horas de reação, a conversão de glicerol ficou próxima a 99% para a HZ25 e HZ50, enquanto valores em torno de 88% foram obtidos para a HZ75. A zeólita HZ25 apresentou desempenho catalítico superior a HZ50 durante as 6 horas de reação. Pode-se afirmar que o menor tamanho de cristalito, maior volume de mesoporos e maior teor de alumínio da HZ25 favoreceram a conversão de glicerol neste catalisador. Com

relação a comparação das zeólitas na forma sódica e ácida, verificou-se que a NaZ25 apresentou desempenho inferior em relação a HZ25, confirmando a importância dos sítios ácidos de Brønsted na reação de desidratação do glicerol.

Por outro lado, os materiais não apresentaram estabilidade, após 6 horas de teste catalítico, a conversão foi reduzida para 12%, 7% e 17% para as amostras HZ75, HZ50 e HZ25, respectivamente. Isto foi relacionado a intensa formação de coque na superfície dos materiais. Observou-se que, ao contrário da HZ25 e HZ50, a zeólita HZ75 apresentou um período de estabilidade ao final da reação, o que pode estar relacionado a maior área superficial específica deste catalisador favorecer a existência de maior quantidade de sítios ativos expostos para a ocorrência da reação de desidratação do glicerol.

Embora a desativação dos catalisadores tenha sido observada, houve um aumento na formação de acroleína ao longo do tempo. Isso foi relacionado a redução da taxa de formação de coque nos catalisadores no decorrer da reação. De acordo com os resultados, na última hora de reação 19% e 23% de acroleína foram formados na desidratação do glicerol catalisada por HZ25 e HZ50, respectivamente, enquanto o percentual desse produto formado em HZ75 foi igual a 25%.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar a técnica de dessorção de amônia a temperatura programada, a fim de obter informações qualitativas e quantitativas a respeito dos sítios ácidos das zeólitas;
- Regenerar os catalisadores e reavaliá-los na reação de desidratação do glicerol;
- Verificar a influência dos micro e mesoporos das zeólitas na reação de desidratação do glicerol;
- Avaliar diferentes parâmetros de reação como temperatura, quantidade de água na alimentação e massa de catalisador;
- Realizar a impregnação de espécies metálicas nas zeólitas e avaliar a estabilidade desses catalisadores na reação de desidratação do glicerol;

APÊNDICES

APÊNDICE 1 – CÁLCULO DE WHSV

- Velocidade espacial horária em massa (WHSV)

A Equação A1 foi utilizada para o cálculo da velocidade espacial horária em massa (WHSV):

$$\text{WHSV} = \frac{\dot{m}_A}{m_C} \quad (\text{A1})$$

Onde:

\dot{m}_A : vazão mássica alimentada ao reator (kg/h)

m_C : massa de catalisador (kg)

A vazão mássica da alimentação foi calculada pela Equação A2:

$$\dot{m}_A = \rho_A * v_o \quad (\text{A2})$$

Onde:

v_o : vazão volumétrica da solução alimentada (m³/h)

ρ_A : massa específica da solução alimentada (kg/m³)

Substituindo os valores na Equação A2:

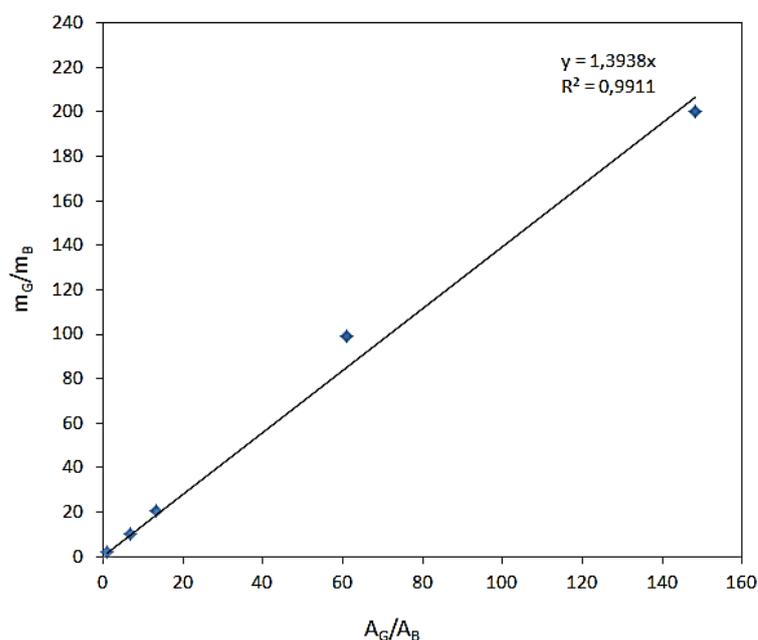
$$\dot{m}_A = \left(0,9 * 1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} + 0,1 * 1260 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right) * 0,000003 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} = 0,003078 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$$

Calculando a WHSV, tem-se:

$$\text{WHSV} = \frac{0,003078 \frac{\text{kg}}{\text{h}}}{0,00008 \text{kg}} = 38,475 \text{ h}^{-1}$$

APÊNDICE 2 – CURVA PADRÃO DE GLICEROL

A curva padrão de glicerol foi obtida a partir da análise de soluções deste composto em diferentes concentrações, nas quais uma solução de butanol foi adicionada como padrão interno. A partir da relação das massas de glicerol e do padrão interno butanol das diferentes soluções com as áreas desses compostos obtidas nos cromatogramas, conforme apresentado nas tabelas abaixo, o fator de resposta calculado para o glicerol foi de 1,3938.



C_{solG} (%)	C_{solB} (%)	$m_{\text{solG+B}}$ (g)	m_{solG} (g)	m_{solB} (g)	mG (g)	mB (g)
0,1	1	2,133	2,033	0,101	0,002	0,001
0,5	1	2,111	2,010	0,101	0,010	0,001
1	1	2,138	2,038	0,100	0,020	0,001
5	1	2,100	2,000	0,101	0,100	0,001
10	1	2,104	2,004	0,100	0,200	0,001

mG/mB	A_G	A_B	A_G/A_B
2,043	10613,300	10303,200	1,030
9,979	61113,700	9020,000	6,775
20,362	128660,100	9652,700	13,329
99,280	683267,300	11237,500	60,802
200,350	1319698,700	8907,000	148,164

APÊNDICE 3 – CONVERSÕES DE GLICEROL E PERCENTUAIS DE ACROLEÍNA

A massa de glicerol (m_G) presente no efluente do reator, em cada tempo analisado, foi calculada pela relação entre as áreas de butanol (Área_B) e glicerol (Área_G) obtidas nos cromatogramas, a massa de butanol (m_B) e o fator de resposta. As tabelas expostas a seguir apresentam os valores de conversão de glicerol (X) calculados para os testes catalíticos com HZ25, HZ50 e HZ75.

HZ25					
Tempo (h)	m_B (g)	Área_G	Área_B	m_G (g)	X (%)
0	0,0010	1304650	10000,7	0,1833	0,00
1	0,0010	1065,5	9954,9	0,0002	99,92
2	0,0010	11236,4	9728,7	0,0016	99,12
3	0,0010	218631,7	10165,1	0,0301	83,58
4	0,0010	469673,4	9859,3	0,0668	63,56
5	0,0010	784612,7	11140	0,0986	46,23
6	0,0010	862899,3	7931,7	0,1519	17,10

HZ50					
Tempo (h)	m_B (g)	Área_G	Área_B	m_G (g)	X (%)
0	0,0010	1385791	12186,2	0,1588	0,00
1	0,0010	5249	11556,2	0,0006	99,60
2	0,0010	14454,5	11676,4	0,0017	98,91
3	0,0010	271763,2	10923,3	0,0347	78,17
4	0,0010	648653,8	10401,7	0,0869	45,27
5	0,0010	1000933	11370,1	0,1231	22,51
6	0,0010	1057493	9993,2	0,1484	6,57

HZ75					
Tempo (h)	m_B (g)	Área_G	Área_B	m_G (g)	X (%)
0	0,001	1390624	10654,3	0,1834	0,00
1	0,001	162380,9	10211,1	0,0224	87,79
2	0,001	154961	10032,4	0,0216	88,24
3	0,001	325046,3	9833,3	0,0465	74,65
4	0,001	899088,7	7924,4	0,1585	13,59
5	0,001	1258393	10941	0,1606	12,40
6	0,001	1221835	10598,5	0,1612	12,11

Os percentuais de acroleína formados (%AC) em diferentes intervalos de tempo nos testes catalíticos com HZ25, HZ50 e HZ75 são apresentados nas tabelas a seguir.

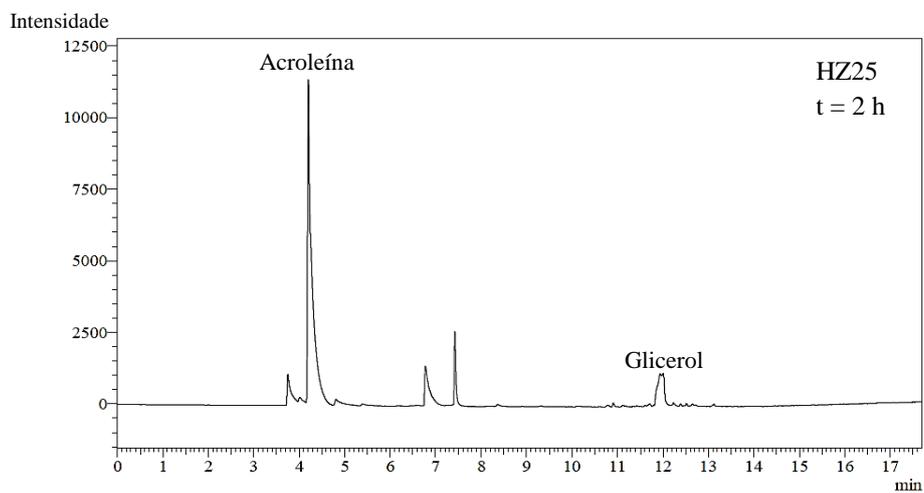
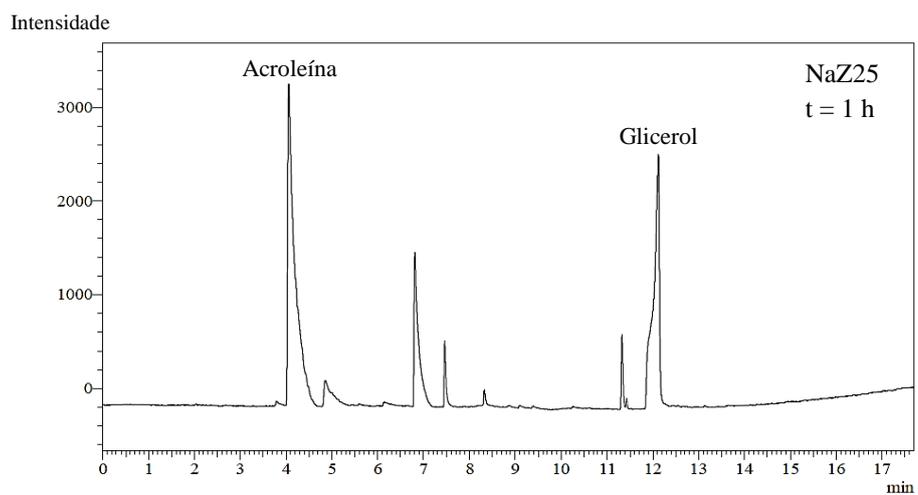
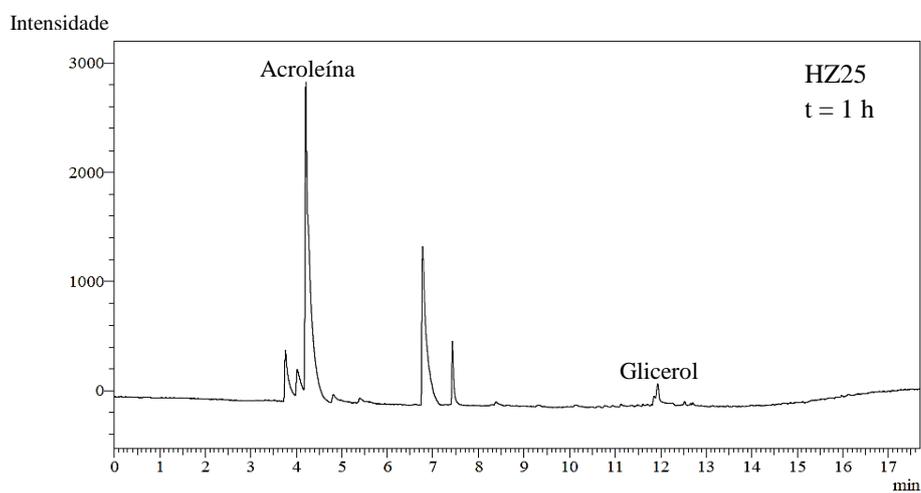
HZ25				
Tempo (h)	Área_G	Área_{AC}	Área_{Gconvertido}	%AC
0	1304649,8	-	-	-
1	1065,5	17873,5	1303584,3	1,37
2	11236,4	70696,6	1293413,4	5,47
3	218631,7	115262,3	1086018,1	10,61
4	469673,4	122517,7	834976,4	14,67
5	784612,7	99975,9	520037,1	19,22
6	862899,3	86068,4	441750,5	19,48

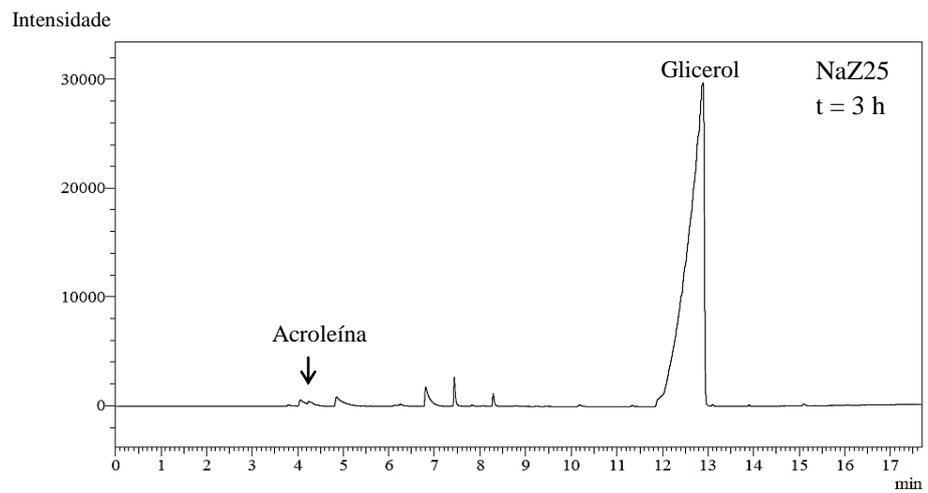
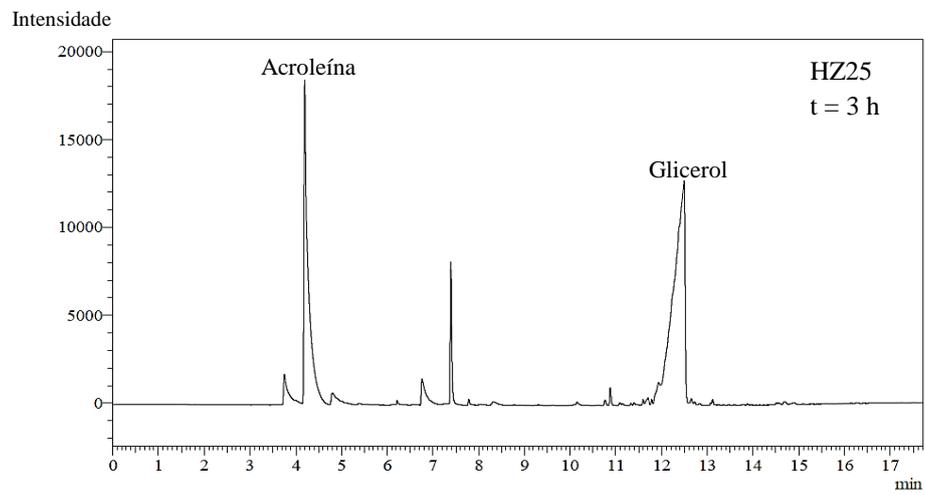
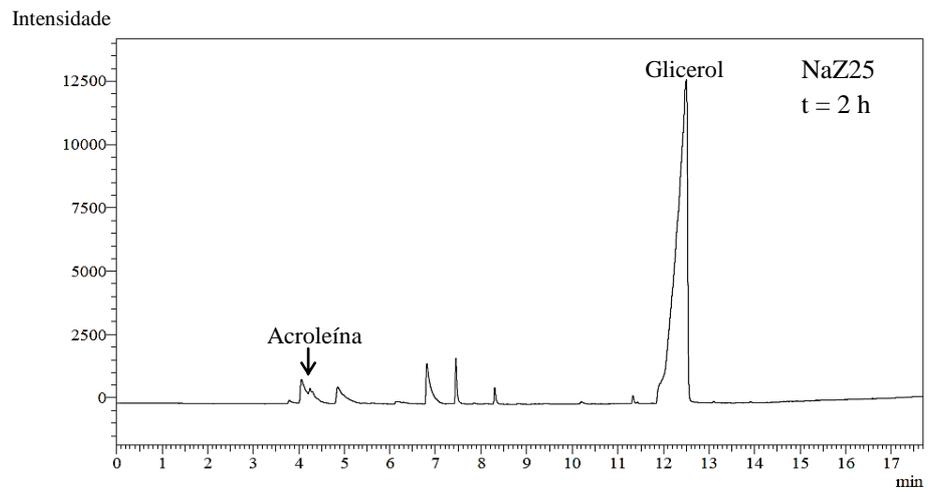
HZ50				
Tempo (h)	Área_G	Área_{AC}	Área_{Gconvertido}	%AC
0	1385791,3	-	-	-
1	5249	6886,7	1380542,3	0,50
2	14454,5	36536,8	1371336,8	2,66
3	271763,2	51398,7	1114028,1	4,61
4	648653,8	94936	737137,5	12,88
5	1000932,9	85996,8	384858,4	22,35
6	1057493,3	75035,4	328298	22,86

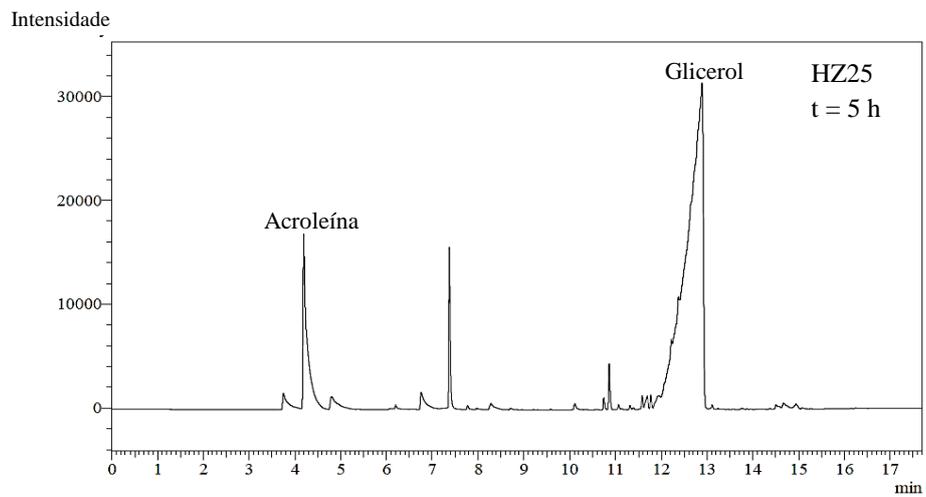
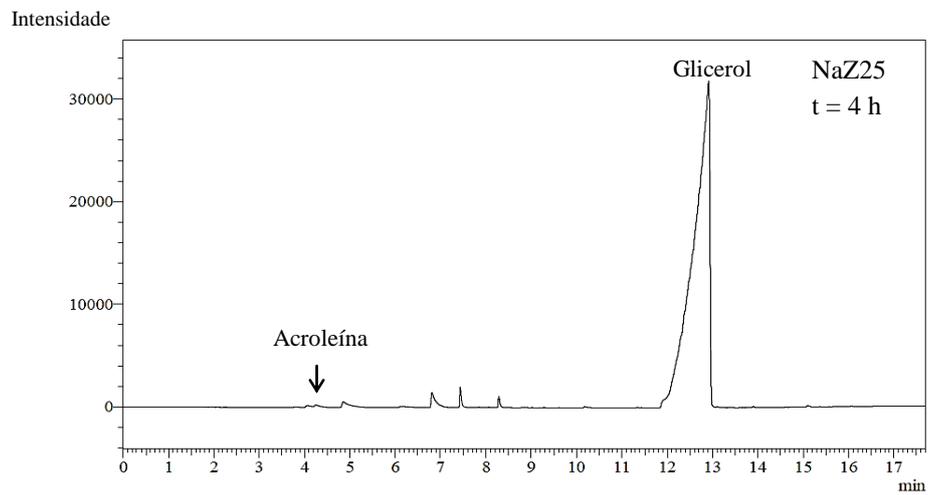
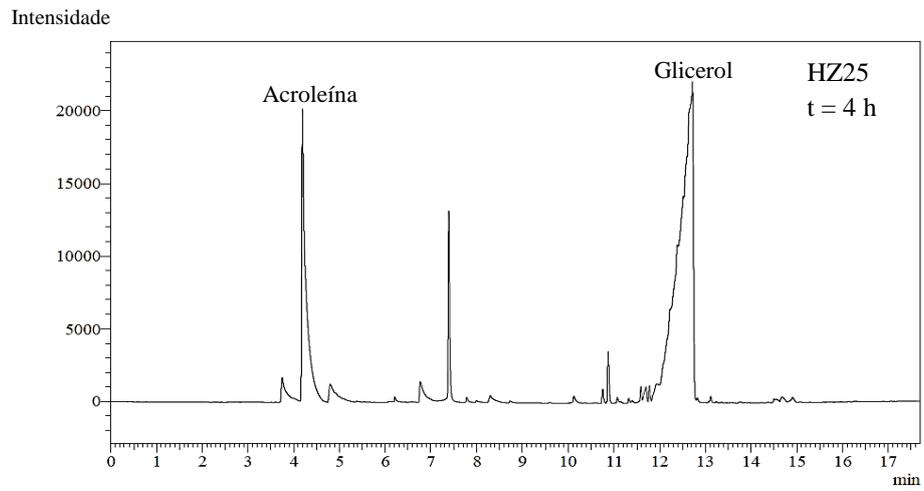
HZ75				
Tempo (h)	Área_G	Área_{AC}	Área_{Gconvertido}	%AC
0	1390624,1	-	-	-
1	162380,9	17849,9	1228243,2	1,45
2	114961	36142	1275663,1	2,83
3	325046,3	74139,2	1065577,8	6,96
4	899088,7	75408,6	491535,4	15,34
5	1018393,3	74919,2	372230,8	20,13
6	1221834,6	42058,9	168789,5	24,92

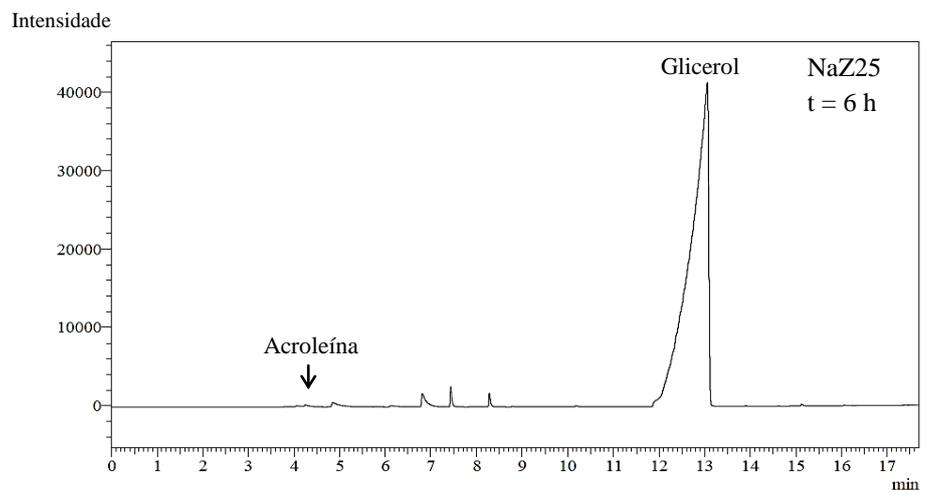
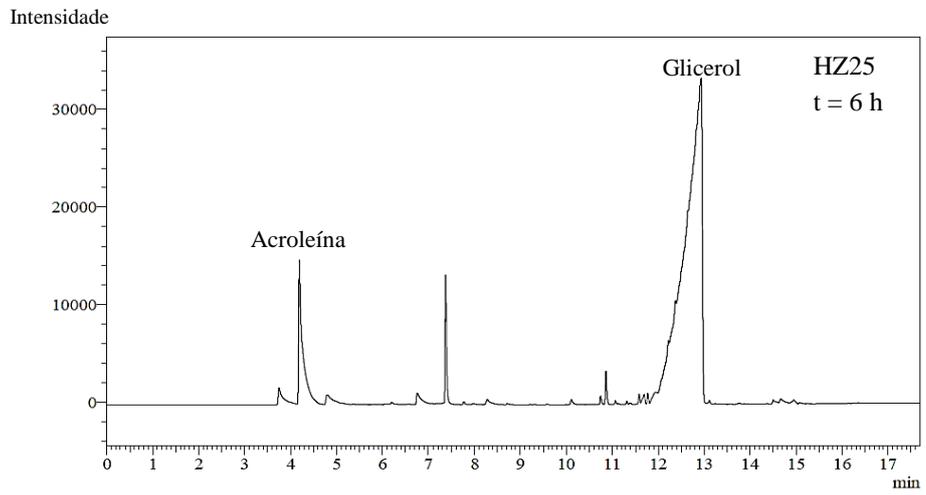
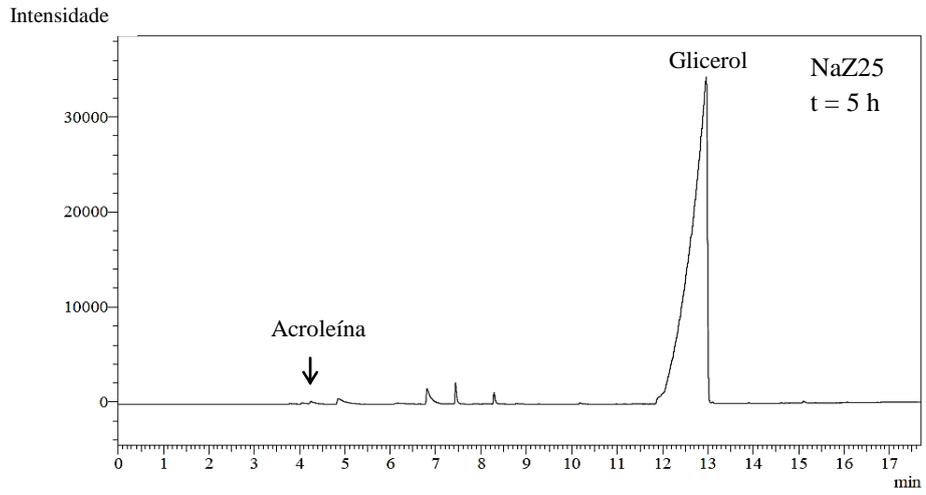
APÊNDICE 4 – CROMATOGRAMAS

Os cromatogramas abaixo apresentam os perfis de distribuição dos produtos para os testes catalíticos com HZ25 e NaZ25.









PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA, APRESENTAÇÃO DE TRABALHOS E PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS DURANTE O PERÍODO DE MESTRADO

- Trabalhos publicados em anais de eventos:

1. **NEVES, T. M.**; FRANTZ, T. S.; GELESKY, M. A.; MORTOLA, V. B. Degradação fotocatalítica de compostos orgânicos utilizando catalisadores de $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ e $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. In: XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2016, Fortaleza - CE. **Anais do XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, 2016.

2. **NEVES, T. M.**; FRANTZ, T. S.; ROSA, C. A.; MORTOLA, V. B. Síntese e caracterização de zeólitas ZSM-5 para a aplicação na reação de desidratação do glicerol. In: 15 Mostra da Produção Universitária, 2016, Rio Grande. **Anais da 15 Mostra da Produção Universitária**, 2016.

3. **NEVES, T. M.**; CORTELINI, T. S.; ROLDAO, C. P.; GELESKY, M. A.; MORTOLA, V. B. Efeito do pH na atividade de fotocatalisadores de $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. In: XXIII Encontro de Química da Região Sul, 2016, Santa Maria. **Anais do XXIII Encontro de Química da Região Sul**, 2016.

4. ROLDAO, C. P.; **NEVES, T. M.**; ROSA, C. A.; MORTOLA, V. B. Aplicação de zeólitas ZSM-5 na reação de desidratação do glicerol. In: 15 Mostra da Produção Universitária, 2016, Rio Grande. **Anais da 15 Mostra da Produção Universitária**, 2016.

5. CORTELINI, T. S.; ROLDAO, C. P.; **NEVES, T. M.**; GELESKY, M. A.; MORTOLA, V. B. Atividade fotocatalítica de catalisadores sintetizados por impregnação de CeO_2 em Al_2O_3 , TiO_2 e ZnO . In: 15 Mostra da Produção Universitária, 2016, Rio Grande. **Anais da 15 Mostra da Produção Universitária**, 2016.

6. CORTELINI, T. S.; ROLDAO, C. P.; **NEVES, T. M.**; GELESKY, M. A.; MORTOLA, V. B. Aplicação de catalisadores sintetizados por impregnação e dopagem de CeO_2 em TiO_2 na fotodegradação de azul de metileno. In: VIII Simpósio de Energia e Meio Ambiente, 2016, Rio Grande. **Anais do VIII Simpósio de Energia e Meio Ambiente**, 2016.

7. NEVES, T. M.; FRANTZ, T. S.; GELESKY, M. A.; MORTOLA, V. B. Degradação fotocatalítica de compostos orgânicos utilizando catalisadores de $\text{TiO}_2/\text{CeO}_2$ e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$. In: XXII Encontro de Química da Região Sul, 2015, Joinville - SC. **Anais do XXII Encontro de Química da Região Sul**, 2015.

8. NEVES, T. M.; FRANTZ, T. S.; GELESKY, M. A.; MORTOLA, V. B. Degradação fotocatalítica de compostos orgânicos utilizando catalisadores de titânio modificados com cério. In: 14 Mostra da Produção Universitária, 2015, Rio Grande. **Anais da 14 Mostra da Produção Universitária**, 2015.

- Trabalhos apresentados:

1. NEVES, T. M.; CORTELINI, T. S.; ROLDAO, C. P.; GELESKY, M. A.; MORTOLA, V. B. Efeito do pH na atividade de fotocatalisadores de $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. **XXIII Encontro de Química da Região Sul**, 2016.

2. NEVES, T. M.; FRANTZ, T. S.; ROSA, C. A.; MORTOLA, V. B. Síntese e caracterização de zeólitas ZSM-5 para a aplicação na reação de desidratação do glicerol. **15 Mostra da Produção Universitária**, 2016.

3. NEVES, T. M.; FRANTZ, T. S.; GELESKY, M. A.; MORTOLA, V. B. Degradação fotocatalítica de compostos orgânicos utilizando catalisadores de $\text{TiO}_2/\text{CeO}_2$ e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$. **XXII Encontro de Química da Região Sul**, 2015.

4. NEVES, T. M.; FRANTZ, T. S.; GELESKY, M. A.; MORTOLA, V. B. Degradação fotocatalítica de compostos orgânicos utilizando catalisadores de titânio modificados com cério. **14 Mostra da Produção Universitária**, 2015.

- Participação em eventos:

1. XXIII Encontro de Química da Região Sul, 2016, Santa Maria, RS.

2. XXII Encontro de Química da Região Sul, 2015, Joinville, SC.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-DUGHAITHER, S. A.; LASA, H. HZSM-5 Zeolites with Different SiO₂/Al₂O₃ Ratios. Characterization and NH₃ Desorption Kinetics. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, p. 15303-15316, 2014.

ALI, M. A.; BRISDON, B.; THOMAS, W. J. Synthesis, characterization and catalytic activity of ZSM-5 zeolites having variable silicon-to-aluminum ratios. **Applied Catalysis A: General**, v. 252, p. 149-162, 2003.

ARNTZ, D.; FISCHER, A.; JACOBI, S.; SAUER, J.; OHARA, T.; SATO, T.; SHIMIZU, N.; SCHWIND, H. Acrolein and Methacrolein. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Weinheim: Wiley, 2012.

AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. **Handbook of Zeolites Science and Technology**. New York: Marcel Dekker, 2003.

AYOUB, M.; KHAYOOM, M. S.; ABDULLAH, A. Z. Synthesis of oxygenated fuel additives via the solventless etherification of glycerol. **Bioresource Technology**, v. 112, p. 308-312, 2012.

BAGHERI, S.; JULKAPLI, N. M.; YEHYE, W. A. Catalytic conversion of biodiesel derived raw glycerol to value added products. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 41, p. 113-127, 2015.

BANU, I; GUTA, G.; BILDEA, C. S.; BOZGA, G. Design and Performance Evaluation of a Plant for Glycerol Conversion to Acrolein. **Environmental Engineering and Management Journal**, v. 14, p. 509-517, 2015.

BAYAT, A.; SADRAMELI, S. M.; TOWFIGHI, J. Production of green aromatics via catalytic cracking of Canola Oil Methyl Ester (CME) using HZSM-5 catalyst with different Si/Al ratios. **Fuel**, v. 180, p. 244-255, 2016.

BISWAS, K.; SAHA, S. K.; GHOSH, U. C. Adsorption of Fluoride from Aqueous Solution by a Synthetic Iron(III)-Aluminum(III) Mixed Oxide. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, p. 5346-5356, 2007.

BOUBAKER, H. B.; FESSI, S.; GHORBEL, A.; MARCEAU, E.; CHE, M. Effect of the preparative variables on the acidity and reactivity of Co-ZSM-5 catalysts in ethylene ammoxidation. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 154, p. 2655-2660, 2004.

BUCKLEY, R. W. **Progress in Solid State Chemistry Research**. New York: Nova Science Publishers, 2007.

CAO, G.; WANG, Y. **Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications**. 2nd ed. [S.I.]: World Scientific, 2011.

CARRIÇO, C. S.; CRUZ, F. T.; SANTOS, M. B.; PASTORE, H. O.; ANDRADE, H. M. C. Efficiency of zeolite MCM-22 with different SiO₂/Al₂O₃ molar ratios in gas phase glycerol dehydration to acrolein. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 181, p. 74-78, 2013.

CEJKA, J.; BEKKUM, H. V.; CORMA, A.; SCHUETH, F. **Introduction to zeolite science and practice**. 3rd ed. Amsterdam: Elsevier, 2007.

CEJKA, J.; ZILKOVA, N.; NACHTIGALL, P. **Molecular Sieves: From Basic Research to Industrial Applications: Proceedings of the 3rd International Zeolite Symposium**. 1st ed. [S.I.]: Elsevier, 2005.

CHEN, N. Y.; DEGRAN JUNIOR, T. F.; SMITH C. M. **Molecular Transport and Reaction in Zeolites: Design and Application of Shape Selective Catalysts**. [S.I.]: Wiley-VCH, 1994.

CHESTER, A. W.; DEROUANE, E. G. **Zeolite Characterization and Catalysis: A Tutorial**. [S.I.]: Springer, 2009.

CHICA, A. Zeolites: Promised Materials for the Sustainable Production of Hydrogen. **ISRN Chemical Engineering**, v. 2013. Disponível em: <https://www.hindawi.com/journals/isrn/2013/907425/>. Acesso em: 01 de ago. de 2016, 15:20:00

CHOU, Y. H.; CUNDY, C. S.; GARFORTH, A.; ZHOLOBENKO, V. Mesoporous ZSM-5 catalysts: Preparation, characterization and catalytic properties. Part I: Comparison of different synthesis routes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.89, p.78-87, 2006.

CHUNG, F. H.; SMITH, D. K. **Industrial Applications of X-Ray Diffraction**. [S.l.]: CRC Press, 1999.

DALIL, M.; CARNEVALI, D.; EDAKE, M.; AUROUX, A.; DUBOIS, J.-L.; PATIENCE, G. S. Gas phase dehydration of glycerol to acrolein: Coke on WO₃/TiO₂ reduces by-products. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 421, p. 146-155, 2016.

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

DECOLATTI, H. P.; DALLA COSTA, B. O.; QUERINI, C. A. Dehydration of glycerol to acrolein using H-ZSM5 zeolite modified by alkali treatment with NaOH. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 204, p.180-189, 2015.

DEKA, R. C. Acidity in zeolites and their characterization by different spectroscopic methods. **Indian Journal of Chemical Technology**, v.5, p. 109-123, 1998

Demanda de Energia: 2050. In: Estudos da Demanda de Energia. Rio de Janeiro, 2014. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/Estudos/Documents/Forms/AllItems.aspx>. Acesso em: 15 de dez. de 2015, 17:00:00.

DEROUANE, E. G., LEMOS, F., NACCACHE, C., RIBEIRO, F. R. **Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure, and Reactivity**. [S.l.]: Springer Science+Business Media, 1992.

ERTL, G.; KNÖZINGER, H.; WEITKAMP, J. **Preparation of Solid Catalysts**. [S.l.]: Wiley-VCH, 1999.

ESTEVEZ, R.; LOPEZ-PEDRAJAS, S.; BLANCO-BONILLA, F.; LUNA, D.; BAUTISTA, F. M. Production of acrolein from glycerol in liquid phase on heterogeneous catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 282, p. 179-186, 2015.

GARCÍA-MARTÍNEZ, J.; LI, K. **Mesoporous Zeolites: reparation, characterization and applications**. Germany: Wiley-VCH, 2015.

GARCÍA-SANCHO, C.; MORENO-TOST, R.; MÉRIDA-ROBLES, J. M.; SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J.; JIMÉNEZ-LOPÉS, A.; TORRES, P. M. Etherification of glycerol to polyglycerols over MgAl mixed oxides. **Catalysis Today**, v. 167, p. 84-90, 2011.

GROEN, J. C.; PEFFER, L.A.A.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 167, p. 1-17, 2003.

GU, Y.; NAIYUN, C.; YU, Q.; LI, C.; CUI, Q. Study on the influence of channel structure properties in the dehydration of glycerol to acrolein over H-zeolite catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 429-430, p. 9-16, 2012.

HAO, C.; LI, J.; ZHAN, Z.; JI, Y.; ZHAN, H.; XIAO, F.; WANG, D.; LIU, B.; SU, F. Enhancement of photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticles doped with CeO₂ and supported on SiO₂ for phenol degradation. **Applied Surface Science**, v. 331, p. 17-26, 2015.

HUBBARD, A. T. **Encyclopedia of Surface and Colloid Science**. New York: Marcel Dekker, 2002.

JIA, C. -J.; LIU, Y.; SCHMIDT, W.; LU, A. -H.; SCHUTH, F. Small-sized HZSM-5 zeolite as highly active catalyst for gas phase dehydration of glycerol to acrolein. **Journal of Catalysis**, v. 269, p. 71-79, 2010.

KARGE, H.G.; WEITKAMP, J. **Characterization II**. Berlin: Springer, 2007.

KATRYNIOK, B.; PAUL, S.; BELLIERE-BACA, V.; REY, P. e DUMEIGNIL, F. Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol. **Green Chemistry**, v. 12, p. 2079–2098, 2010.

KIM, Y. T.; JUNG, K. -D.; PARK, E. D. Gas-phase dehydration of glycerol over ZSM-5 catalysts. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.131, p.28-36, 2010.

KNOTHE, G.; KRAHL, J.; GERPEM, J. V. **The Biodiesel Handbook**. 2nd ed. Illinois: AOCS Press, 2010.

KULPRATHIPANJA, S. **Zeolites in Industrial Separation and Catalysis**. Weinheim: Wiley-VCH, 2010.

KUSS, V. V.; KUSS, A. V.; ROSA, R. G.; ARANDA, D. A. G.; CRUZ, Y. R. **Potential of biodiesel production from palm oil at Brazilian Amazon**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 50, p. 1013-1020, 2015.

LAURIOL-GARBAY, P.; LORIDANT, S.; BELLIERE-BACA, V.; REY, P. MILLET, J. -M. M. **Gas phase dehydration of glycerol to acrolein over WO_3/ZrO_2 catalysts: Improvement of selectivity and stability by doping with SiO_2** . *Catalysis Communications*, v. 16, p. 170 – 174, 2011.

LIEBIG, C.; PAUL, S.; KATRYNIOK, B.; GUILLON, C.; COUTURIER, J. -L.; DUBOIS, J. -L.; DUMEIGNIL, F.; HOELDERICH, W. F. Glycerol conversion to acrylonitrile by consecutive dehydration over WO_3/TiO_2 and ammoxidation over Sb-(Fe,V)-O. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 132-133, p. 170-182, 2013.

LOWELL, S.; SHIELDS, J. E.; THOMAS, M. A. **Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density**. [S.l.]: Kluwer Academic Publishers, 2004.

MALLESHAM, B.; RAO, B. G.; REDDY, M. B. **Production of biofuel additives by esterification and acetalization of bioglycerol**. *Comptes Rendus Chimie*, v. 19, p. 1194-1202, 2016.

MATAR, S.; MIRBACH, M. J.; TAYIM, H. A. **Catalysis in Petrochemical Processes**. Dordrecht: Kluwer, 1989.

MORTOLA, V. B. Formation of Al-rich nanocrystalline ZSM-5 via chloride-mediated, abrupt, atypical amorphous-to-crystalline transformation. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, p. 7517-7525, 2010.

MOTA, C. J. A.; BHERING, D. L.; ROSENBACH JUNIOR, N. A **DFT Study of the Acidity of Ultrastable Y Zeolite: Where Is the Brønsted/Lewis Acid Synergism?** *Angewandte Chemie*, v. 116, p. 3112-3115, 2004.

NAKAGAWA, Y.; TOMISHIGE, K. Heterogeneous catalysis of the glycerol hydrogenolysis. **Catalysis Science & Technology**, v. 1, p. 179 - 190, 2011.

NAYAK, V. S.; CHOUDHARY, V. R. Isomerization of m-xylene on H-ZSM-5. Part I: influence on catalytic activity and selectivity of Si/Al ratio, degree of cation exchange, deammoniation conditions and poisoning of stronger acid sites. **Applied Catalysis**, v.4, p. 333-352, 1982.

OKOYE, P. U.; HAMEED, B. H. Review on recent progress in catalytic carboxylation and acetylation of glycerol as a byproduct of biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 558-574, 2016.

PAGLIARO, M.; ROSSI, M. **The Future of Glycerol: New Uses of a Versatile Raw Material**. Cambridge: RSC Publishing, 2008.

PARK, H.; YUN, Y. S.; KIM, T. Y.; LEE, K. R.; BAEK, J.; YI, J. Kinetics of the dehydration of glycerol over acid catalysts with an investigation of deactivation mechanism by coke. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 176-177, p. 1–10, 2015.

PETRIK, L. F.; O'CONNOR, C. T.; SCHWARZ, S. The influence of various synthesis parameters on the morphology and crystalsize of ZSM-5 and the relationship between morphology and crystal size and propene oligomerization activity. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 94, p. 517-524, 1995.

POSSATO, L. G. **Transformação do glicerol em compostos de interesse petroquímico catalisada por zeólitas com ordem hierárquica de poros.** (Dissertação de Mestrado em Química) - Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2013.

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

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

RAHMAT, M.; ABDULLAH, A. Z.; MOHAMED, A. R. Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 987-1000, 2010.

ROBSON, H. E. **Verified Syntheses of Zeolitic Materials.** 2nd ed. [S.l.]: Elsevier, 2001.

RODRIGUES, M. V.; VIGNATTI, C.; GARETTO, T.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; MARTINS, L. Glycerol dehydration catalyzed by MWW zeolites and the changes in the catalyst deactivation caused by porosity modification. **Applied Catalysis A: General**, v. 495, p. 84-91, 2015.

ROSS, J. R. H. **Heterogeneous Catalysis: Fundamentals and Applications.** Amsterdam: Elsevier, 2012.

SANG, S.; CHANG, F.; LIU, Z.; HE, C.; HE, Y.; XU, L. Difference of ZSM-5 zeolites synthesized with various templates. **Catalysis Today**, v. 93-95, p. 729-734, 2004.

SAZAMA, P.; TVARUZKOVA, Z.; JIRGLOVA, H.; SOBALIK, Z. Water adsorption on high silica zeolites. Formation of hydroxonium ions and hydrogen-bonded adducts. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 184, p. 821-824, 2008.

SCHWENGBER, C. A.; ALVES, J. A.; SCHAFFNER, R. A.; SILVA, F. A.; SEQUINEL, R.; BACH, V. R.; FERRACIN, R. J. Overview of glycerol reforming for hydrogen production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 259-266, 2016.

SHIRAZI, L.; JAMSHIDI, E.; GHASEMI, M.R. The effect of Si/Al ratio of ZSM-5 zeolite on its morphology, acidity and crystal size. **Crystal Research and Technology**, V. 43, P. 1300-1306, 2008.

SHUKLA, D. B.; PANDYA, V. P. Estimation of crystalline phase in ZSM-5 zeolites by infrared spectroscopy. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 44, p. 147-154, 1989.

SILVA, E. D. **Formação de mesoporosidade em zeólitas ZSM-5 - Avaliação do método de preparo e do potencial como catalisador ácido através do craqueamento de cicloexano.** (Tese de doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.

SING, K.S.W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (recommendations 1984). **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, p. 603-619, 1985.

TALEBIAN-KIAKALAIEH, A.; AMIN, N. A. S.; HEZAVEH, H. Glycerol for renewable acrolein production by catalytic dehydration. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 40, p. 28-59, 2014.

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

THOMMES, M. Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Materials. **Chemie Ingenieur Technik**, v. 82, p. 1059-1073, 2010.

THOMMES, M. Textural characterization of zeolites and ordered mesoporous materials by physical adsorption. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 168, p. 495-523, 2007.

TOPSOE, N. -Y.; JOENSEN, F.; DEROUANE, E. G. IR studies of the nature of the acid sites of ZSM-5 zeolites modified by steaming. **Journal of Catalysis**, v. 110, p. 404-406, 1988.

TREACY, M. M. J.; HIGGINS J. B. **Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites**. 4th ed. [S.l.]: Elsevier, 2001.

TYSON, K. S.; McCORMICK, R. L. **Biodiesel: Handling and Use Guidelines**. 3rd. ed. [S.l.:s.n.], 2006.

VISWANATHAN, B.; SIVASANKER, S.; RAMASWAMY, A.V. **Catalysis: Principles and Applications**. New Delhi: Narosa, 2002.

WALDRON, K. **Advances in Biorefineries: Biomass and Waste Supply Chain Exploitation**. Cambridge: Elsevier, 2014.

WANG, Y.; WANG, R.; XU, D.; SUN, C.; NI, L.; FU, W.; ZENG, S.; JIANG, S.; ZHANG, Z.; QIU, S. Synthesis and properties of MFI zeolites with microporous, mesoporous and macroporous hierarchical structures by a gel-casting technique. **New Journal of Chemistry**, v. 40, p. 4398-4405, 2016.

WANG, Z.; WANG, L.; JIANG, Y.; HUNGER, M.; HUANG, J. Cooperativity of Brønsted and Lewis Acid Sites on Zeolite for Glycerol Dehydration. **ACS Catalysis**, v. 4, p. 1144-1147, 2014.

WEITKAMP, J. Zeolites and catalysis. **Solid State Ionics**, v. 131, p. 175–188, 2000.

WU, G.; WU, W.; WANG, X.; ZAN, W.; WANG, W.; LI, C. Nanosized ZSM-5 zeolites: Seed-induced synthesis and the relation between the physicochemical properties and the catalytic performance in the alkylation of naphthalene. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 180, p.187–195, 2013.

XU, C.; DU, Y.; LI, CHAO; YANG, J.; YANG, G. *et al.* Insight into effect of acid/base nature of supports on selectivity of glycerol oxidation over supported Au-Pt bimetallic catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 164, p. 334-343, 2015.

XU, R.; PANG, W.; YU, J.; HUO, Q.; CHEN, J. **Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure**. Singapore: John Wiley & Sons (Asia), 2007.

YARIPOUR, F.; SHARIATINIA, Z.; SAHEBDELFAR, S.; IRANDOUKHT, A. Conventional hydrothermal synthesis of nanostructured H-ZSM-5 catalysts using various templates for light olefins production from methanol. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 22, p. 260-269, 2015.

YODA, E.; OOTAWA, A. Dehydration of glycerol on H-MFI zeolite investigated by FT-IR. **Applied Catalysis A: General**, v. 360, p. 66-70, 2009.

ZHANG, H.; HU, Z.; HUANG, L.; ZHANG, H.; SONG, K.; WANG, L.; SHI, Z.; MA, J.; ZHUANG, Y.; SHEN, W.; ZHANG, Y.; XU, H.; TANG, Y. Dehydration of Glycerol to Acrolein over Hierarchical ZSM-5 Zeolites: Effects of Mesoporosity and Acidity. **ACS Catalysis**, v. 5, p. 2548-2558, 2015.