



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

**ESTUDO DA ESTABILIDADE DE ZEÓLITAS DO TIPO HZSM-5 NA REAÇÃO DE
DESIDRATAÇÃO DO GLICEROL EM FASE GASOSA**

JULIANA OLIVEIRA FERNANDES

RIO GRANDE - RS

2018

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

**ESTUDO DA ESTABILIDADE DE ZEÓLITAS DO TIPO HZSM-5 NA REAÇÃO DE
DESIDRATAÇÃO DO GLICEROL EM FASE GASOSA**

JULIANA OLIVEIRA FERNANDES

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.

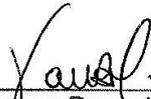
Orientador: Prof^ª. Dr^ª. Vanessa Bongalhardo Mortola

RIO GRANDE - RS

2018

APROVAÇÃO

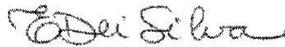
Dissertação defendida por Juliana Oliveira Fernandes e aprovada em 6 de abril de 2018, pela Comissão Examinadora constituída pelos professores:



Profa. Dra. Vanessa Bongalharo Mortola – FURG



Prof. Dr. Cezar Augusto da Rosa – FURG



Dra. Edilene Deise da Silva – UFSCar

AGRADECIMENTOS

À Deus pelo dom da vida.

Aos meus pais Fernando e Miriam pelo carinho, apoio e dedicação durante todos esses anos e especialmente durante a realização deste trabalho.

À Andreia pela amizade, companheirismo e entusiasmo.

À minha orientadora Prof^a. Dr^a Vanessa Mortola pelos conselhos e ensinamentos, pela paciência e dedicação durante todas as etapas deste trabalho. Pela amizade conferida desde o início da graduação em Engenharia Química.

Ao Prof. Dr. Cezar da Rosa pelo auxílio na operação da linha de reação e na montagem do sistema de análise dos gases; agradeço também pelas contribuições feitas a este trabalho e à amizade.

À Prof. Dr^a Edilene Deise da Silva pelas contribuições realizadas nesse trabalho e pela amizade.

Ao laboratório da UFSCar pelas caracterizações de TPD/NH₃, TG/DTG e fisissorção de N₂.

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

Aos colegas Leonardo, Valéria e Bianca; agradeço pela amizade e pelas caracterizações de FT-IR realizadas no LCSi.

À Caroline Roldão pela amizade e pelo trabalho desenvolvido junto ao LCRQ.

À Islanda e ao Matheus pela amizade e solicitude na secretaria do PPGEg.

Aos técnicos Luiz e João.

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

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

RESUMO

Diversos catalisadores são aplicados na conversão do glicerol em produtos químicos de alto valor agregado. Uma das possibilidades de conversão do glicerol mais estudadas é através da reação de desidratação. Entre os inúmeros catalisadores utilizados, as zeólitas do tipo ZSM-5, em sua forma ácida, apresentam-se como catalisadores ativos para a reação mencionada e seletivos para a produção de acroleína - um produto de alto valor econômico. Contudo, diversos estudos revelam a dificuldade na manutenção da estabilidade catalítica desses materiais, a qual é associada à formação de compostos de matéria carbonácea na superfície catalítica, o que contribui para a desativação. Desta forma, o presente trabalho busca estudar alternativas para a manutenção da estabilidade catalítica de zeólitas do tipo ZSM-5, frente à reação de desidratação do glicerol. As zeólitas foram sintetizadas com razão Si/Al de 25 seguindo um método de síntese rápida; foram utilizados procedimentos de troca iônica e de impregnação com óxido de cério, de modo a obter-se materiais com diferentes propriedades catalíticas. Os catalisadores NaZSM-5, HZSM-5 e Ce/HZSM-5 foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS), fisissorção de N₂, dessorção de amônia a temperatura programada (TPD/NH₃) e análise termogravimétrica (TG/DTG). De acordo com os resultados de DRX e FTIR, as zeólitas sintetizadas apresentaram a estrutura característica MFI e possuem morfologia esférica, encontrando-se na forma de aglomerados, segundo as imagens de MEV. As técnicas de adsorção de N₂ indicaram alta área específica e confirmaram a presença de micro e mesoporos nas zeólitas NaZSM-5, HZSM-5 e Ce/HZSM-5. Os testes catalíticos foram realizados para os diferentes catalisadores e como alternativas para a manutenção da estabilidade catalítica, foram realizados testes com regeneração do catalisador após a etapa de reação, e também a co-alimentação de oxigênio na reação de desidratação. Nessa última alternativa, foi estudada a influência da variação dos seguintes parâmetros: teor de oxigênio na corrente gasosa, velocidade espacial, temperatura de reação e concentração da solução de glicerol. O melhor cenário obtido foi através da reação de desidratação utilizando HZSM-5, com co-alimentação de oxigênio e concentração de glicerol de 10% em massa; velocidade espacial de 38,47 h⁻¹ e temperatura de reação de 350°C. A partir dessas condições, a estabilidade catalítica foi atingida e permitiu obter, após 15 horas de reação, rendimento de acroleína próximo a 65%.

Palavras-chave: reação de desidratação do glicerol, zeólitas HZSM-5, acroleína.

ABSTRACT

Several catalysts are applied in the conversion of glycerol to high value-added chemicals. One of the most studied reaction for this transformation is the dehydration of glycerol. Among the numerous catalysts used, ZSM-5 zeolites, in their acid form, are active catalysts for the aforementioned reaction and selective for the production of acrolein - a product of high economic value. However, several studies reveal the difficulty in maintaining the catalytic stability of these materials, which is associated with deposition of carbonaceous compounds on the catalytic surface, which contributes to the deactivation. In this way, the present work seeks to study alternatives for the maintenance of the catalytic stability of ZSM-5 zeolites in the glycerol dehydration reaction. Zeolites were synthesized with Si/Al ratio of 25 following a fast synthesis method; ion exchange and impregnation procedures with cerium oxide were used in order to obtain materials with different catalytic properties. The NaZSM-5, HZSM-5 and Ce/HZSM-5 catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) and energy spectroscopy dispersion (EDS), N₂ physisorption, temperature-programmed desorption of ammonia (TPD/NH₃) and thermogravimetric analysis (TG/DTG). According to the results of XRD and FTIR, the zeolites synthesized presented the characteristic MFI structure and have spherical morphology, being in the form of agglomerates, according to SEM images. The N₂ adsorption technique indicated a high specific area and confirmed the presence of micro and mesopores in the NaZSM-5, HZSM-5 and Ce/HZSM-5 zeolites. The catalytic tests were performed for the different catalysts. Catalyst regeneration and oxygen co-feed were used as alternatives to reduce the deactivation process. In the dehydration of glycerol with co-feed of oxygen, the influence of oxygen content, space velocity, temperature and concentration of the glycerol solution were evaluated. The best set was obtained with the dehydration reaction using HZSM-5, with oxygen co-feed and glycerol concentration of 10 %wt; weight hourly space velocity of 38.47 h⁻¹ and reaction temperature of 350 °C. From these conditions, after 15 hours of reaction, the catalytic stability was reached and the yield of acrolein was close to 65%.

Keywords: dehydration reaction of glycerol, zeolites HZSM-5, acrolein.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Reação de transesterificação de gorduras/óleos para a produção de biodiesel..... | 5 |
| Figura 2 - Etapas da reação de desidratação oxidativa do glicerol..... | 8 |
| Figura 3 - Mecanismo da desidratação do glicerol proposto por Tsukuda <i>et. al.</i> , (2007)..... | 9 |
| Figura 4 - Mecanismo da desidratação do glicerol proposto por Chai <i>et.al.</i> (2007) | 10 |
| Figura 5 - Mecanismo da desidratação do glicerol proposto por Wang <i>et. al.</i> (2009)..... | 11 |
| Figura 6 - Mecanismo da desidratação do glicerol proposto por Martinuzzi (2014) | 12 |
| Figura 7 - Produtos de interesse na desidratação do glicerol | 13 |
| Figura 8 - Estrutura química da zeólita ZSM-5..... | 14 |
| Figura 9 - Estruturas características das zeólitas do tipo ZSM-5: | 15 |
| Figura 10 - Linha de reação utilizada para os testes catalíticos..... | 28 |
| Figura 11 - Difratoogramas de Raios X das zeólitas | 33 |
| Figura 12- Espectro de Infravermelho para as zeólitas NaZSM-5, HZSM-5 e Ce/HZSM-5 ... | 35 |
| Figura 13 - Microscopias eletrônicas de varredura para as zeólitas (a) NaZSM-5 (b) HZSM-5 e (c) Ce/HZSM-5..... | 36 |
| Figura 14 - Espectro de energia dispersiva para as zeólitas sintetizadas com razão Si/Al de 25 (a) NaZSM-5, (b) HZSM-5 e (c) Ce/HZSM-5..... | 37 |
| Figura 15 - Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ para os catalisadores (a) NaZSM-5, (b) HZSM-5 e (c) Ce/HZSM-5..... | 39 |
| Figura 16 - Análise de TPD/NH ₃ das zeólitas NaZSM-5, HZSM-5 e Ce/HZSM-5..... | 41 |
| Figura 17 - Análise termogravimétrica das zeólitas (a) NaZSM-5, HZSM-5 e Ce/HZSM-5; (b) derivada da curva termogravimétrica | 42 |
| Figura 18 - Análise termogravimétrica da zeólita HZSM-5 (a) antes (fresca) e após (usada) a reação; (b) derivada da curva termogravimétrica..... | 43 |
| Figura 19 - Teste de atividade catalítica para os catalisadores NaZSM-5, HZSM-5 e Ce/HZSM-5; (a) conversão de glicerol; seletividades relativas dos produtos da fase líquida: (b) NaZSM-5, (c) HZSM-5 e (d) Ce/HZSM-5:..... | 45 |
| Figura 20 - Teste de atividade catalítica para o catalisador HZSM-5 utilizando etapas de regeneração: (a) conversão de glicerol; seletividades relativas dos produtos da fase líquida: .. | 48 |
| Figura 21 - Teste de atividade catalítica para os catalisadores HZSM-5 e Ce/HZSM-5 com co-alimentação de oxigênio; (a) conversão de glicerol; seletividades relativas dos produtos da fase líquida (b) HZSM-5 e (c) Ce/HZSM-5..... | 51 |

| | |
|---|----|
| Figura 22 - Teste de atividade catalítica para o catalisador HZSM-5 mediante a variação da concentração de oxigênio: | 53 |
| Figura 23 - Teste de atividade catalítica para o catalisador HZSM-5 com diferentes temperaturas de reação: (a) conversão de glicerol; seletividades relativas dos produtos da fase líquida nos testes com temperaturas de reação de (b) T_R : 300°C, (c) T_R : 325°C e (d) T_R :350°C;..... | 55 |
| Figura 24 - Teste de atividade catalítica para o catalisador HZSM-5 com diferentes velocidades espaciais: (a) conversão de glicerol; seletividades relativas dos produtos da fase líquida no teste com WHSV de (b) 38,47 h ⁻¹ , (c) 57,71 h ⁻¹ e (d) 76,95 h ⁻¹ ;..... | 57 |
| Figura 25 - Teste de atividade catalítica para o catalisador HZSM-5 com variação na concentração de glicerol: (a) conversão de glicerol; seletividades relativas dos produtos da fase líquida em concentrações de solução de glicerol de (b) 10%, (c) 15% e (d) 20%..... | 59 |
| Figura 26- Teste de estabilidade catalítica da reação de desidratação do glicerol utilizando HZSM-5: (a) Conversão de glicerol, (b) Seletividades relativas dos produtos da fase líquida e (c) Rendimento de acroleína..... | 62 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Resumo das condições de reação dos testes catalíticos..... | 31 |
| Tabela 2 - Tamanhos de cristalito para as zeólitas sintetizadas | 34 |
| Tabela 3 - Razões Si/Al e Na/Al nas zeólitas NaZSM-5, HZSM-5 e Ce/HZSM-5. | 38 |
| Tabela 4 - Propriedades das zeólitas NaZSM-5, HZSM-5 e Ce/HZSM-5..... | 40 |

SUMÁRIO

| | |
|--|----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 2. OBJETIVOS | 4 |
| 2.1 Objetivo Geral | 4 |
| 2.2 Objetivos Específicos | 4 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 5 |
| 3.1 Glicerol | 5 |
| 3.2 Reações de transformação | 6 |
| 3.2.1 Oxidação do glicerol | 6 |
| 3.2.2 Reforma do glicerol | 6 |
| 3.2.3 Hidrogenólise do glicerol | 7 |
| 3.2.4 Esterificação do glicerol | 7 |
| 3.2.5 Amoxidação do glicerol | 7 |
| 3.2.6 Desidratação do glicerol | 8 |
| 3.2.7 Desidratação Oxidativa do Glicerol | 8 |
| 3.3 Reação de Desidratação do glicerol | 9 |
| 3.3.1 Mecanismos | 9 |
| 3.3.2 Produtos de interesse | 12 |
| 3.3.3 Catalisadores aplicados | 13 |
| 3.4 ZSM-5 | 14 |
| 3.4.1 Estrutura | 14 |
| 3.4.2 Métodos de síntese da ZSM-5 | 15 |
| 3.4.3 Síntese rápida da ZSM-5 | 17 |
| 3.4.4 Influência das propriedades da ZSM-5 na reação de desidratação do glicerol | 18 |
| 3.4.5 Atividade X Estabilidade | 19 |
| 3.5 Alternativas para a manutenção da atividade | 20 |
| 3.5.1 Temperatura de reação | 20 |

| | |
|---|-----------|
| 3.5.2 Alimentação | 21 |
| 3.5.3 Velocidade espacial | 21 |
| 3.5.4 Materiais utilizados: o emprego de óxidos de terras raras | 22 |
| 3.5.5 Desidratação do glicerol com co-alimentação de oxigênio | 22 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS | 23 |
| 4.1 Síntese dos catalisadores | 23 |
| 4.1.1 Síntese da zeólita ZSM-5 | 23 |
| 4.1.2 Troca iônica | 24 |
| 4.1.3 Impregnação da HZSM-5 | 24 |
| 4.2 Caracterizações das amostras | 25 |
| 4.2.1 Difração de Raios - X (DRX) | 25 |
| 4.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR ... | 25 |
| 4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)..... | 26 |
| 4.2.4 Fisissorção de Nitrogênio | 26 |
| 4.2.5 Dessorção de amônia a temperatura programada (TPD/NH ₃)..... | 26 |
| 4.2.6 Termogravimetria - TG/DTG | 27 |
| 4.3 Testes catalíticos..... | 27 |
| 5. RESULTADOS | 33 |
| 5.1 Caracterização das zeólitas..... | 33 |
| 5.1.1 Difração de Raios X (DRX)..... | 33 |
| 5.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR ... | 34 |
| 5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)..... | 35 |
| 5.1.4 Fisissorção de Nitrogênio | 38 |
| 5.1.5 Dessorção de amônia a temperatura programada (TPD/NH ₃)..... | 40 |
| 5.1.6 Termogravimetria - TG/DTG | 42 |
| 5.2 Testes catalíticos..... | 44 |

| | |
|---|-----------|
| 5.2.1 Reação de desidratação do glicerol sem regeneração do catalisador..... | 44 |
| 5.2.2 Reação de desidratação do glicerol com regeneração do catalisador | 47 |
| 5.2.3 Reação de desidratação do glicerol com co-alimentação de oxigênio..... | 50 |
| 6. CONCLUSÕES..... | 64 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 69 |

1. INTRODUÇÃO

Um dos principais desafios que a indústria química vem enfrentando consiste na escassez de recursos fósseis no setor energético. Esta realidade vem ao encontro da utilização de matérias primas alternativas para diversos processos químicos, como a utilização de ácidos graxos para a produção de poliésteres (METZGER, 2009) e a utilização do glicerol para síntese de produtos de alto valor econômico, como a acroleína (DALLA COSTA; PERALTA; QUERINI, 2014; FATSIKOSTAS; KONDARIDES; VERYKIOS, 2002).

Nesta perspectiva, grande atenção vem sendo dada à utilização do glicerol, principal subproduto da produção de biodiesel, não somente por sua grande disponibilidade no mercado, mas também pela estrutura multifuncional e características físico-químicas que oportunizam sua conversão em produtos químicos de alto valor agregado, como acroleína, epícloridrina, propileno glicol, entre outros. (KATRYNIOK *et al.*, 2010).

A reação de desidratação do glicerol em fase gasosa é normalmente conduzida em condições mais brandas de temperatura e pressão, diferentemente da reação em fase líquida, a qual requer condições supercríticas, conforme apresentado em estudos realizados por Watanabe *et al.* (2007) e Ott *et al.* (2006). Muitos catalisadores têm sido estudados para essa reação em fase gasosa, sendo os heteropoliácidos suportados (HPAs), fosfatos, pirofosfatos, óxidos metálicos e zeólitas os mais utilizados (KATRYNIOK *et al.*, 2010).

As zeólitas do tipo ZSM-5 em sua forma protonada (HZSM-5) têm sido amplamente estudadas e recomendadas para processos catalíticos de desidratação do glicerol devido à sua elevada estabilidade térmica e seletividade (KIM; JUNG; PARK, 2010). O desempenho desses catalisadores na reação tem sido relacionado às suas propriedades ácidas, que contribuem para uma elevada conversão de glicerol. A porosidade das zeólitas é outra propriedade que está relacionada ao desempenho catalítico desses materiais, pois está associada à difusão molecular, ao acesso aos sítios ácidos e à formação de coque (JIA *et al.*, 2010; ZHANG *et al.*, 2015). De acordo com relatos na literatura (POSSATO *et al.*, 2013; AHMAD; RAMLI, 2016), é recomendável a presença de micro e mesoporos na estrutura da zeólita, o que faz com que na maioria das vezes, esses materiais sejam submetidos à tratamentos pós-síntese para a obtenção dessas características. A dessilicalização é uma das técnicas pós-síntese utilizadas para a criação de mesoporos nas zeólitas (DECOLATTI; DALLA COSTA; QUERINI, 2015).

Nesse contexto, nosso grupo (NEVES, 2017) realizou a síntese de zeólitas HZSM-5 com razões Si/Al de 25, 50 e 75 a partir de um método rápido de síntese (MORTOLA *et al.*,

2010), que possibilitou a obtenção de materiais com estrutura micro e mesoporosa. Os catalisadores foram aplicados na reação de desidratação do glicerol em fase gasosa e apresentaram-se ativos e seletivos para a formação de acroleína. Durante o período de 6 horas de reação, o melhor desempenho catalítico foi atribuído à zeólita com menor razão Si/Al, a HZSM-5, nas quais foram identificados diversos produtos da reação, como acroleína, acetaldeído, acetol, álcool alílico, entre outros. No entanto, a estabilidade catalítica foi afetada em longo prazo, o que pode estar relacionada ao recobrimento dos sítios ácidos da zeólita pelo coque formado na reação (NEVES, 2017).

Alguns estudos têm sido realizados no sentido de aumentar a estabilidade desses catalisadores, como a adição de espécies químicas no catalisador ou sua regeneração, visando à eliminação do coque formado na reação de desidratação do glicerol. Outra possibilidade é através da co-alimentação de oxigênio, o que possibilita a oxidação dos depósitos carbonáceos.

Vieira e colaboradores (2016) analisaram o desempenho de zeólitas ZSM-5, incorporadas com gálio e alumínio, na reação de desidratação do glicerol em fase gasosa. Os autores verificaram que a inserção dos íons gálio e alumínio na rede da zeólita ZSM-5 ocasionou a formação de sítios ácidos fracos de Brønsted, o que contribuiu para a diminuição da formação de coque durante a reação de desidratação. Nos testes catalíticos realizados, a zeólita ZSM-5 contendo gálio apresentou melhor desempenho catalítico após 6 horas de reação, resultando em uma conversão de glicerol próxima de 60% e seletividade para acroleína próxima a 10%.

Dalla Costa e colaboradores (2014) estudaram a reação de desidratação do glicerol em fase gasosa utilizando zeólitas do tipo beta na forma ácida e com adição de lantânio, através do procedimento de troca iônica. O lantânio pode gerar sítios ácidos de Brønsted, através da hidrólise da água, mas também modificar o ambiente eletrônico, provocando a formação de alta densidade de sítios com acidez média. Esses sítios tendem a ser mais ativos e seletivos para a produção de acroleína, pois, segundo os autores, a presença de sítios ácidos fortes favorece a ocorrência de reações paralelas, reduzindo a seletividade para acroleína. A zeólita modificada com lantânio apresentou conversão de glicerol próxima a 50% e seletividade para acroleína próxima de 70%, após 7 horas de reação.

A adição de cério em zeólitas tem gerado materiais com a combinação de alta atividade, alta área superficial e seletividade. Esse comportamento está associado à capacidade do óxido de cério em liberar e capturar o oxigênio, quando exposto às atmosferas redutora e oxidante, respectivamente, na qual é notada a transição entre as espécies Ce (III) e

Ce (IV) (GARCIA *et al.*, 2011). A capacidade redox deste óxido é uma alternativa para o aumento da estabilidade, através da limpeza da superfície catalítica do catalisador.

A regeneração da espécie catalítica através do tratamento térmico é abordada por Katryniok *et al.* (2010), nas quais destacaram três alternativas para a regeneração contínua dos catalisadores: (i) alimentação simultânea de oxigênio ou hidrogênio com o gás de arraste da reação; (ii) etapas cíclicas de regeneração após a reação, com injeção de fluxo de ar ou oxigênio, e (iii) circulação do catalisador para uma unidade de leito fluidizado com regeneração.

A co-alimentação de oxigênio na desidratação do glicerol é uma alternativa que tem se mostrado atraente na manutenção da estabilidade catalítica para a reação mencionada. Um estudo realizado aplicou zeólitas HZSM-5 dopadas com Pt, Pd, Au, Ir, Cu e Ru; os autores obtiveram rendimento de acroleína próximo a 80% em 100% de conversão do glicerol (Okuno *et al.*, 2007).

Considerando a atividade da zeólita HZSM-5 para a desidratação do glicerol e a seletividade para a acroleína, conforme abordado em estudos do nosso grupo (Neves, 2017), torna-se promissor o estudo da manutenção da estabilidade catalítica. Algumas alternativas elencadas pela literatura podem ser exploradas, como a adição de óxido de terras raras à HZSM-5, a regeneração catalítica e a co-alimentação de oxigênio à reação de desidratação.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo o estudo da estabilidade da zeólita HZSM-5 com razão Si/Al de 25 frente à reação de desidratação do glicerol em fase gasosa.

2.2 Objetivos Específicos

- Síntese da zeólita NaZSM-5.
- Obtenção da zeólita HZSM-5 através da troca iônica da NaZSM-5.
- Obtenção da zeólita Ce/HZSM-5 através da impregnação de CeO₂ na HZSM-5.
- Caracterização estrutural e textural dos catalisadores NaZSM-5, HZSM-5 e Ce/HZSM-5.
- Testes catalíticos das amostras NaZSM-5, HZSM-5 e Ce/HZSM-5 na desidratação do glicerol.
- Testes de regeneração dos catalisadores via tratamento térmico.
- Testes catalíticos das amostras na desidratação do glicerol com co-alimentação de oxigênio mediante a variação do teor de oxigênio.
- Testes catalíticos das amostras na desidratação do glicerol com co-alimentação de oxigênio mediante a variação da temperatura de reação.
- Testes catalíticos das amostras na desidratação do glicerol com co-alimentação de oxigênio mediante a variação da velocidade espacial horária em peso (WHSV).
- Testes catalíticos das amostras na desidratação do glicerol com co-alimentação de oxigênio mediante a variação da concentração da solução de glicerol.

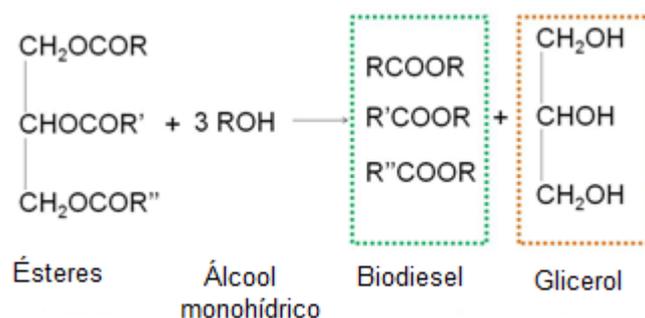
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Glicerol

Glicerol é o álcool tri-hídrico mais simples que pode reagir como álcool, permanecendo estável em diversas condições. Substância viscosa e higroscópica, apresenta-se na forma líquida e sem coloração. Relata-se que sua descoberta foi através da reação de saponificação utilizando óleo de oliva, em meados de 1779 (KONG; AROUA; DAUD, 2016).

O glicerol pode ser produzido através de diversos processos, como fermentação microbiana, produção de sabão, produção de biodiesel, síntese do óxido de propileno, entre outros (TALEBIAN-KIAKALAEH; AMIN; HEZAVEH, 2014). Sua obtenção através da reação de transesterificação vem crescendo consideravelmente, principalmente devido à grande demanda de produção de biodiesel. Na reação mencionada, conforme a Figura 1, os reagentes são ésteres de gorduras/óleos e álcoois de cadeia carbônica curta, usualmente o metanol (BOUAID *et. al.*, 2014; LIU *et. al.*, 2010).

Figura 1 - Reação de transesterificação de gorduras/óleos para a produção de biodiesel



Fonte: GALADIMA; MURAZA, 2014; adaptado.

A utilização do glicerol para a obtenção de produtos de maior valor econômico tem atraído a atenção de pesquisadores, não somente pela disponibilidade de glicerol, mas devido à sua funcionalidade química, biodegradabilidade e não-toxicidade. Além disso, a estrutura multifuncional e as características físico-químicas possibilitam sua conversão em diversos produtos, como 1,3 - propanodiol, hidrogênio e acroleína (TALEBIAN-KIAKALAEH; AMIN; HEZAVEH, 2014).

3.2 Reações de transformação

A disponibilidade e o baixo custo do glicerol contribuem para o estudo de novas alternativas de conversão deste químico, principalmente em produtos valiosos para a indústria química. Algumas reações estudadas são: oxidação reforma, hidrogenólise, esterificação, amoxidação e desidratação do glicerol (BAGHERI; JULKAPLI; YEHYE, 2015; KONG; AROUA; DAUD, 2016).

3.2.1 Oxidação do glicerol

A oxidação do glicerol é uma rota química de transformação deste em químicos finos, como o ácido glicérico, ácido mesoxálico, ácido tartrônico, e a dihidroxiacetona, por exemplo. A variabilidade desses produtos é regulada por fatores como o tipo de catalisador utilizado, o tipo e os locais de oxidação, as reações laterais que ocorrem, entre outros (KATRYNIOK *et. al.*, 2011).

Os ácidos tartrônico e mesoxálico são agentes quelantes potencialmente valiosos, que podem ser utilizados como intermediários para a produção de químicos finos e novos polímeros (ZHOU *et. al.*, 2007). A dihidroxiacetona (DHA) é um dos produtos mais importantes entre os oxigenados; é utilizada como agente de bronzeamento na indústria de cosméticos, como intermediário químico nas sínteses orgânicas e também como suplemento nutricional. A formação da DHA está relacionada à oxidação da hidroxila secundária do glicerol (HU; LOWRY; VARMA, 2011).

3.2.2 Reforma do glicerol

Uma das alternativas atraentes para a conversão do glicerol é a reforma catalítica, que possibilita a produção de hidrogênio. Comercialmente, este pode ser produzido a partir de processos que utilizam matérias primas fósseis, sendo a reforma do metano o processo convencional utilizado. A reforma catalítica do glicerol pode ser conduzida de três maneiras: reforma a vapor, reforma na forma aquosa e reforma autotérmica (VAIDYA; RODRIGUES, 2009; BUFFONI *et. al.*, 2017).

Diante dos inúmeros desafios energéticos, o hidrogênio surge como um promissor combustível para os veículos e também para a indústria química. Sua aplicação também está

relacionada ao processo de produção de ciclo hexano, ácido fórmico, poliuretano, ácido hidrolórico, metanol, amônia, entre outros produtos (SCHWENGBER *et. al.*, 2016).

3.2.3 Hidrogenólise do glicerol

O glicerol pode ser reduzido através da reação de hidrogenólise, sendo possível sua conversão em produtos como 1,2-propanodiol (1,2-PD), 1,3-propanodiol (1,3-PD), entre outros álcoois (PAMPHILE- ADRIÁN *et. al.*, 2017). Atualmente, o 1,2 PD é produzido através da hidrólise seletiva do óxido de propileno. O 1,3-PD, por outro lado, é sintetizado quimicamente pela hidratação da acroleína ou pela hidroformilação do óxido de etileno e subsequente hidrogenação do intermediário 3-hidroxi-propionaldeído (MARTIN *et. al.*, 2013).

São apresentadas inúmeras aplicações para esses produtos; 1,2-PD é utilizado na indústria farmacêutica e indústria de cosméticos e de tabaco, na qual é utilizado como umectante. Por sua vez, 1,3-PD é comumente utilizado na indústria de polímeros.

3.2.4 Esterificação do glicerol

Através da reação de esterificação, glicerol pode ser convertido em produtos com importantes aplicações industriais, como o monoacilglicerol (MAG), diacilglicerol (DAG) e triacilglicerol (TAG) (POPOVA *et. al.*, 2017).

Os produtos MAG e DAG possuem aplicação industrial nas indústrias de alimentos, de cosméticos, e também no mercado de combustíveis, como aditivos (KATRYNIOK *et. al.*, 2010; ZHOU *et. al.*, 2008).

3.2.5 Amoxidação do glicerol

Uma possibilidade para a conversão do glicerol é através da reação de amoxidação (direta ou indireta), que possibilita a síntese da acrilonitrila. Essa rota a partir do glicerol consiste em uma alternativa ao processo comercial, baseado na conversão do propileno (LIEBIG *et. al.*, 2013).

A acrilonitrila é um composto muito importante para a indústria química. Pode ser utilizada na síntese de produtos como o ácido acrílico ou acrilamida, além de ser amplamente utilizada na preparação de borrachas sintéticas, resinas sintéticas e fibras de carbono e acrílicas. Sua principal utilização concentra-se na produção vários polímeros de interesse,

como o poliacrilonitrila (PAN), o estireno acrilonitrilo (SAN), acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), entre outros. Esses polímeros são aplicados na indústria de bens de consumo e de automóveis (GUERRERO-PÉREZ; BAÑARES, 2015).

3.2.6 Desidratação do glicerol

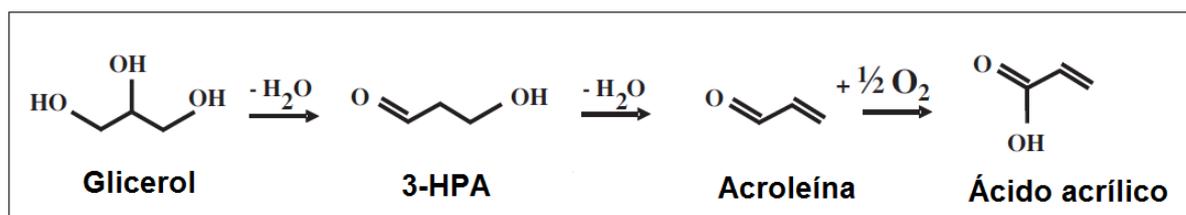
A desidratação catalítica do glicerol é uma das alternativas mais atrativas de conversão do glicerol, de modo especial, devido à produção de acroleína. Comercialmente, esta pode ser produzida por diversas rotas químicas, sendo mais popular a da oxidação catalítica do propeno, em fase gasosa, utilizando óxidos mistos (YADAV; SHARMA; KATOLE, 2013).

Devido à sua toxicidade, a acroleína é usualmente convertida em outros produtos, em sua maior parte o ácido acrílico. Este pode ser utilizado na síntese do poliacrilato de sódio, um polímero utilizado na produção de produtos de higiene. O segundo maior consumo de acroleína é representado pela síntese da DL-metionina, um aminoácido essencial, não produzido por organismos vivos, extremamente utilizado na produção de alimento para acelerar o crescimento animal.

3.2.7 Desidratação Oxidativa do Glicerol

A desidratação oxidativa pode ser compreendida como um processo de transformação do glicerol que ocorre em duas etapas, conforme ilustrado na Figura 2: a desidratação do glicerol à 3-HPA - um intermediário muito reativo que rapidamente é desidratado à acroleína; e a oxidação seletiva da acroleína, na presença de O_2 , o que favorece a produção de ácido acrílico (KATRYNIOK; PAUL; DUMEIGNIL, 2013).

Figura 2 - Etapas da reação de desidratação oxidativa do glicerol



Fonte: Possato *et. al.* (2015), adaptado pelo autor.

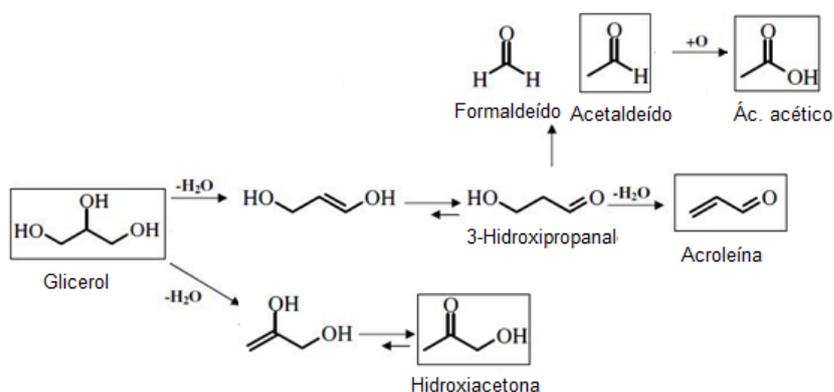
Estudos na literatura propõem a utilização de catalisadores bifuncionais para a desidratação oxidativa do glicerol, isto ocorre porque as etapas de desidratação do glicerol e de oxidação seletiva da acroleína requerem sítios catalíticos com diferentes características. Zeólitas e óxidos metálicos são alguns dos catalisadores ácidos que podem ser utilizados na primeira etapa, enquanto que a segunda etapa requer a utilização de materiais que permitem a variação dos estados de oxidação, como exemplo óxidos de vanádio (Possato *et. al.*, 2015).

3.3 Reação de Desidratação do glicerol

3.3.1 Mecanismos

Tkusuda e colaboradores (2007) propuseram identificar as possíveis rotas químicas envolvidas na desidratação do glicerol. O esquema desenvolvido está presente na Figura 3.

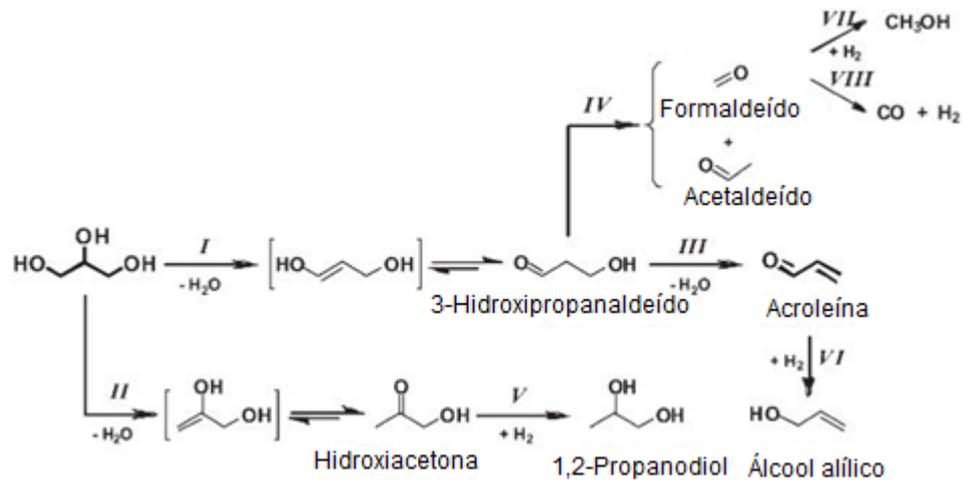
Figura 3 - Mecanismo da desidratação do glicerol proposto por Tsukuda *et. al.*, (2007)



A hidroxila secundária do glicerol é protonada e ocorre a eliminação de uma molécula de água, sendo formado o 3-hidroxiopropanal. Contudo, devido à instabilidade deste produto, este é rapidamente desidratado a acroleína. Da mesma forma, quando a protonação prossegue em um grupo terminal na hidroxila do glicerol, a hidroxiacetona é produzida por desidratação e desprotonação, acompanhada de tautomerismo. Nesta etapa, outros subprodutos como o propanal, o ácido propiônico e o 2-propeno-1-ol podem ser produzidos através da hidrogenação ou oxidação da acroleína. O acetaldeído é formado como produto de uma decomposição sofrida pelo 3-hidroxiopropanal (3-HPA), e sofre oxidação à ácido acético.

Outro mecanismo possível para a desidratação do glicerol foi proposto por Chai e colaboradores (2007). O esquema desenvolvido está apresentado na Figura 4.

Figura 4 - Mecanismo da desidratação do glicerol proposto por Chai et.al. (2007)

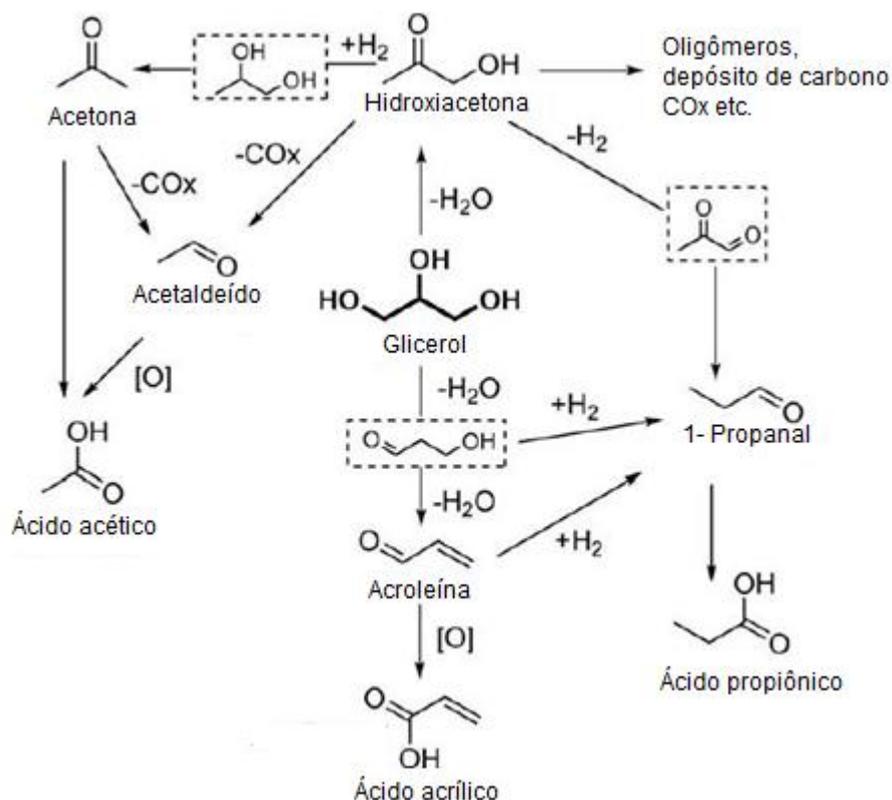


O 3-HPA, devido à sua instabilidade térmica na temperatura de reação, pode ser desidratado (III), o que conduz à formação da acroleína, ou sofrer decomposição à formaldeído e acetaldeído (IV). A hidrogenação da acroleína formada pode conduzir a formação de álcool alílico (VI), enquanto que a hidrogenação (VII) ou a decomposição (VIII) do formaldeído conduzem à formação de metanol ou CO e H₂, respectivamente.

A hidrogenação da hidroxiacetona (V) leva à produção de 1,2 propanodiol. Contudo, os autores relatam que esse produto só foi obtido em reações nas quais foram utilizados catalisadores básicos, como CeO₂, LaO₃ e MgO.

A Figura 4 apresenta o mecanismo da desidratação do glicerol, proposto por Wang e colaboradores (2009). Os autores realizaram testes catalíticos com a adição de oxigênio de modo a inibir a desativação do catalisador e reduzir a formação de subprodutos.

Figura 5 - Mecanismo da desidratação do glicerol proposto por Wang *et. al.* (2009)

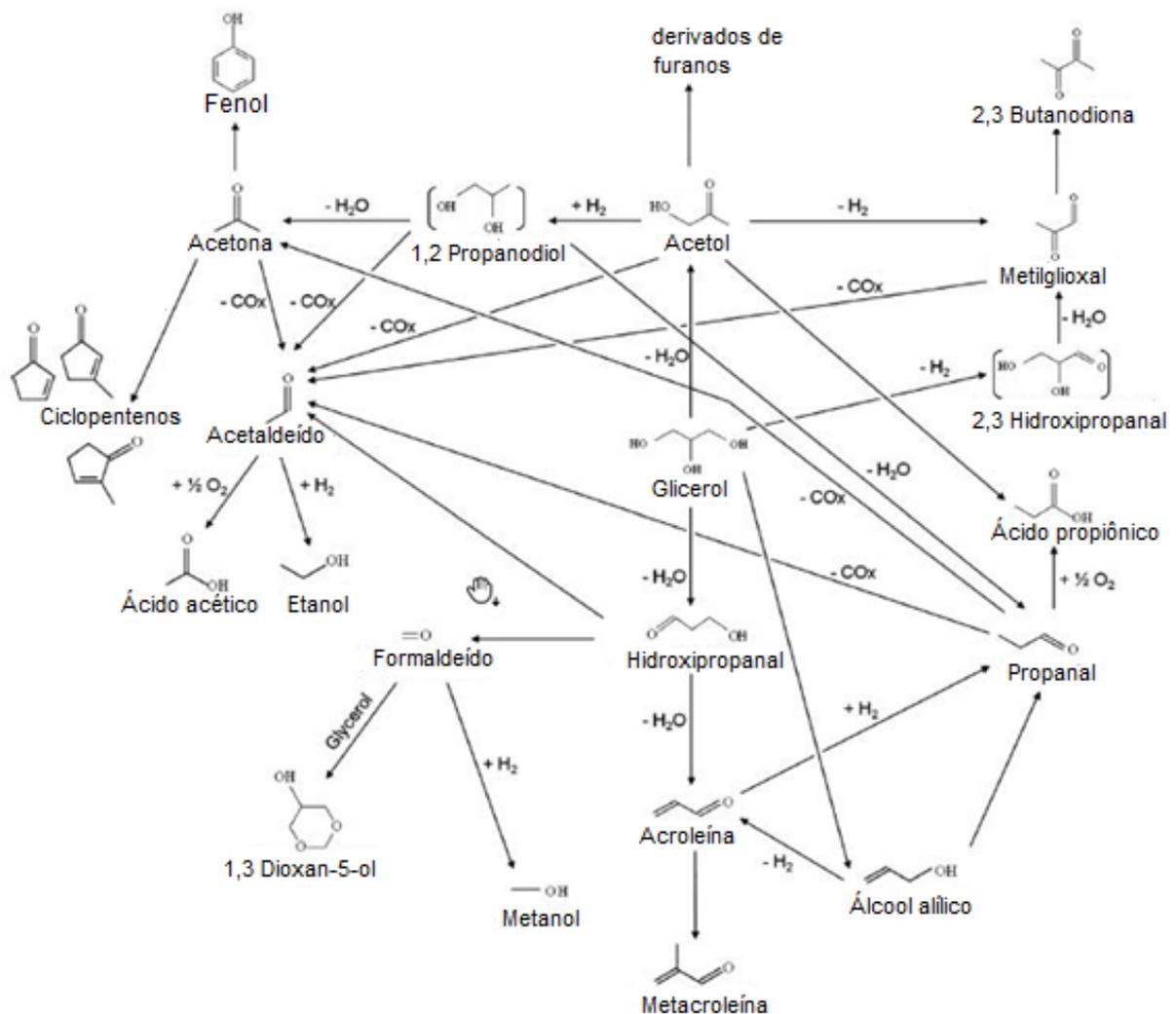


As etapas iniciais da desidratação do glicerol são relatadas da mesma forma como proposto por Chai e colaboradores (2007) e Tsukuda e colaboradores (2007): a protonação ocorre na hidroxila central da molécula do glicerol, ocasionando a formação do 3-hidroxiacetaldeído. Contudo, devido à sua instabilidade, esse aldeído é rapidamente desidratado para acroleína. Por outro lado, quando a protonação é realizada na hidroxila terminal da molécula do glicerol, ocorre a produção de hidroxiacetona. No entanto, o estudo realizado por Wang e colaboradores (2009) possibilitou a identificação de um número maior de produtos e subprodutos, como o propanal, ácido propiônico, ácido acrílico, acetona e o ácido acético.

Martinuzzi e colaboradores (2014) propuseram um mecanismo detalhado para a reação de desidratação do glicerol, baseado em estudos presentes na literatura. Para avaliar o efeito da concentração de oxigênio na seletividade dos produtos formados, foram realizados testes catalíticos variando a concentração de oxigênio na corrente de alimentação. Como pode ser observada na Figura 5, uma grande quantidade de produtos e subprodutos, assim como intermediários químicos foi observada. Entre os compostos formados, foram identificados: acetol, acetaldeído, ácido acético, acetona, acroleína, propanal, formaldeído, metilglioxal, álcool alílico, 2-ciclopentenona, 1,2-propanodiol, metanol, hidroxipropanal, entre outros.

Os autores fizeram algumas considerações sobre os novos produtos formados nos testes realizados. A hidrogenação do acetaldeído conduz à formação de etanol e metanol; metacroleína e 2,3-butanodiona foram formadas a partir da acroleína e metilglioxal, respectivamente. A formação dos ciclopentenos foi relacionada à condensação aldólica da acetona e do acetaldeído.

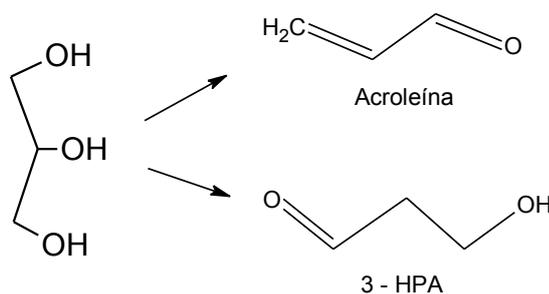
Figura 6 - Mecanismo da desidratação do glicerol proposto por Martinuzzi (2014)



3.3.2 Produtos de interesse

Dois importantes produtos químicos podem ser produzidos diretamente a partir da desidratação do glicerol: a acroleína e o 3-HPA. A Figura 7 apresenta a estrutura química desses produtos.

Figura 7 - Produtos de interesse na desidratação do glicerol



A acroleína é um importante e versátil intermediário para a indústria química. Esse produto pode ser polimerizado em resinas acrílicas e também ser utilizado para a produção de polímeros superabsorventes. Assim como a acroleína, o 3-HPA é um químico intermediário de grande relevância para a indústria química, devido à facilidade com o qual é convertido em *commodities*, incluindo acroleína, ácido 3-hidroxipropiônico, ácido acrílico, entre outros (PAGLIARO; ROSSI, 2008).

3.3.3 Catalisadores aplicados

Diversos catalisadores ácidos sólidos são utilizados na desidratação do glicerol, como fosfatos metálicos, sulfatos metálicos, óxidos metálicos, heteropoliácidos (HPAs) suportados em óxidos metálicos, e zeólitas (KIM *et. al.*, 2011).

Liu *et. al.*, (2009) estudou a aplicação de pirofosfatos de terras raras na reação de desidratação do glicerol em fase gasosa, para a produção de acroleína. Entre os materiais estudados, o catalisador $\text{Nd}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ apresentou melhor desempenho catalítico, após 8h de reação, resultando em uma conversão de glicerol próxima a 96% e seletividade para acroleína de cerca de 83%. Wang e colaboradores (2010) investigaram a desidratação oxidativa do glicerol com a utilização de óxido de pirofosfato de vanádio, $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$. Esse material foi utilizado por apresentar uma acidez mediana e ser capaz de efetuar um mecanismo de oxidação redox com ciclo $\text{V}^{+5}-\text{V}^{+4}-\text{V}^{+3}$. O catalisador testado apresentou seletividade próxima de 64% para a acroleína, e cerca de 30% de seletividade para outros produtos de valor agregado.

Entre os sulfatos e óxidos metálicos aplicados na desidratação do glicerol estão o $\text{NiSO}_4/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e WO_3/ZrO_2 . Esses materiais possuem sítios ácidos de Brønsted e Lewis, e durante os testes catalíticos realizados pelos autores, apresentaram alta seletividade para acroleína, cerca de 65% (Chai *et. al.*, 2007).

Outros catalisadores utilizados são os silicoaluminofosfatos (SAPO). Esses materiais podem ser encontrados com diferentes estruturas, apresentando usualmente acidez média e estabilidade térmica. Entre os estudos realizados com esses catalisadores na desidratação do glicerol, destaca-se o desempenho do SAPO-40 no estudo realizado por Lourenço *et.al.* (2015), que apresentou seletividade próxima à 73% para acroleína.

Além dos materiais já citados, as zeólitas constituem um grupo de catalisadores amplamente utilizado na desidratação do glicerol. O desempenho desses materiais nas reações está associado à forte acidez dos sítios de Brønsted, e também à seletividade de forma, devido à estrutura com tamanhos de poros bem definidos (KIM *et. al.*, 2011). Diversos testes catalíticos realizados indicaram a boa performance das zeólitas na desidratação do glicerol, apresentando seletividade para a acroleína próxima a 83% (DECOLATTI; DALLA COSTA; QUERINI, 2015).

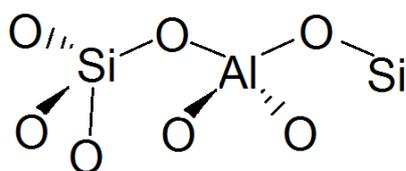
3.4 ZSM-5

3.4.1 Estrutura

A ZSM-5 é uma zeólita muito versátil na indústria química, aplicada em processos catalíticos e operações de separação. Suas principais propriedades catalíticas estão relacionadas à sua estrutura característica. Com um tamanho de canal intermediário entre anéis de 8 e 12 átomos de Si e Al, a ZSM-5 possui propriedades de adsorção e difusão diferenciadas (BRAGA; MORGON, 2007; SEDDON, 1990).

As zeólitas constituem o grupo mais importante entre os materiais microporosos, são materiais cristalinos, constituídos de aluminossilicatos arranjados em tetraedros de composição TO_4 , na qual T representa um átomo de Al ou Si. As ligações químicas entre esses elementos dão origem à estrutura química da zeólita ZSM-5, apresentada na Figura 8.

Figura 8 - Estrutura química da zeólita ZSM-5

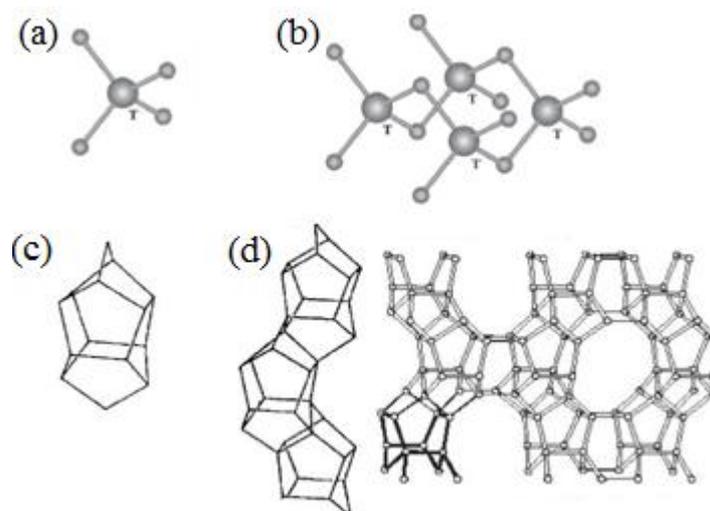


Fonte: Adaptado de PHUNG; BUSCA (2015).

Os tetraedros (Figura 9a) são agrupados em subestruturas (Figura 9b), cujos átomos de T estão situados nos vértices, e as arestas representam as pontes T-O-T (BRAGA; MORGON, 2007).

As subestruturas, também chamadas de unidades primárias, se agrupam e originam unidades secundárias características da ZSM-5, do grupo pentasil (Figura 9c). As cadeias pentasil, que caracterizam a estrutura MFI, são conectadas via pontes de átomos de oxigênio para formar a estrutura porosa das zeólitas (Figura 9d), constituída de anéis de 10 membros, divididos em sistemas de canais elípticos e senoidais (XU *et. al.*, 2007).

Figura 9 - Estruturas características das zeólitas do tipo ZSM-5: (a) Unidades primárias (b) Unidades secundárias (c) Unidade pentasil característica da ZSM-5 (d) Cadeia pentasil da ZSM-5 em perspectiva segundo a vista [100]



Fonte: Adaptado de WEITKAMP (2000); BRAGA; MORGON (2007).

3.4.2 Métodos de síntese da ZSM-5

As zeólitas do tipo ZSM-5 podem ser sintetizadas em diversas razões Si/Al, através de uma ampla variedade de rotas sintéticas, com ou sem a utilização de espécies orgânicas (*templates* ou direcionadores orgânicos) (SZOSTAK, 1992).

A síntese solvotérmica de zeólitas é assim denominada devido à utilização de solventes químicos na etapa de síntese. Embora se trate de uma técnica que não utilize soluções aquosas, a presença de água na mistura pode estar associada à formação da mesma

pelos reagentes. Para essa técnica, é relatado que a utilização de solventes com maior viscosidade implica na formação de zeólitas com grandes cristais (CEJKA, 2007).

Outro método de síntese de ZSM-5 é através da síntese ionotérmica. Essa técnica de síntese consiste na utilização de líquidos iônicos e misturas eutéicas como solventes (CEJKA, 2007; PARNHAM; MORRIS, 2007). O diferencial nesta técnica de síntese é que o líquido iônico atua tanto como solvente quanto *template*. (PARNHAM; MORRIS, 2007).

Outra possibilidade de síntese para a ZSM-5 se dá através da síntese via fluoreto: isto é, a substituição dos mineralizadores hidróxidos pelos mineralizadores fluoretados, como NH_4F e HF . Assim como a hidroxila, o íon F^- atua como mineralizador, permitindo a cristalização do gel através do processo de dissolução (CEJKA, 2007). Uma característica importante dessa rota de síntese é atribuída à obtenção de grandes cristais. A obtenção de ZSM-5 a partir desta síntese é relatada por Sulikowski e Klinowski (1992), com o tempo de síntese entre 14 a 20 dias.

A síntese que utiliza radiação de micro-ondas é relatada na literatura por ser usualmente mais limpa e mais eficiente energeticamente do que os métodos convencionais. Além disso, o curto tempo de cristalização requerido (cerca de 30 minutos) está relacionado à rápida dissolução do gel de síntese através da exposição à radiação micro-ondas, quando comparado aos sistemas de aquecimento convencionais (CEJKA, 2007).

A síntese de ZSM-5 também pode ser realizada pela técnica *dry gel*. Esse método consiste na transformação do gel de aluminossilicato amorfo em zeólita ZSM-5 cristalina a partir do contato com vapor d'água ou também da mistura desse com o vapor dos direcionadores orgânicos, ou vapores de aminas. (MATSUKATA *et. al.*, 1999; XU *et. al.*, 1990). A partir desta técnica, Yue e colaboradores (2013) obtiveram ZSM-5 com razões Si/Al de 91 e 93, utilizando vapor de etilamina e n-butilamina nas etapas de cristalização. O procedimento de síntese foi concluído após o período de 48 horas, e as caracterizações realizadas indicaram a formação de zeólita ZSM-5 mesoporosa e cristalina.

A síntese hidrotérmica é o procedimento mais utilizado para a síntese de inúmeras zeólitas e materiais microporosos. Este processo consiste na formação do gel de aluminossilicato hidratado, seguido do processo de cristalização. Existem também diversas variações desse método, como a utilização de dois *templates*, como relatado por Yu *et. al.* (2016). Os autores obtiveram zeólitas ZSM-5 com razão Si/Al de 25 a 120, com estrutura mesoporosa. A etapa de cristalização foi conduzida no intervalo de tempo entre 24 e 108 horas.

Outra possibilidade para a obtenção de zeólitas ZSM-5 é através da síntese hidrotérmica sem a utilização de direcionador orgânico. A partir dessa síntese, Narayanan e colaboradores (1995) obtiveram ZSM-5 com razão Si/Al de 28 e constataram que o catalisador apresentou propriedades (como área específica e acidez) muito semelhantes ao catalisador sintetizado com o direcionador orgânico. Por outro lado, há relatos na literatura (FRANTZ, 2015) de que a síntese de zeólitas ZSM-5 sem direcionador orgânico favorece a formação de materiais com baixa área superficial específica, comparado com a síntese com direcionador orgânico. Desta forma, a síntese de zeólitas ZSM-5 com direcionador orgânico torna-se uma rota de síntese atrativa, possibilitando a síntese de materiais com grande aplicabilidade.

3.4.3 Síntese rápida da ZSM-5

Entre os diversos métodos conhecidos para a produção de zeólitas ZSM-5, muitos estão relacionados à obtenção de cristais micrométricos. Contudo, existem alguns casos em que a difusão no interior dos poros de grandes cristais é indesejável, resultando em menores taxas de reação ou seletividade do produto. Desta forma, surgem algumas alternativas atraentes, como a criação de mesoporos na ZSM-5 e as sínteses de ZSM-5 hierarquicamente estruturada e de ZSM-5 com estrutura nanocristalina (Choi *et. al.*, 2009). Além disso, o bom desempenho catalítico de zeólitas ZSM-5 nanocristalinas para a desidratação do glicerol em fase gasosa está associado à grande quantidade de sítios ácidos de Brønsted e também à facilidade da transferência de massa entre o sistema de canais da zeólita (Jia *et. al.*, 2010).

Mortola e colaboradores (2010) propuseram um método diferenciado para a síntese de zeólitas ZSM-5, caracterizado pela praticidade, rapidez e alto rendimento na obtenção de cristais nanométricos de ZSM-5 com elevado teor de Al. Na técnica proposta pelos autores, a mistura reacional foi preparada a partir da mistura de reagentes precursores de silício e alumínio, direcionador orgânico, água e cloreto ou hidróxido de sódio, como fonte de sódio. A síntese possibilitou a formação de ZSM-5 com razões Si/Al que variam entre 17 e 27 em um período de cristalização de 24 horas.

Neves (2017) realizou a síntese de zeólitas ZSM-5 com razões Si/Al de 25, 50 e 75 através do método proposto por Mortola *et. al.* (2010). Após realizar a troca iônica, obteve as zeólitas na forma ácida (HZSM-5) e as aplicou na reação de desidratação do glicerol em fase gasosa. Os catalisadores apresentaram alta atividade para a reação mencionada, apresentando conversões superiores a 85% nas primeiras duas horas de reação. A HZSM-5 com razão Si/Al

de 25 apresentou o melhor desempenho catalítico entre os catalisadores testados, apresentando conversão de glicerol próxima a 17% após 6 horas de reação. Neste período da reação, a produção de acroleína foi estimada em 25%.

3.4.4 Influência das propriedades da ZSM-5 na reação de desidratação do glicerol

Além da força dos sítios ácidos, a natureza desses (Brønsted ou Lewis) desempenha um papel muito importante na desidratação do glicerol, estando a seletividade para acroleína fortemente associada aos sítios ácidos de Brønsted (CHAI, *et. al.*, 2007; KIM *et. al.*, 2010).

Para as zeólitas HZSM-5, os sítios fortes de Brønsted são representados pelos grupos hidroxila, ligados em ponte a átomos de Si e Al, e a densidade desses está diretamente ligada à quantidade de alumínio (JIA *et. al.*, 2010).

Alhanash e colaboradores (2010) estudaram a desidratação do glicerol para a produção de acroleína, sob o ponto de vista da acidez do catalisador. Os autores relacionam a produção de acroleína a partir da formação de 3-HDA nos sítios ácidos de Brønsted, e a produção de acetol nos sítios ácidos de Lewis e também em sítios metálicos.

A porosidade das zeólitas está associada à performance catalítica desses materiais na reação de desidratação. A estrutura microporosa ordenada está relacionada à seletividade de forma, podendo restringir a formação de produtos indesejáveis através do controle da difusão de reagentes e produtos. Contudo, a natureza puramente microporosa das zeólitas frequentemente possui limitações de difusão, particularmente quando estão envolvidas moléculas volumosas, o que afeta negativamente o desempenho catalítico (KRESGE *et. al.*, 1992). A obtenção de zeólitas com micro e mesoporos pode ser realizada através do procedimento de dessilicalização, e neste caso, os mesoporos facilitam o acesso aos microporos (DECOLATTI; DALLA COSTA; QUERINI, 2015).

A área superficial externa está entre os fatores que podem afetar significativamente a conversão do glicerol, de acordo com o estudo realizado por Kim e colaboradores (2011). No estudo mencionado, foram testados diferentes catalisadores para a reação de desidratação, como zeólitas, sílica-alumina e γ -Al₂O₃. A maior conversão de glicerol foi atingida utilizando sílica-alumina, embora esse material apresentasse menor quantidade de sítios ácidos, em comparação às zeólitas. Esse desempenho catalítico foi justificado devido à sílica alumina apresentar área externa muito superior à dos outros materiais testados.

Neves (2017) aplicou as zeólitas HZSM-5 com razões Si/Al de 25, 50 e 75 na desidratação do glicerol. Através do teste catalítico realizado, foi possível identificar que as três amostras foram ativas para a reação, atingindo valores de conversão próximos a 100% nas primeiras horas de teste. Apesar da desativação provocada pelo depósito de coque na superfície das zeólitas, a HZSM-5(25) apresentou o melhor desempenho catalítico ao longo das 6 horas de reação. Embora as amostras HZSM-5(25) e HZSM-5(50) apresentassem áreas superficiais semelhantes, o maior volume de mesoporos foi observado na HZSM-5(25), o que favoreceu a difusão das espécies químicas.

3.4.5 Atividade X Estabilidade

Nos testes catalíticos da desidratação do glicerol realizados por Kim e colaboradores (2010), o melhor desempenho catalítico foi atribuído à HZSM-5 com razão Si/Al de 150. Foi alimentada ao processo uma solução de glicerol com concentração de 8,3% mol de glicerol e 91,7% de água em uma vazão de 23 mmol/h, utilizando He como gás de arraste. O leito catalítico foi preparado sem diluentes e com uma massa de catalisador de 300 mg e a reação foi conduzida na temperatura de 315°C e pressão atmosférica. Após o período de 2 horas, a conversão de glicerol obtida foi superior a 70%, e teve seu valor diminuído para cerca de 50% nas duas horas seguintes. Entre o período de 4 a 12 horas de reação foi notada uma atenuação na queda da conversão de glicerol, que, ao final de 12 horas de teste catalítico, atingiu valor próximo a 30%. Foram atingidas seletividades para a acroleína de 73,1% e 81,5% para os tempos de reação de 2h e 12h, respectivamente. Para esses mesmos tempos, foram estimados os rendimentos de acroleína, com valores próximos a 60% e 30%, respectivamente.

Nos testes catalíticos realizados por Possato e colaboradores (2015), a utilização de zeólitas ZSM-5 na forma ácida e impregnadas com óxido de vanádio contribuiu para a manutenção da estabilidade catalítica durante a reação de desidratação oxidativa do glicerol. Foi utilizada ZSM-5 com razão Si/Al de 40 impregnada com solução de VOSO_4 0,05 mol/L. Para a realização dos testes foi utilizada uma massa de 100 mg de catalisador e a reação foi conduzida na temperatura de 300°C. A solução de glicerol (10% em massa) foi alimentada ao processo com vazão de 0,05 ml/min., sendo arrastada pelo fluxo dos gases N_2 e O_2 nas vazões de 24 ml/min. e 6 ml/min., respectivamente. A conversão de glicerol atingida foi aproximadamente de 98% ao longo de 8 horas de reação, na qual foi possível a obtenção de acroleína e ácido acrílico, com seletividades próximas a 30%.

Silva e colaboradores (2017) estudaram a desidratação oxidativa do glicerol a partir do uso de catalisadores bifuncionais contendo sítios redox e também sítios ácidos. Para a obtenção dos catalisadores, os autores utilizaram diversas tipologias de zeólitas e realizaram nessas a impregnação com NH_4VO_3 , de modo a obter o material com 5% de vanádio. Para a realização dos testes catalíticos, foi utilizado 100 mg de catalisador disperso em miçangas de vidro e a reação foi conduzida na temperatura de 320°C e em pressão atmosférica. Foi utilizada uma solução de glicerol 36% em massa, alimentada ao processo com vazão de 2 ml/h sob o fluxo de 30 ml/min de ar. O melhor desempenho catalítico foi obtido através das zeólitas MCM-22 com razão Si/Al 30 e BEA. Para esses materiais, a conversão de glicerol ficou acima de 90% nas primeiras 5 horas de reação e após 10 horas atingiu valores próximos a 75% e 87 % para os materiais MCM-22 e BEA, respectivamente. A seletividade de ácido acrílico estimada para esses materiais foi cerca de 20% e as seletividades de acroleína foram estimadas próximas a 60% para MCM-22 e 50% para BEA.

3.5 Alternativas para a manutenção da atividade

3.5.1 Temperatura de reação

A temperatura de reação é um fator que está diretamente relacionado à conversão de glicerol e à produção de acroleína. A obtenção da acroleína é um processo endotérmico, de modo que o aumento da temperatura da reação favorece a obtenção desse produto (KONGPATPANICH *et. al.*, 2011; LIU; LIU; WANG, 2015).

No estudo realizado por Kim e colaboradores (2010), foi avaliado o efeito da temperatura na reação de desidratação do glicerol utilizando HZSM-5 com razão Si/Al de 150 no intervalo de 290°C a 340°C . Foi observado o aumento na conversão de glicerol e na seletividade para a acroleína com o aumento da temperatura de reação, sendo notada, no entanto, a formação de maior quantidade de coque no catalisador. De modo análogo, Zhang e colaboradores (2015) estudaram a reação de desidratação do glicerol utilizando zeólitas ZSM-5 com diferentes razões Si/Al e observaram o decréscimo na conversão de glicerol com a diminuição da temperatura de reação.

Para a desidratação oxidativa utilizando óxido de vanádio em zeólitas ZSM-5, o melhor desempenho catalítico foi atingido em temperaturas elevada (cerca de 350°C). Para os autores, a temperatura elevada e a atmosfera de N_2 e O_2 permitiram que ocorresse a dinâmica

de oxidação e redução do vanádio, contribuindo para a produção de ácido acrílico (POSSATO *et. al.*, 2015).

3.5.2 Alimentação

Através dos estudos realizados por Kim e colaboradores (2011) foi analisado o efeito da variação do teor de água na corrente de alimentação, variando as razões molares de água e glicerol de 2 a 11, na qual a concentração de glicerol foi fixada em 8,3% molar. Os autores verificaram que a conversão do glicerol não é afetada significativamente com o aumento do teor de água na corrente de alimentação. Foi observado, no entanto, um significativo aumento na seletividade da acroleína, o que foi atribuído à diminuição das reações paralelas para a formação de subprodutos da reação.

O efeito da variação da alimentação de água na solução de glicerol foi avaliada no trabalho de Talebian-Kiakalaieh e colaboradores (2016), que aplicou o heteropoliácido HSiW contendo Al_2O_3 e ZrO_2 - denominado 30HZ-10A - na reação de desidratação do glicerol. A concentração de glicerol foi variada de 0,5% a 30%, em massa, e foi avaliada a influência da variação da concentração no desempenho catalítico. Os resultados obtidos mostraram que a utilização de baixas concentrações de solução de glicerol não produz efeito significativo frente à conversão da reação. Os autores realizaram testes catalíticos utilizando concentrações de glicerol de 0,5%, 5% e 10%, resultando em conversões muito próximas a 95% para os três testes. No entanto, foi observado que os valores de seletividade para acroleína aumentaram com o aumento da concentração de glicerol. Já para os testes realizados com solução de glicerol de 15% e 20%, foi observado que a conversão e a seletividade para acroleína foram reduzidas significativamente com o aumento da concentração de glicerol.

3.5.3 Velocidade espacial

Através do estudo realizado por Decolatti e colaboradores (2015), foi realizada a desidratação do glicerol catalisada por ZSM-5 a temperatura de 275 °C e variou-se a velocidade espacial de 3 h^{-1} para 0,75 h^{-1} . Foi notada a redução da seletividade para a acroleína e o aumento da conversão do glicerol, o que foi atribuído ao maior tempo de contato. Para o estudo realizado, foi utilizada uma solução de glicerol com concentração mássica de 20% e massa de catalisador de 0,40 g. A vazão empregada de N_2 foi de 50 ml/min, a qual foi alterada para a modificação da velocidade espacial.

Lourenço e colaboradores (2015) avaliaram o desempenho catalítico do catalisador do tipo SAPO-40 na desidratação do glicerol mediante a variação da velocidade espacial em massa. Os autores realizaram testes catalíticos na temperatura de reação de 350°C, utilizando 300 mg de catalisador. Foi alimentada ao processo solução de glicerol 30% em massa, sendo essa diluída em uma corrente de N₂ com vazão de 30 ml/min. As velocidades espaciais testadas foram de 0,86 h⁻¹; 2,68 h⁻¹ e 4,69 h⁻¹. O melhor desempenho foi obtido na reação conduzida na menor velocidade espacial (0,86 h⁻¹), na qual atingiu-se conversões próximas a 90% após 40 horas de teste catalítico. Contudo, as reações conduzidas nas demais velocidades empregadas apresentaram uma queda significativa da conversão de glicerol, com valores inferiores a 60% após o mesmo período. Para os autores, o aumento da velocidade espacial contribui para a redução significativa na conversão de glicerol, e atribuem esse comportamento ao rápido bloqueio dos poros do catalisador. Com relação à seletividade para acroleína, foram obtidos valores próximos a 68% para os testes realizados.

3.5.4 Materiais utilizados: o emprego de óxidos de terras raras

Liu e colaboradores (2009) estudaram a aplicação de pirofosfatos de terras raras na desidratação do glicerol em fase gasosa. Os materiais testados apresentaram alta seletividade para acroleína e se mantiveram ativos por longo período de tempo. Ao longo das 8 horas de reação, foram atingidas conversões de glicerol acima de 96% e seletividades para a acroleína acima de 80%.

Vieira e colaboradores (2016) testaram a incorporação de gálio e alumínio em zeólitas ZSM-5 e aplicaram os catalisadores obtidos na desidratação do glicerol. Ao longo de 6 horas de testes catalíticos, o catalisador contendo gálio (Ga-S) apresentou melhor desempenho catalítico. Nas primeiras horas de reação foram atingidas conversões iniciais de glicerol próximas a 80%, com seletividade para a acroleína próxima a 20%. Após o período de 6 horas, a conversão de glicerol foi de cerca de 60% acompanhada de um decréscimo de 10% na produção de acroleína.

3.5.5 Desidratação do glicerol com co-alimentação de oxigênio

Entre as alternativas que buscam prevenir a desativação do catalisador, a mais adequada para fins práticos é baseada na utilização de oxigênio na corrente de alimentação

durante a reação de desidratação. Com isso, é possível evitar o acúmulo de coque através da queima do mesmo (DELEPLANQUE *et. al.*, 2010). As condições oxidativas favorecem a dessorção dos compostos de oligômeros oxigenados que atuariam como precursores de coque, mantendo os sítios ácidos superficiais disponíveis para os ciclos catalíticos de reação e melhorando a vida útil do catalisador (dos SANTOS; ANDRADE; MASCARENHAS; 2016).

Liu e colaboradores (2015) aplicaram o catalisador CsPW-Nb na reação de desidratação do glicerol, e avaliaram, entre outros parâmetros, a influência da variação do teor de oxigênio na reação. Para o fluxo total de gás de 18 ml/min., e temperatura de 320°C, os autores testaram diferentes razões de alimentação (L/L): 0/18, 1/17, 2/16, 4/14, 5/13 O₂/N₂. No período de 9 a 10 horas de reação, foi observado que as conversões obtidas aumentaram (de 89% para 92%) com o aumento do teor de oxigênio na corrente de alimentação. As seletividades para acroleína, no entanto, sofreram um pequeno decréscimo com o aumento do teor de oxigênio, variando de 55% a 46%.

Em outro estudo, Dalil (2015) estudou a aplicação de WO₃/TiO₂ na desidratação do glicerol com a variação do teor de oxigênio. O autor avaliou as frações de 0,5% e 1,5% de oxigênio na alimentação da reação e verificou que a conversão de glicerol não sofreu grandes alterações. Por outro lado, a seletividade para acroleína aumentou com o aumento da concentração de oxigênio na corrente gasosa.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Síntese dos catalisadores

4.1.1 Síntese da zeólita ZSM-5

As zeólitas ZSM-5 foram sintetizadas de acordo com o método proposto por Mortola e colaboradores (2010).

Para a síntese da ZSM-5, foram utilizados os reagentes: tetraetilortosilicato (TEOS, Aldrich, 99%), como fonte de silício; hidróxido de propilamônio (TPAOH, Aldrich), como direcionador orgânico; isopropóxido de alumínio (Aldrich, 98%), como fonte de alumínio; e cloreto de sódio (Aldrich, 99,5%), como fonte de sódio. As razões molares de Si: TPAOH: Al: H₂O: Na utilizadas foram de 25: 9: 1: 300: 1, respectivamente.

Os reagentes foram misturados, conforme a sequência acima, utilizando agitador magnético com rotação de 800 rpm, para que ocorresse a formação da mistura reacional. A mistura foi mantida a temperatura ambiente por 12 horas e agitação de 800 rpm, para a hidrólise

dos alcóxidos. Os álcoois formados foram removidos por evaporação a 80 °C; em seguida, a solução foi colocada em autoclave, com revestimento de Teflon, a temperatura de 165°C e pressão autógena, durante 22h, ocorrendo assim as etapas de nucleação e crescimento dos cristais. A mistura reacional obtida foi colocada em falcons de 50 ml e logo após centrifugado a 15000 rpm e 10 °C, por 25 minutos. Após, o sobrenadante foi descartado e foi realizada a lavagem - para a remoção do direcionador orgânico, preenchendo o falcon com água destilada e realizando novamente a centrifugação. Essa etapa de lavagem foi repetida duas vezes. Posteriormente, foi realizada a secagem da zeólita, em estufa à 80 °C, seguida da calcinação a 500°C, com rampa de 10 °C/min., durante 4 horas. Dessa maneira obteve-se a ZSM-5 com razão Si/Al igual 25 em sua forma sódica, denominada NaZSM-5.

4.1.2 Troca iônica

Após a síntese das zeólitas, foi realizado o procedimento de troca iônica, de modo a obter as zeólitas na forma ácida. As amostras foram deixadas sob agitação e temperatura de 80°C em solução 1 mol/L de NH_4Cl , durante 1 hora, para a troca do cátion Na^+ pelo cátion NH_4^+ . Esse procedimento foi repetido 3x para cada amostra. Logo após, as amostras foram lavadas com água deionizada, sendo repetida essa última etapa até a obtenção da solução aquosa com pH 5. As amostras foram secas a 100°C, por 12 horas, e logo após calcinadas a 400°C, com rampa de 10°C/minuto, durante 4h. As amostras obtidas foram denominadas HZSM-5.

4.1.3 Impregnação da HZSM-5

Foi realizada a impregnação de 3% (m/m) de CeO_2 na HZSM-5 utilizando como precursor nitrato de cério (III) hexahidratado (Aldrich, 99%). Para isso, foi preparada uma solução do precursor em etanol (Aldrich, 99,5%), na concentração de 5 g/L, e essa foi posteriormente misturada à HZSM-5. O sistema foi mantido por 4h sob agitação de 80 rpm e temperatura de 80 °C. Após, o solvente foi evaporado e as amostras impregnadas foram secas em estufa, overnight, a 90 °C e calcinadas sob fluxo de ar, a 400°C, por 4h. As amostras impregnadas com cério foram denominadas Ce/HZSM-5.

4.2 Caracterizações das amostras

4.2.1 Difração de raios - X (DRX)

A caracterização por difração de raios X foi realizada com o objetivo de verificar a estrutura formada, além de estimar o tamanho do cristalito por meio da equação de Scherrer - Equação 1.

Os parâmetros relacionados são o comprimento de onda (λ), a constante de Scherrer (k) com valor estimado de 0,89 para cristais com geometria esférica; a largura total à meia altura do pico de maior intensidade (B) correspondido em um ângulo θ_B .

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{B \cdot \cos(\theta_B)} \quad (1)$$

Os difratogramas das zeólitas foram obtidos no difratômetro D8 Advance - Bruker, equipado com tubo de cobre, operando com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$), tensão de 40kV e corrente de 40 mA, com passo de $0,02^\circ$ a cada 2 segundos, no intervalo 2θ de 5° a 55° .

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

4.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR

A caracterização por FTIR foi realizada de modo a analisar a presença de vibrações relacionadas aos grupos presentes na estrutura dos materiais, auxiliando na identificação dos mesmos.

Para essa análise, foi preparada uma mistura de zeólita e brometo de potássio, a mesma foi analisada em um espectrofotômetro Shimadzu 01722, modelo IR Prestige – 21, por refletância difusa. 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.

4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A análise da morfologia da zeólita sintetizada foi realizada através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a distribuição dos elementos constituintes foi avaliada por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

As caracterizações por MEV foram realizadas utilizando o equipamento da JEOL JSM 6610 LV, operado entre 10 e 20 kV. A preparação da amostra foi realizada através da dispersão da zeólita em álcool isopropílico (Sigma-Aldrich), utilizando banho ultrassônico. A amostra foi depositada sob uma fita adesiva dupla face de carbono disposta sob um stub de aço inox e recoberta com ouro em um equipamento da Dentun Vacuum (Desk V), onde ficou exposta por 240 segundos a uma corrente de 50 mA.

A técnica de EDS foi realizada no mesmo equipamento da análise MEV, utilizando a distância de trabalho de 10 cm.

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

4.2.4 Fisissorção de Nitrogênio

A técnica de fisissorção de N_2 foi utilizada para determinar a área superficial específica das zeólitas, assim como a área externa e o volume dos poros.

As análises de adsorção de N_2 foram obtidas em um equipamento Micromeritics 2020, sob a temperatura de 77K. Com o objetivo de remover interferentes, como moléculas fisissorvidas nas amostras e a umidade, as zeólitas foram pré-tratadas a 200°C, por 1 hora. O volume total de poros foi calculado na pressão relativa p/p_0 de 0,85. A área superficial específica foi estimada pelo método de BET, e o método *t-plot* foi aplicado para estimar a área superficial externa e o volume dos poros. O cálculo do volume de mesoporos foi calculada através da diferença entre o volume total e o volume de microporos.

As análises de fisissorção de N_2 foram realizadas no Laboratório de Catálise da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar.

4.2.5 Dessorção de amônia a temperatura programada (TPD/ NH_3)

A técnica TPD/NH₃ consiste na saturação dos sítios ácidos com amônia, seguida do fluxo de gás inerte sob uma rampa de temperatura. Alternativamente, a rampa de temperatura pode seguir até um valor fixo, após o qual a dessorção é realizada isotermicamente.

Para a realização da técnica, aproximadamente 100 mg de amostra foi submetida a um tratamento térmico sob vazão de He de 30 ml/min, à 350°C, por 30min, sob taxa de aquecimento de 10 °C/min. Logo após, a amostra foi resfriada a 120°C a uma taxa de 30°C/min. Então, foi realizada a saturação do catalisador com NH₃, utilizando uma mistura de He contendo 10% NH₃, com vazão de 10 ml/min, a 120°C por 30 min. Atingida a saturação, o fluxo de He passou através do leito da amostra durante o período de 1 hora, para a remoção de amônia adsorvida com fraca interação. Para que ocorresse a dessorção, a temperatura foi elevada de 120 °C para 650 °C, a uma taxa de 15 °C/min.

As análises de TPD/NH₃ foram realizadas em um equipamento da Micromeritics 2920 AutoChem II 2910 Chemisorption Analyzer, utilizando o TCD como detector. O equipamento utilizado pertence às instalações do Laboratório de Análises Térmicas do Laboratório de Catálise da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar.

4.2.6 Termogravimetria - TG/DTG

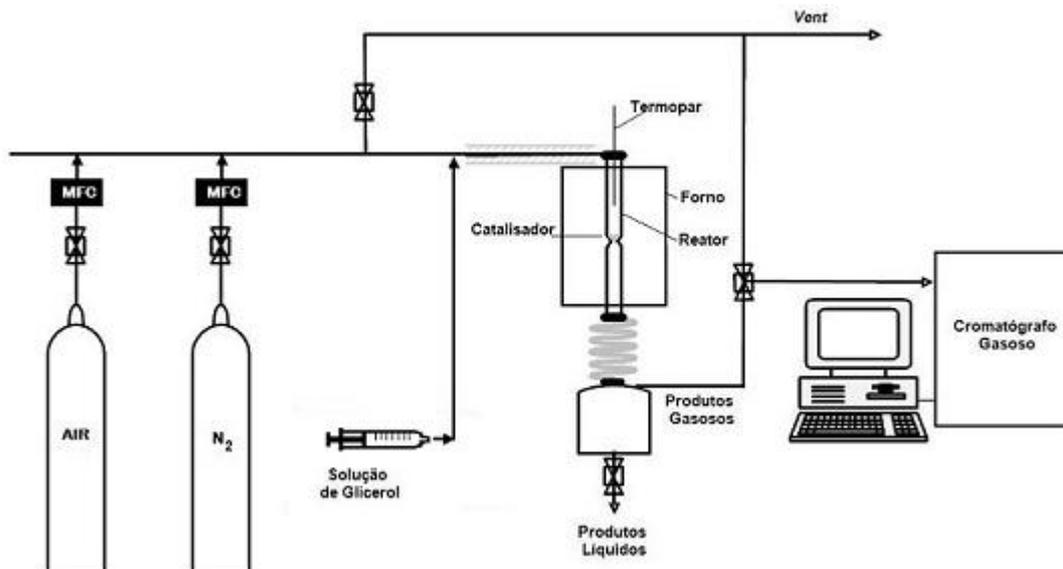
A análise térmica permite identificar as regiões de variação de massa nas zeólitas. As amostras foram analisadas antes e após os testes catalíticos, para mensurar o teor de carbono aderido ao catalisador.

As amostras foram aquecidas até 800 °C, sob taxa de 10 °C/min, em atmosfera de ar sintético a uma vazão de 100 ml/min. Para a realização da análise, foi utilizado o equipamento TA Micrometrics 2050, pertencente ao Laboratório de Catálise da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar.

4.3 Testes catalíticos

A Figura 10 apresenta o sistema utilizado para os testes catalíticos da reação de desidratação do glicerol; o mesmo está localizado no Laboratório de Catálise e Reatores Químicos da Universidade Federal do Rio Grande.

Figura 10 - Linha de reação utilizada para os testes catalíticos



Fonte: Neves (2017), adaptado pelo autor.

A etapa de secagem do catalisador foi realizada *online* para todos os testes catalíticos. Para isso, utilizou-se fluxo de N₂ com vazão de 30 ml/min., na temperatura de 150°C, durante 30 minutos. Após esse período, os parâmetros de reação foram modificados, de acordo com a especificação de cada teste catalítico, para dar início à etapa de reação.

Na reação de desidratação do glicerol sem regeneração do catalisador, foram utilizados diferentes catalisadores, como NaZSM-5, HZSM-5 e Ce/HZSM-5. O leito catalítico foi preparado com 80 mg de catalisador, previamente seco na etapa de pré-tratamento. Inicialmente, a solução aquosa de glicerol (Synth, 99,5%), 10% em massa, foi alimentada à linha de reação a uma vazão de 0,05 ml/min., através de uma bomba de seringa. Paralelamente, uma corrente de N₂ foi introduzida ao processo como gás de arraste, a uma vazão de 30 ml/min. As duas correntes foram direcionadas até o ponto de mistura e, em seguida, sob temperatura de 200°C, foram conduzidas ao reator. A reação ocorreu em um reator de vidro borossilicato acoplado a um forno. Os produtos da reação foram direcionados ao condensador, esse mantido a temperatura de 0°C para que ocorresse a separação de fases. Em seguida, os produtos líquidos foram coletados a cada 1 hora de reação e preparados para a análise, através da adição do padrão interno butanol. Os produtos gasosos foram enviados diretamente para o cromatógrafo, nas quais foram analisados a cada 1 hora. Para as análises foi utilizado o cromatógrafo Shimadzu modelo GC-2014 com coluna Rtx-1.

Os testes de desidratação do glicerol com regeneração do catalisador foram realizados a partir da zeólita HZSM-5. O procedimento adotado foi semelhante ao da reação sem

regeneração, contendo as seguintes modificações: Após a retirada de amostra para análise (a cada 1 hora de reação), a alimentação da mistura reacional (solução de glicerol + N₂) era interrompida e a temperatura do reator elevada a 10 °C/min., sob fluxo de ar (30 ml/min), até temperatura de regeneração previamente estabelecida. Foram avaliadas as temperaturas de 400 °C e 500 °C. Uma vez alcançada esta temperatura, as amostras permaneciam por 1 hora na mesma. Após, o reator era resfriado a 300 °C sob fluxo de N₂ (30 ml/min.), reiniciando a alimentação da mistura reacional para uma nova etapa da reação. As etapas de análise das fases líquida e gasosa não sofreram modificações.

Para a realização dos testes catalíticos da desidratação do glicerol com co-alimentação de oxigênio, foram avaliados diferentes catalisadores e parâmetros de reação, como a concentração de O₂, a temperatura de reação (T_R), a velocidade espacial horária em massa (WHSV) e a concentração da solução de glicerol (C_{glic.}). Para isso, utilizou-se o procedimento adotado para os testes sem regeneração do catalisador, realizando as seguintes alterações: para cada teste, o leito catalítico foi preparado com 80 mg de catalisador e 80 mg de vidro borossilicato (passante em malha Tyler 80 e com diâmetro de partícula próximo a 180µm), de modo a evitar pontos quentes no leito. Além disso, os parâmetros da reação foram modificados de acordo com a particularidade de cada teste catalítico. Não houve modificação quanto às etapas de análise dos produtos.

- **Utilização de diferentes catalisadores**

Foram realizados os testes catalíticos para as amostras de Ce/HZSM-5 e HZSM-5. A reação foi conduzida na temperatura de 300°C e foi utilizado fluxo de ar sintético, com vazão de 30ml/min.

- **Influência da variação da concentração de oxigênio**

Foram realizados os testes catalíticos para as amostras de HZSM-5 buscando-se avaliar a influência da variação da concentração de oxigênio na corrente de alimentação. Foram analisadas as concentrações de 20%, 10% e 5% de O₂, utilizando, para isso, vazões de ar sintético de 30 ml/min, 15 ml/min e 7,5 ml/min. Nesses dois últimos, foi utilizada a vazão de N₂ de modo a manter a vazão total de 30 ml/min., mantendo assim a velocidade espacial. A temperatura de reação foi mantida em 300°C.

- **Influência da variação da temperatura de reação (T_R)**

Foram realizados os testes catalíticos para as amostras de HZSM-5 de modo a estudar a influência da variação da temperatura de reação, sendo analisadas as temperaturas de 300°C, 325°C e 350°C. A vazão de ar sintético foi mantida em 30 ml/min.

- **Influência da variação da velocidade espacial horária em peso (WHSV)**

Foram realizados os testes catalíticos para as amostras de HZSM-5 buscando-se avaliar a influência da variação da velocidade espacial. Foram testadas as vazões de ar sintético de 30 ml/min., 45 ml/min. e 60 ml/min., que, de acordo com as equações 2a e 2b, resultam nas velocidades espaciais de 38, 47 h⁻¹, 57,71 h⁻¹ e 76,95 h⁻¹, respectivamente. A reação foi conduzida na temperatura de 350°C.

A velocidade espacial horária em peso (WHSV) foi calculada com base nas Equações 2(a) e 2(b).

$$WHSV = \frac{\dot{M}_{feed}}{m_{cat}} \quad (2a)$$

Na qual:

\dot{M}_{feed} : vazão mássica de solução alimentada ao reator [kg/h]

m_{cat} : massa de catalisador utilizada [kg]

Sendo:

$$\dot{M}_{feed} = \frac{[(c.\rho.)_{\acute{a}gua} + (c.\rho.)_{glicerol}].v}{100} \quad (2b)$$

Na qual:

c: concentração da solução (%)

v: vazão volumétrica da solução alimentada [m³/h]

ρ : massa específica da solução alimentada [kg/m³]

- **Influência da variação da concentração da solução de glicerol**

Foram realizados os testes catalíticos para as amostras de HZSM-5 na qual se buscou avaliar o efeito da variação da concentração da solução de glicerol na estabilidade catalítica. Foram testadas as concentrações de solução de glicerol de 10%, 15% e 20%. A vazão de ar sintético foi mantida em 30 ml/min e a temperatura de reação foi de 350°C.

A Tabela 1 apresenta o resumo das condições utilizadas para os testes catalíticos realizados, indicando os catalisadores empregados, a temperatura de reação, o gás utilizado, a fração de oxigênio, a velocidade espacial e a concentração da solução de glicerol.

Tabela 1 - Resumo das condições de reação dos testes catalíticos

| Reação de desidratação | Teste | Catalisador | T _R (°C) | Gás | y _{O2} ^a | WHSV (h ⁻¹) | C _{glic} (m/m) |
|--------------------------------------|---|---|---|-------------------------------|---------------------------------------|---|--|
| Sem regeneração do catalisador | Diferentes catalisadores | HZSM-5 NaZSM-5 Ce/HZSM-5 | 300°C | N ₂ | - | 38,47 h ⁻¹ | 10% |
| Com regeneração do catalisador | Diferentes T _{regen} T _{reg} : 400°C T _{reg} : 500°C | HZSM-5 | 300°C | N ₂ | - | 38,47 h ⁻¹ | 10% |
| Com co-alimentação de O ₂ | Diferentes catalisadores | HZSM-5 Ce/HZSM-5 | 300 °C | Ar sintético | 20% | 38,47 h ⁻¹ | 10% |
| | Varição da conc. de O ₂ | HZSM-5 | 300 °C | N ₂ / Ar sintético | 5% 10% 20% | 38,47 h ⁻¹ | 10% |
| | Varição da T _R | HZSM-5 | 300 °C 325 °C 350 °C | Ar sintético | 20% | 38,47 h ⁻¹ | 10% |
| | Varição da WHSV | HZSM-5 | 350 °C | Ar sintético | 20% | 38,47 h⁻¹ 57,71 h⁻¹ 76,95 h⁻¹ | 10% |
| | Varição da C _{glic} | HZSM-5 | 350 °C | Ar sintético | 20% | 38,47 h ⁻¹ | 10% 15% 20% |

a: concentração de oxigênio em ar sintético (20% O₂ e 80% N₂)

A conversão de glicerol foi calculada pela Equação 3, onde n_{G,inicial} é o número de mols de glicerol alimentado ao processo no início da reação (tempo zero), e n_{G,final} é o número de mols de glicerol contidos na corrente efluente do reator, após cada hora de reação.

$$X_G = \frac{n_{G, inicial} - n_{G, final}}{n_{G, inicial}} \cdot 100\% \quad (3)$$

De modo a estimar a distribuição dos produtos, foi calculada a seletividade relativa ($S_{R,i}$) dos produtos líquidos da reação, conforme a Equação 4, nas quais foram considerados os seguintes produtos: acetaldeído, acetol, acroleína, propanal e álcool alílico.

$$S_{R,i} = \frac{Area_i}{\sum Area_{total_{produtos}}} \cdot 100\% \quad (4)$$

Na qual i representa o produto formado.

O rendimento para os produtos foi calculado com base na Equação 5, e relaciona a conversão de glicerol com a seletividade relativa do produto da fase líquida.

$$R_i = X_G \cdot S_{R,i} \cdot 100\% \quad (5)$$

Na qual i representa o produto formado.

5. RESULTADOS

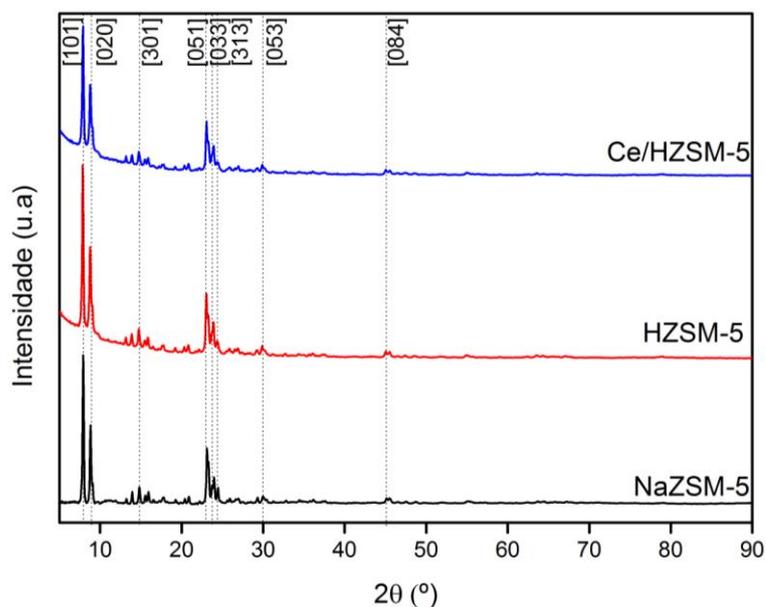
5.1 Caracterização das zeólitas

5.1.1 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas das zeólitas sintetizadas estão apresentados na Figura 11. O perfil de difração apresentado contém picos acentuados, indicando assim que as amostras sintetizadas são cristalinas. Além disso, as amostras apresentaram picos de difrações em posições características ao padrão de difração de zeólitas com estrutura MFI, com picos nas posições $2\theta = 7,93^\circ; 8,80^\circ; 14,85^\circ; 23,10^\circ; 23,98^\circ; 24,61^\circ; 29,93^\circ$ e $45,14^\circ$, correspondente aos planos cristalinos [101], [020], [301], [051], [033], [313], [053] e [084], respectivamente (TREACY; HIGGINS, 2001). Não foram observados os picos característicos do óxido de cério na amostra Ce/HZSM-5, o que está relacionado ao baixo teor de óxido impregnado. De acordo com Sugi e colaboradores (2006), os picos devido à impregnação de CeO_2 não são observados em concentrações abaixo de 10% em massa.

Os picos observados nos difratogramas indicam que o procedimento de síntese da zeólita NaZSM-5 foi bem sucedido. Além disso, indicam que a estrutura da zeólita ZSM-5 foi mantida após a realização dos procedimentos pós-síntese, como a troca iônica, para a HZSM-5, e a impregnação, para a Ce/HZSM-5.

Figura 11 - Difratogramas de Raios X das zeólitas



A Tabela 2 apresenta os tamanhos dos cristalitos, cujo cálculo foi realizado a partir da Equação de Scherrer, considerando o pico característico para a ZSM-5 em $2\theta=23,10^\circ$. Além disso, foi adotado o valor de 0,89 para a constante de Scherrer, considerando geometria esférica das partículas. As zeólitas sintetizadas apresentaram cristalitos com tamanhos entre 43-47nm, o que está de acordo com os resultados obtidos na literatura (NEVES, 2017; FRANTZ, 2015).

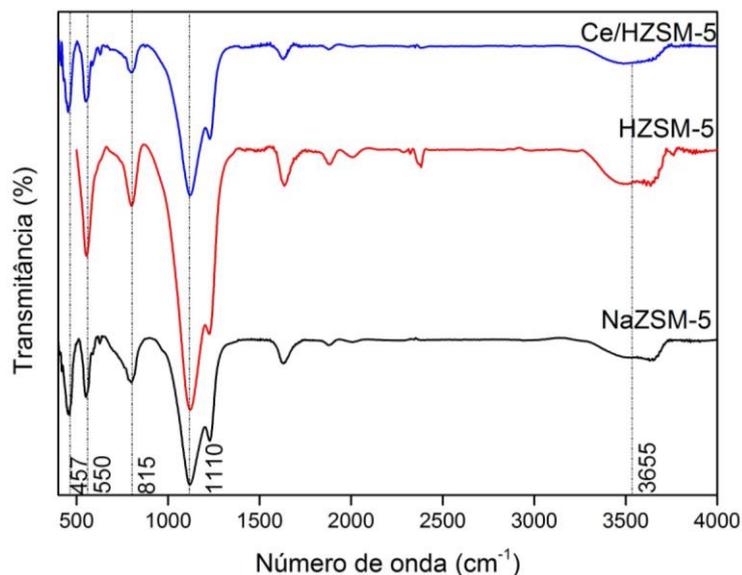
Tabela 2 - Tamanhos de cristalito para as zeólitas sintetizadas

| Zeólita | Tamanho de cristalito (nm) |
|-----------|----------------------------|
| NaZSM-5 | 43 |
| HZSM-5 | 44 |
| Ce/HZSM-5 | 47 |

5.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR

A Figura 12 apresenta o espectro na região do infravermelho para os catalisadores NaZSM-5, HZSM-5 e CeHZSM-5, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} . A banda de absorção próxima a 3600 cm^{-1} está relacionada a presença de grupos hidroxila ligados em ponte a átomos de Si e Al. Já em 815 cm^{-1} e 1110 cm^{-1} visualizam-se as bandas características de estiramentos (simétricos e assimétricos) das ligações Si-O-Al e Si-O-Si (WU *et. al.*, 2013). A banda em 457 cm^{-1} indica a vibração de flexão de ligações internas entre Si-O e Si-Al, enquanto que em 550 cm^{-1} é característica do duplo anel de cinco membros, próprio da estrutura da zeólita ZSM-5 (GEIDEL *et. al.*, 1991). Em zeólitas, as bandas de absorção na região compreendida entre 3600 e 3650 cm^{-1} podem ser relacionadas à acidez de Brønsted (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003; HUNGER *et. al.*, 1990).

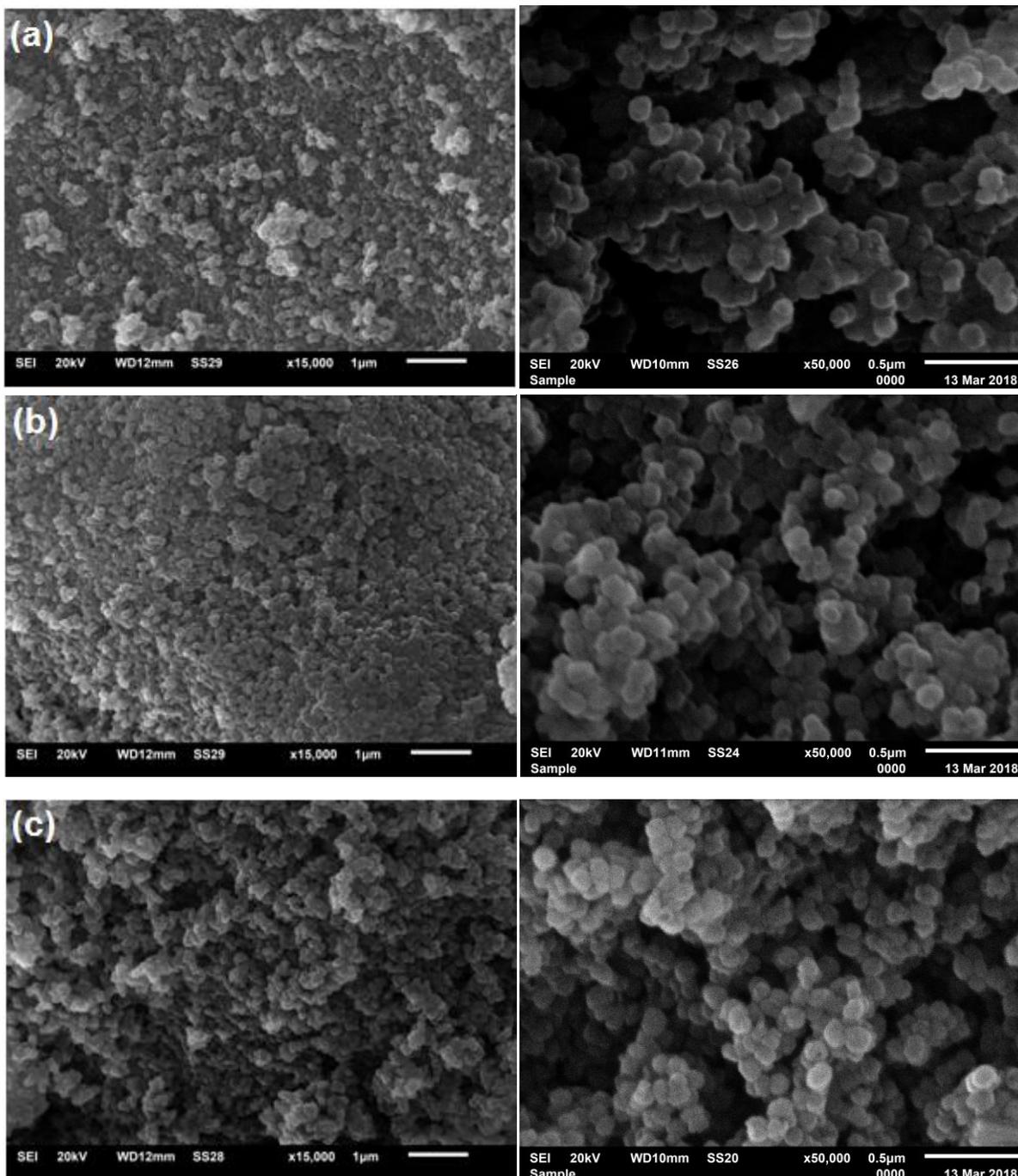
Figura 12- Espectro de Infravermelho para as zeólitas NaZSM-5, HZSM-5 e Ce/HZSM-5



5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

As imagens de MEV para as zeólitas NaZSM-5, HZSM-5 e Ce/HZSM-5 estão apresentadas na Figura 13. Observa-se que as partículas são esféricas e uniformes, o que está de acordo com as características desse tipo de material (WANG *et. al.*, 2017; OCTAVIANI *et. al.*, 2012). Além disso, foi identificada a formação de aglomerados, na qual foi possível realizar a estimativa do tamanho dos mesmos. As zeólitas apresentaram aglomerados com tamanhos próximos a 100 nm, constituídos de cristalitos entre 43-47 nm, o que está de acordo com a literatura (FRANTZ *et. al.*, 2013; Neves, 2017).

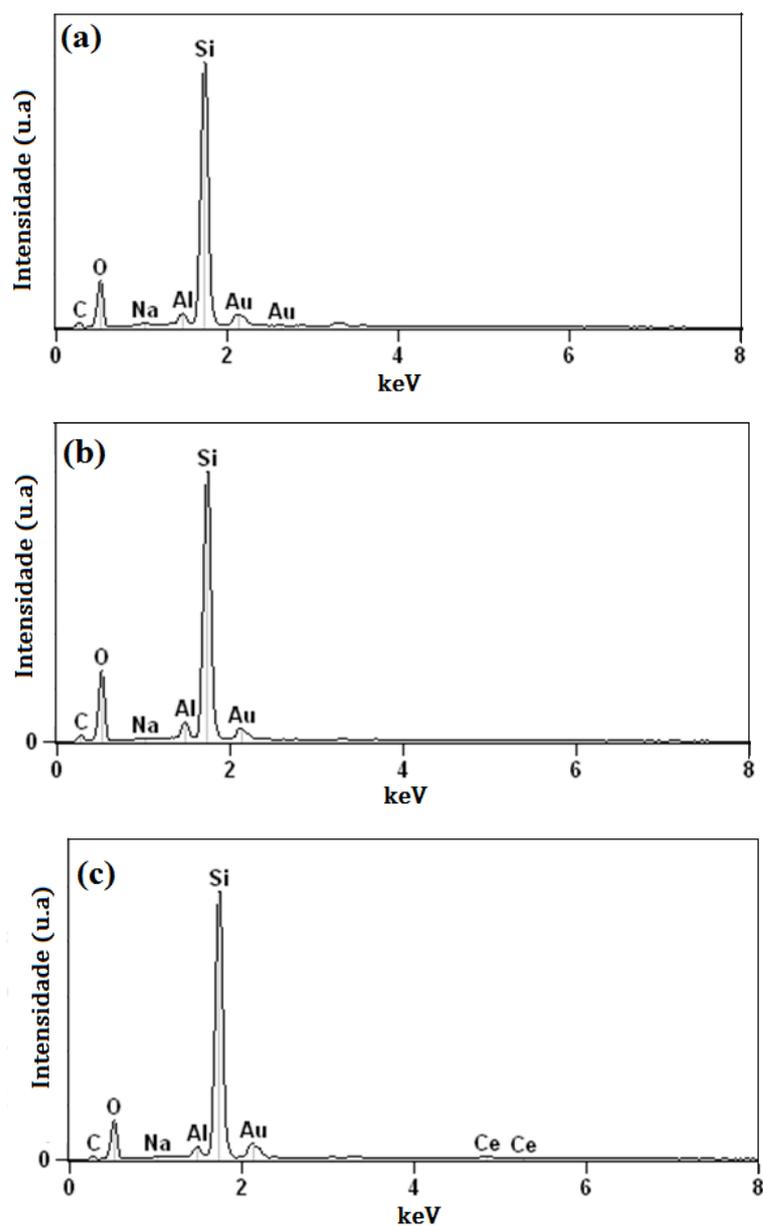
Figura 13 - Microscopias eletrônicas de varredura para as zeólitas (a) NaZSM-5 (b) HZSM-5 e (c) Ce/HZSM-5.



A Figura 14 apresenta a análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) realizada para a identificação dos elementos presentes nas zeólitas. Em todos os espectros verificou-se a presença dos elementos Si, Al, Na e O como parte integrante da estrutura desses materiais. Além desses elementos, foi identificado também o elemento Ce na zeólita Ce/HZSM-5, confirmando assim a impregnação do CeO_2 . A presença dos elementos C e Au

está relacionada à fita adesiva de carbono disposta no *stub* e ao recobrimento de ouro realizado.

Figura 14 - Espectro de energia dispersiva para as zeólitas sintetizadas com razão Si/Al de 25
(a) NaZSM-5, (b) HZSM-5 e (c) Ce/HZSM-5.



A partir da quantificação dos elementos, foi observado que as zeólitas apresentaram razões Si/Al próximas aos valores teóricos, como pode ser observado através da Tabela 3. Além disso, foi constatada a redução do teor do elemento Na nas zeólitas HZSM-5 e

Ce/HZSM-5, em comparação à zeólita NaZSM-5, o que confirma a substituição dos íons Na^+ por H^+ , através do procedimento de troca iônica realizado.

Tabela 3 - Razões Si/Al e Na/Al nas zeólitas NaZSM-5, HZSM-5 e Ce/HZSM-5.

| Razão | NaZSM-5 | HZSM-5 | Ce/HZSM-5 |
|-------|---------|--------|-----------|
| Si/Al | 23 (25) | 21(25) | 32(25) |
| Na/Al | 0,35(1) | 0,10 | 0,13 |

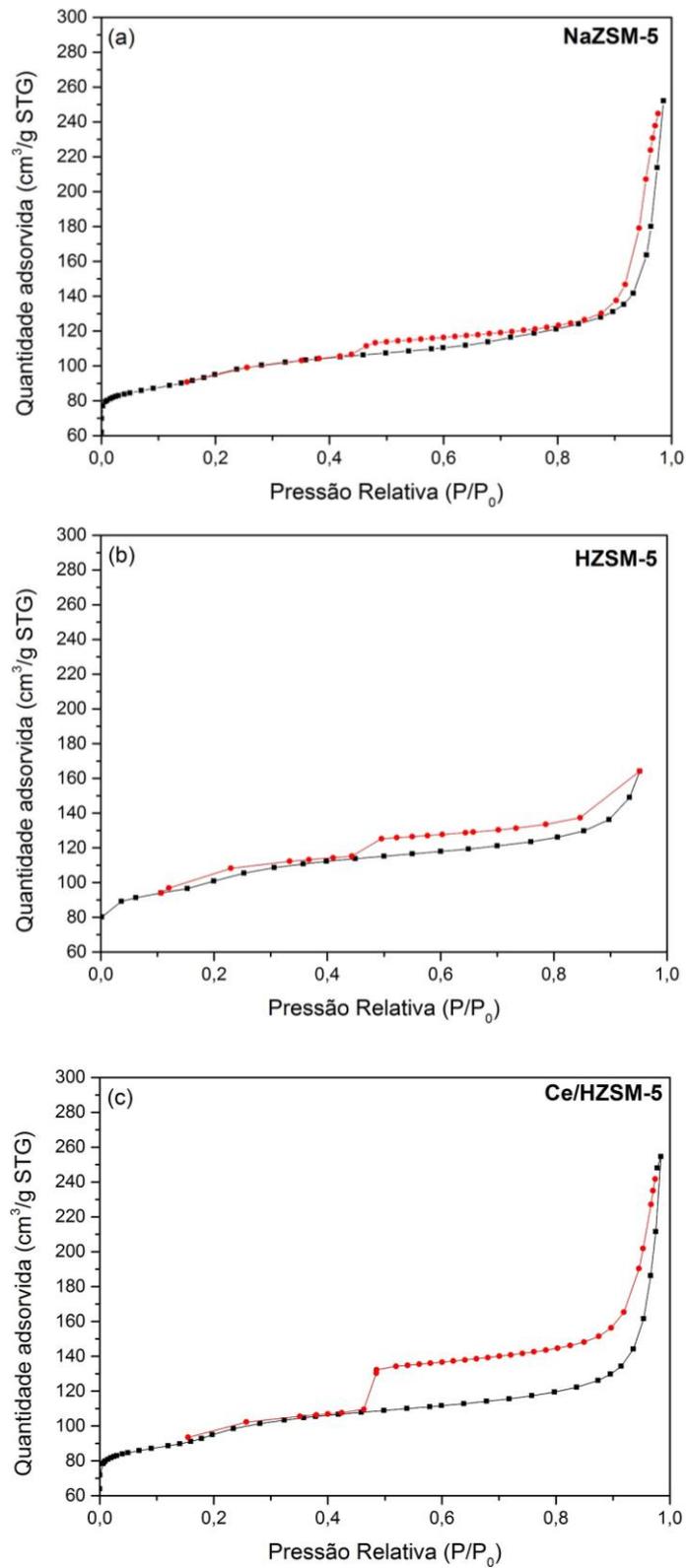
* valores teóricos expressos em parênteses

5.1.4 Fisissorção de Nitrogênio

Nas Figuras 15(a), 15(b) e 15(c) são apresentadas as isotermas de fisissorção de N_2 para as zeólitas NaZSM-5, HZSM-5 e Ce/HZSM-5, respectivamente. As isotermas obtidas apresentaram uma combinação das isotermas dos tipos I e IV, assim classificadas segundo a IUPAC (1985).

Para Celzard e colaboradores (2012), essa combinação de isotermas refere-se à presença de micro e mesoporos no sólido. A histerese associada ao fenômeno de adsorção/dessorção é do tipo H4, e pode ser observada através da disposição quase horizontal dos ramos de adsorção. Além disso, esse tipo de histerese está relacionado ao formato de fenda no qual os poros se apresentam.

Figura 15 - Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para os catalisadores (a) NaZSM-5, (b) HZSM-5 e (c) Ce/HZSM-5.



As propriedades texturais das zeólitas NaZSM-5, HZSM-5 e Ce/HZSM-5 estão resumidas na Tabela 4 .

Tabela 4 - Propriedades das zeólitas NaZSM-5, HZSM-5 e Ce/HZSM-5.

| Catalisador | Área superficial específica* [m ² /g] | Área externa** [m ² /g] | Volume de microporos** [cm ³ /g] | Volume de mesoporos** [cm ³ /g] | Tamanho de cristalito [nm] |
|-------------|---|---------------------------------------|--|---|-------------------------------|
| NaZSM-5 | 259,72 | 146,57 | 0,055 | 0,099 | 43 |
| HZSM-5 | 337,22 | 183,22 | 0,076 | 0,124 | 44 |
| Ce/HZSM-5 | 326,75 | 183,90 | 0,060 | 0,175 | 47 |

* Método BET

** Método *t-plot*

Os resultados obtidos estão de acordo com a literatura. Neves (2017) realizou a síntese de zeólitas NaZSM-5, cuja área superficial específica foi estimada em 298 m²/g, através do método BET. Armaroli e colaboradores (2006) obtiveram HZSM-5 com razão Si/Al de 23,8 cuja área superficial específica foi estimada em 353 m²/g.

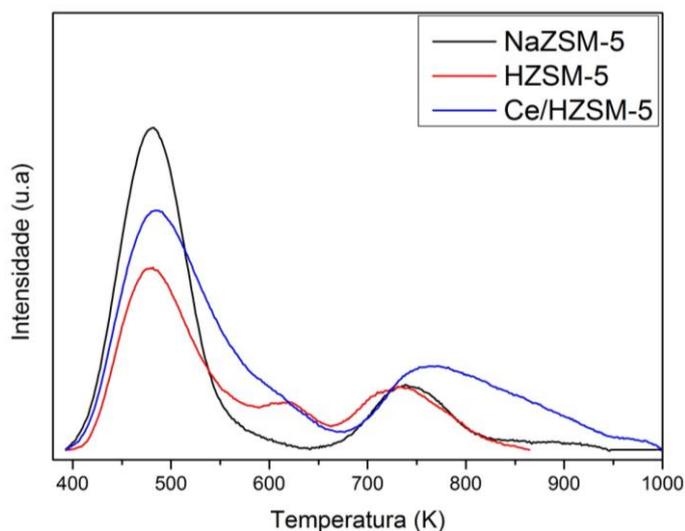
A partir dos resultados de área superficial específica, obtida pelo método BET, pode ser observado que a zeólita na forma ácida, obtida após procedimento de troca iônica da NaZSM-5, apresentou um acréscimo superior a 20% na área superficial específica e, conseqüentemente, no volume de poros. Esse fato pode estar relacionado ao procedimento de troca iônica realizado, sendo o tamanho do cátion Na⁺ superior ao H⁺, o que contribuiu para o aumento da área superficial e do volume de poros. Na literatura (BOUBAKER *et al.*, 2004), a variação estimada é próxima a 7%.

Na zeólita Ce/HZSM-5 não foram constatadas grandes variações nas áreas superficial específica e externa, assim como nos volumes de poros.

5.1.5 Dessorção de amônia a temperatura programada (TPD/NH₃)

A Figura 16 apresenta o resultado da análise de TPD/NH₃ para as zeólitas NaZSM-5, HZSM-5 e Ce/HZSM-5.

Figura 16 - Análise de TPD/NH₃ das zeólitas NaZSM-5, HZSM-5 e Ce/HZSM-5.



Através do perfil obtido, foi possível identificar três picos distintos, que, de acordo com a literatura (HUNGER *et. al.*, 1990), são descritos como centros ácidos com forças distintas.

Os picos localizados na região de baixa temperatura são referentes aos sítios de força fraca; os picos situados na região de temperatura intermediária estão relacionados aos sítios de força intermediária, enquanto que os picos localizados em temperaturas superiores a 623 K estão relacionados aos sítios de força forte (LÓNYI; VALYON, 2001).

A partir dos resultados obtidos, verifica-se que a zeólita na forma sódica apresenta grande quantidade de sítios ácidos de força fraca, o que é evidenciado pelo pico acentuado na zona de baixa temperatura. Não foi observada a existência de sítios ácidos de força intermediária, sendo notada, no entanto, a presença dos sítios ácidos de força forte, a partir do pico apresentado na zona de alta temperatura. A zeólita Ce/HZSM-5, assim como a NaZSM-5, apresentou sítios ácidos fracos e fortes. No entanto, pode ser observado que a Ce/HZSM-5 apresentou menor quantidade de sítios ácidos fracos, se comparada à zeólita na forma sódica. A HZSM-5 foi o catalisador que apresentou a menor quantidade de sítios ácidos fracos, quando comparado aos demais, e apresentou também sítios ácidos intermediários e sítios ácidos fortes,

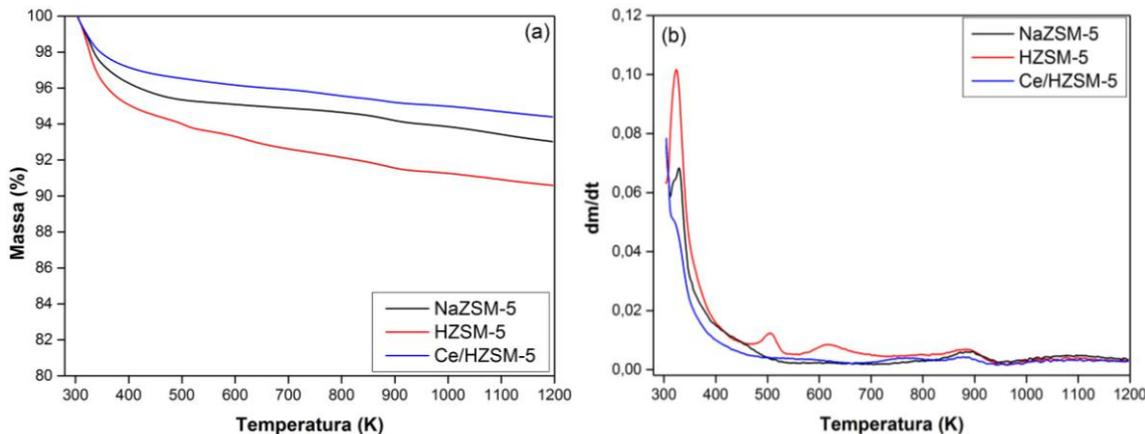
De acordo com a literatura, o pico na região de baixa temperatura é associado aos sítios ácidos fracos de Lewis, enquanto que o pico na região de alta temperatura é usualmente atribuído aos sítios ácidos de Brønsted (KARGE *et. al.*, 1991; RAMOS PINTO *et. al.*, 2005; RODRIGUEZ-GONZÁLEZ *et. al.*, 2007).

Segundo TALEBIAN-KIAKALAIEH e colaboradores (2014), a seletividade para acroleína e a conversão de glicerol estão diretamente relacionadas aos sítios ácidos fortes. Por outro lado, é importante existir o equilíbrio entre sítios de Lewis e de Brønsted, uma vez que esses dois sítios são responsáveis pela ocorrência de etapas determinantes da desidratação do glicerol à acroleína. Os sítios de Brønsted estão relacionados à desidratação da hidroxila secundária do glicerol e os sítios de Lewis são responsáveis pela desidratação da hidroxila primária da molécula de glicerol, dando origem à acroleína. Segundo Wang *et. al.* (2014), esse tipo de ação cooperativa entre sítios de Brønsted e Lewis melhora consideravelmente o desempenho catalítico das zeólitas para a reação mencionada.

5.1.6 Termogravimetria - TG/DTG

A Figura 17 apresenta as curvas de análise termogravimétrica para as zeólitas frescas: NaZSM-5, HZSM-5 e Ce/HZSM-5.

Figura 17 - Análise termogravimétrica das zeólitas (a) NaZSM-5, HZSM-5 e Ce/HZSM-5; (b) derivada da curva termogravimétrica



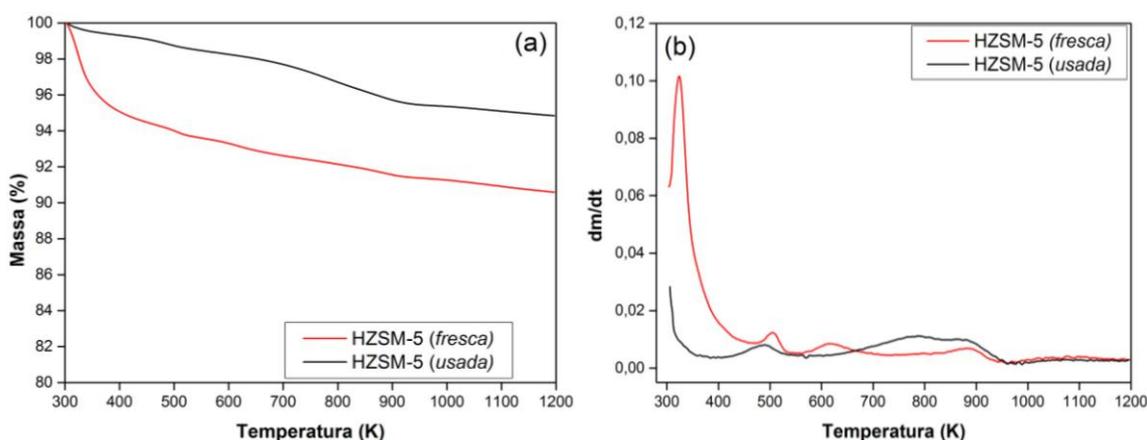
Analisando as curvas termogravimétricas pode-se observar que as amostras NaZSM-5, e Ce/HZSM-5 apresentaram perfis semelhantes de perda de massa: na região próxima de 323 K a 423 K, a perda de massa foi atribuída à remoção de água adsorvida fisicamente na superfície da zeólita. A partir de 423 K é possível notar a contínua perda de massa até a temperatura 573 K, o que é associada à liberação da água da rede da zeólita. A perda total de massa foi aproximadamente 7% e 5% para a NaZSM-5 e Ce/HZSM-5, respectivamente. Para a HZSM-5, observou-se o aumento da perda de massa, comparado aos demais catalisadores, nas mesmas faixas de temperatura já mencionadas. Verifica-se que grande parte da perda de

massa desse catalisador foi atribuída à eliminação da água presente na superfície do material. A perda total de massa foi próxima a 10% para esta amostra.

Os resultados estão de acordo com a literatura. Na síntese de zeólitas ZSM-5 com diferentes razões Si/Al, Wu *et. al.* (2013) relata que a perda de massa total para os materiais foi próxima a 10%. Em outro trabalho, a perda de massa total foi de aproximadamente 12% (ALI; BRISDON; THOMAS, 2003).

A Figura 18 apresenta as curvas termogravimétricas da HZSM-5 antes e após a reação de desidratação do glicerol.

Figura 18 - Análise termogravimétrica da zeólita HZSM-5 (a) antes (fresca) e após (usada) a reação; (b) derivada da curva termogravimétrica.



Com relação à perda de massa da zeólita HZSM-5 utilizada na reação de desidratação, podem ser observadas as mesmas regiões de perda de água já observadas anteriormente: para a HZSM-5 *fresca* de 323 K a 423 K e de 423 K à 573 K, o que é atribuído à eliminação de água da zeólita. Verifica-se a perda de massa na região de 623 K à 900 K, o que está associada à eliminação do coque formado na reação (NUR; HAMDAN, 1998). De acordo com a análise realizada, a perda de massa total foi aproximadamente de 10%, sendo aproximadamente 3% referente à eliminação de coque.

5.2 Testes catalíticos

5.2.1 Reação de desidratação do glicerol sem regeneração do catalisador

- **Utilização de diferentes catalisadores**

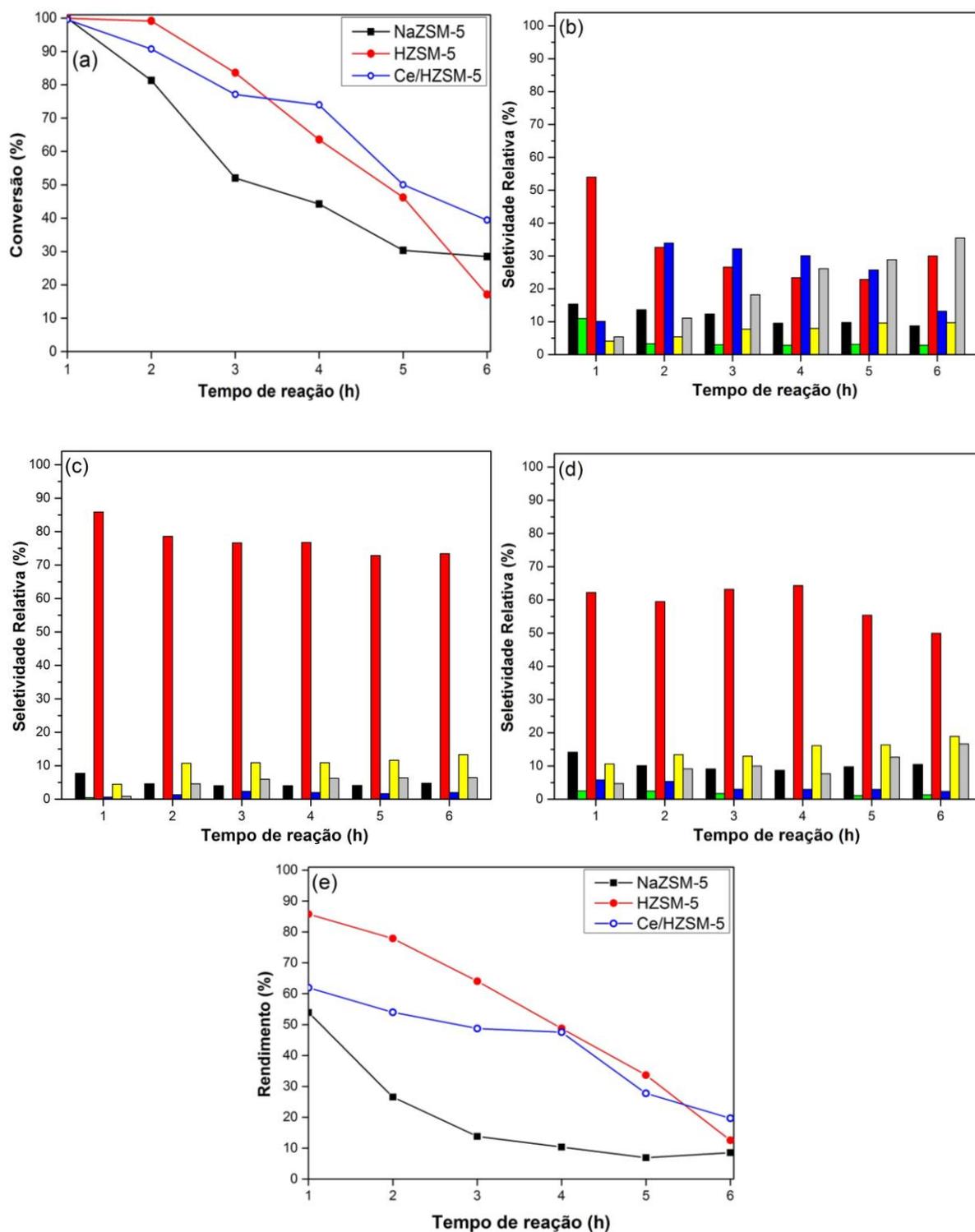
A Figura 19(a) apresenta os resultados das conversões obtidas nos testes realizados com as zeólitas NaZSM-5, HZSM-5 e Ce/HZSM-5. As condições de reação aplicadas estão contidas na Tabela 1, apresentada anteriormente. As seletividades relativas dos produtos da fase líquida estão contidas nas Figuras 19(b), 19(c) e 19(d); o rendimento de acroleína está apresentado na Figura 19(e).

Figura 19 - Teste de atividade catalítica para os catalisadores NaZSM-5, HZSM-5 e Ce/HZSM-5; (a) conversão de glicerol; seletividades relativas dos produtos da fase líquida:

(b) NaZSM-5, (c) HZSM-5 e (d) Ce/HZSM-5:

■ Acetaldeído ■ Acetol ■ Acroleína ■ Propanal ■ Álcool alílico □ Outros

(e) Rendimento de acroleína.



Através da Figura 19(a), verifica-se que os três catalisadores empregados são ativos para a reação de desidratação, na qual foram atingidas conversões superiores a 80% nas duas primeiras horas de reação. Observa-se que o catalisador HZSM-5 apresentou melhor desempenho catalítico comparado ao NaZSM-5, o que está relacionado à presença de sítios ácidos fortes na HZSM-5, os quais foram identificados pela análise de TPD/NH₃, são indícios de sítios ácidos de Brønsted, de acordo com relatos da literatura (KARGE *et. al.*, 1991; RAMOS PINTO *et. al.*, 2005; RODRIGUEZ-GONZÁLEZ *et. al.*, 2007) e com a análise FT-IR apresentada anteriormente.

Os catalisadores Ce/HZSM-5 e HZSM-5 exibiram perfis de conversão de glicerol semelhantes ao longo das 5 horas de reação, o que está relacionado à similaridade desses catalisadores. Conforme os resultados da análise de fisissorção de N₂, os catalisadores mencionados apresentaram valores muito próximos de área superficial específica, área externa e volume de poros. Além disso, as análises de TPD/NH₃ revelaram que todos os catalisadores apresentaram sítios ácidos fortes, que podem estar relacionados à acidez de Brønsted (KARGE *et. al.*, 1991; RAMOS PINTO *et. al.*, 2005; RODRIGUEZ-GONZÁLEZ *et. al.*, 2007), e deste modo, favorecer a conversão de glicerol e a obtenção da acroleína (KIM *et. al.*, 2011). Ao final do período de reação, as amostras NaZSM-5, HZSM-5 e Ce/HZSM-5 apresentaram conversões de glicerol próximas a 30%, 20% e 40%, respectivamente.

Observando as Figuras 19(b), 19(c) e 19(d), verifica-se que os maiores percentuais de acroleína foram obtidos no teste catalítico que utilizou a zeólita HZSM-5. Esse resultado está de acordo com a literatura, que relaciona a presença dos sítios ácidos fortes de Brønsted à produção de acroleína (Jia *et. al.*, 2010; Kim *et. al.*, 2011).

Além da acroleína, foram identificados outros produtos da fase líquida, como acetaldeído, álcool alílico e propanal, esse em menor proporção em relação aos demais. A produção de acetaldeído é mantida aproximadamente constante ao longo da reação, e é iniciada a partir do mesmo intermediário químico responsável pela produção de acroleína, conforme o mecanismo proposto por Chai *et. al.* (2007). A desidratação da hidroxila central da molécula do glicerol favorece a produção de 3-HPA, que pode sofrer reação de decomposição à acetaldeído, como também levar à formação de acroleína, através da desidratação de uma molécula de água. Segundo o mesmo mecanismo, a hidrogenação da acroleína já formada leva à formação de álcool alílico; como pode ser visualizado na Figura 19(c), na qual é perceptível o decréscimo da produção de acroleína, o que é atribuído ao aumento da produção de álcool alílico.

No teste catalítico realizado com a zeólita NaZSM-5 foi possível identificar os mesmos produtos obtidos na reação que utilizou a HZSM-5, além de acetol. Pode ser observado o decréscimo na produção de acroleína, comparado ao teste com HZSM-5, o que é atribuído à presença de sítios ácidos fracos na zeólita, de acordo com relatos na literatura (KIM *et. al.*, 2010) e com os resultados obtidos na técnica de TPD/NH₃ para esse catalisador. Além disso, a produção de propanal foi aumentada, superando em alguns casos a produção de acroleína.

No teste realizado com o emprego do catalisador Ce/HZSM-5, a distribuição dos produtos foi semelhante à do teste que utilizou a HZSM-5, como pode ser verificado através da Figura 19(d).

O cálculo do rendimento foi realizado com base na produção de acroleína, por ser o produto majoritário formado na fase líquida. Maiores rendimentos de acroleína foram obtidos no teste realizado com HZSM-5, o que está relacionado à maior conversão de glicerol e às maiores seletividades de acroleína obtidas no teste para esse catalisador. O balanço de massa realizado indicou que a fase líquida produzida na reação corresponde a 95% da formação dos produtos das fases líquida e gasosa. No entanto, as condições de reação testadas não foram suficientes para atingir a estabilidade catalítica, tornando-se necessária a realização de novos testes catalíticos.

5.2.2 Reação de desidratação do glicerol com regeneração do catalisador

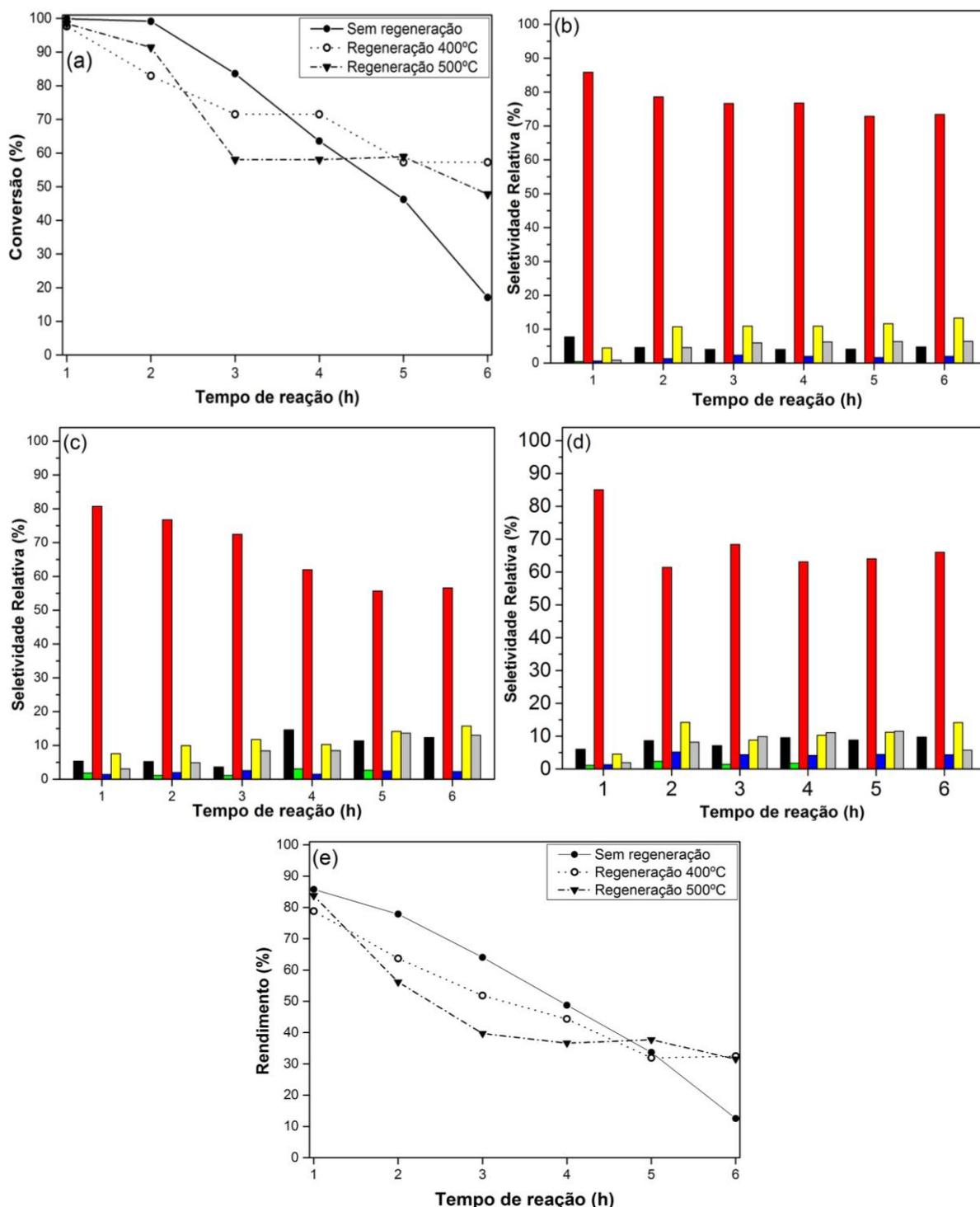
A Figura 20(a) apresenta os resultados das conversões obtidas nos testes realizados com a zeólita HZSM-5, com etapas de regeneração do catalisador; as seletividades relativas dos produtos da fase líquida estão contidas na Figura 20(b), 20(c) e 20(d); e o rendimento de acroleína está apresentado na Figura 20(e).

Figura 20 - Teste de atividade catalítica para o catalisador HZSM-5 utilizando etapas de regeneração: (a) conversão de glicerol; seletividades relativas dos produtos da fase líquida:

(b) sem regeneração, (c) regeneração a 400°C e (d) regeneração 500°C:

■ Acetaldeído ■ Acetol ■ Acroleína ■ Propanal ■ Álcool alílico □ Outros ;

(e) rendimento de acroleína.



Observa-se na Figura 20(a) que as zeólitas HZSM-5 apresentaram perfis de conversão de glicerol semelhantes até o período de 3 horas de reação. Após esse período, os catalisadores submetidos à regeneração apresentaram estabilidade nos intervalos de 3 a 4 horas para a zeólita regenerada a 400°C e de 3 a 5 horas para a zeólita tratada a 500°C. No final do período de teste catalítico, os catalisadores regenerados apresentaram conversões próximas a 50%, enquanto que a HZSM-5 não submetida à regeneração apresentou conversão próxima a 20%. Esse resultado indica que a desativação dos catalisadores está, em grande parte, associada à deposição de coque.

A partir dos resultados apresentados, pode ser observado que o procedimento de regeneração dos catalisadores contribuiu para a manutenção da estabilidade, não evitando, no entanto, a posterior desativação desses materiais. Além disso, entre as zeólitas submetidas à regeneração, a HZSM-5 regenerada à 400°C apresentou menor desativação com relação à HZSM-5 tratada à 500°C. Esse fato pode estar relacionado à redução da área do catalisador e consequente diminuição da exposição dos sítios ativos. Relatos na literatura (KUBO *et. al.*, 2014; YAMAGUCHI *et. al.*, 2014) afirmam que o tratamento do catalisador em condições mais severas de temperatura implica na redução da área superficial total, devido à redução da área de microporos.

De acordo com a Figura 20(b), 20(c) e 20(d), pode-se verificar que os testes realizados com regeneração do catalisador apresentaram a mesma distribuição dos produtos líquidos da reação conduzida sem regeneração. Além disso, observa-se a redução da formação de acroleína, o que pode estar relacionado à diminuição dos sítios ativos seletivos para esse produto, conforme discutido anteriormente.

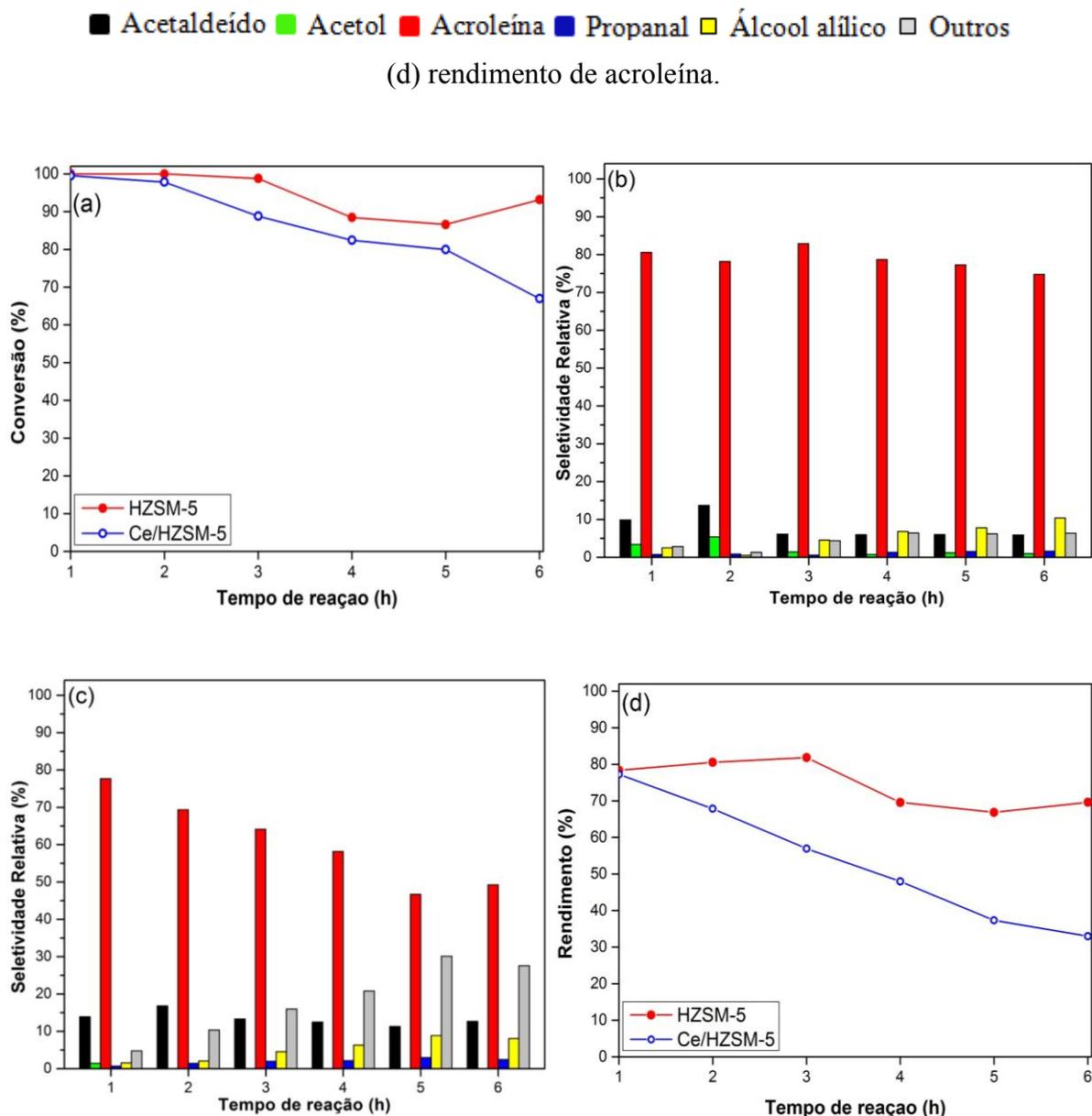
Analisando a Figura 20 (e), pode-se observar que a reação realizada sem a regeneração do catalisador apresentou maior rendimento de acroleína até pelo menos 5 horas de reação. Apesar de esse teste ter apresentado, a partir de 3 horas de reação, conversões inferiores às conversões obtidas nos testes com regeneração, o rendimento de acroleína se manteve superior devido às maiores seletividades relativas obtidas. O rendimento final de acroleína nos testes com regeneração do catalisador foi próximo de 40%, superando o rendimento do teste sem regeneração, devido à baixa conversão atingida no final de 6 horas (cerca de 20%).

5.2.3 Reação de desidratação do glicerol com co-alimentação de oxigênio

- **Utilização de diferentes catalisadores**

A Figura 21(a) apresenta as conversões obtidas nos testes realizados com as zeólitas HZSM-5 e Ce/HZSM-5 com co-alimentação de oxigênio. As seletividades dos produtos da fase líquida estão apresentadas na Figura 21(b) e 21(c); e o rendimento de acroleína está contido na Figura 21(d).

Figura 21 - Teste de atividade catalítica para os catalisadores HZSM-5 e Ce/HZSM-5 com co-alimentação de oxigênio; (a) conversão de glicerol; seletividades relativas dos produtos da fase líquida (b) HZSM-5 e (c) Ce/HZSM-5. (d) rendimento de acroleína.



A partir da Figura 21(a), observa-se que os catalisadores empregados apresentaram perfis de conversão muito semelhantes no período de 1 a 5 horas de reação. Além disso, pode ser notado que a Ce/HZSM-5 apresentou uma pequena desativação a partir da segunda hora de reação, sendo que o mesmo efeito foi observado na HZSM-5 a partir da terceira hora. No final do período de teste catalítico, os catalisadores Ce/HZSM-5 e HZSM-5 apresentaram conversões próximas a 66% e 86%, respectivamente. O desempenho catalítico de ambos os catalisadores testados foi superior ao da reação conduzida sem a co-alimentação de oxigênio,

conforme apresentado anteriormente na Figura 19(a). Esse comportamento indica que a alimentação de oxigênio auxilia no desempenho catalítico, através da oxidação dos depósitos carbonáceos formados no catalisador (McLELLAN; HOWE; BIBBY, 1988).

A partir da Figura 21(b) e 21(c), pode ser observado que os testes realizados apresentaram distribuições de produtos semelhantes às dos testes conduzidos sem co-alimentação de oxigênio, conforme as Figuras 19(b) e 19(c). O balanço de massa realizado para as reações conduzidas mediante a co-alimentação de oxigênio indicou que os produtos da fase líquida constituem aproximadamente 75% do total.

Analisando a Figura 21(d), que apresenta os rendimentos de acroleína, observa-se maior rendimento no teste com HZSM-5. Esse resultado está relacionado às maiores conversões de glicerol e seletividades relativas de acroleína, o que torna evidente a vantagem do uso desse catalisador na reação com co-alimentação de oxigênio, uma vez que a manutenção da estabilidade catalítica foi aprimorada.

▪ **Influência da concentração de oxigênio**

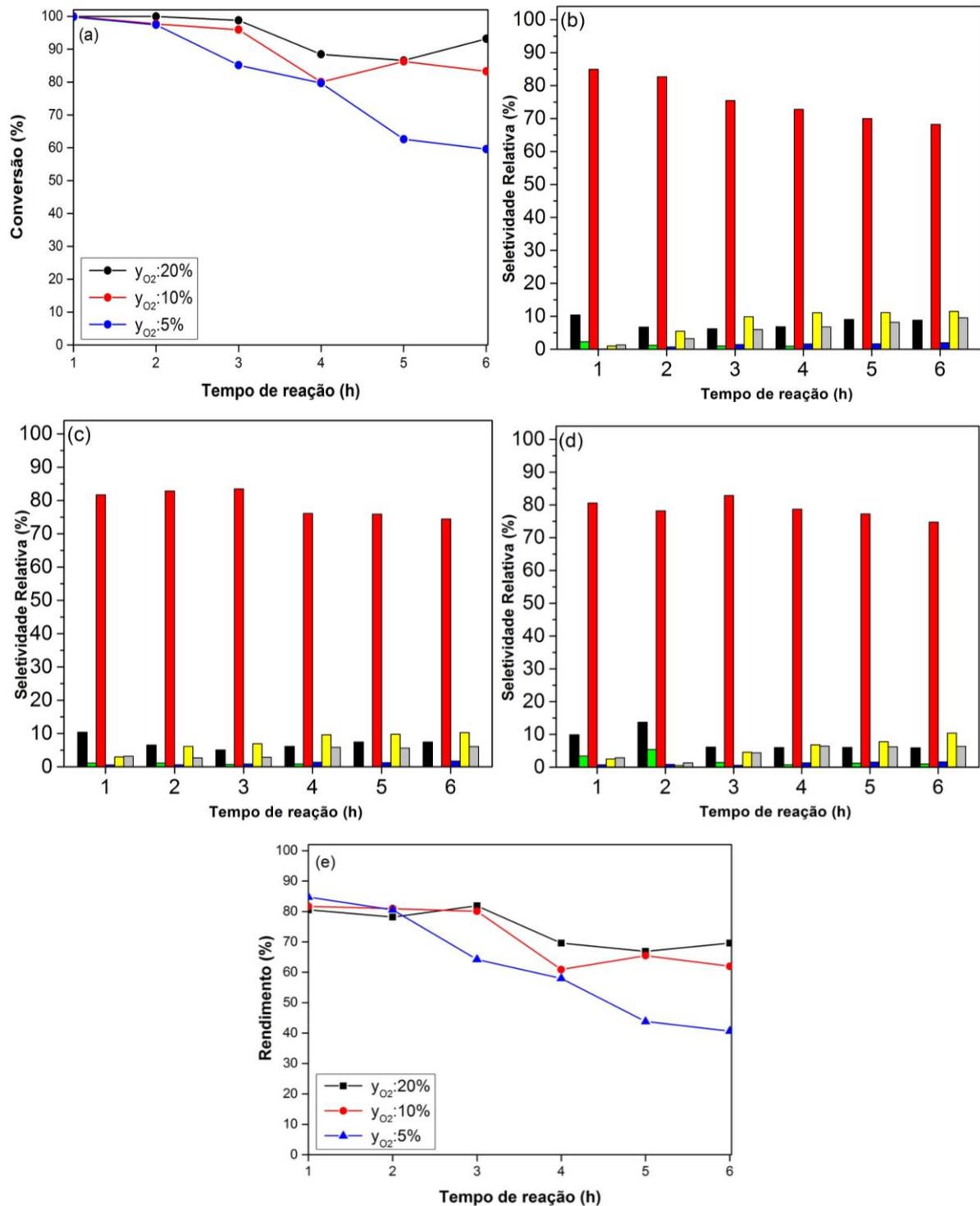
A Figura 22(a) apresenta os resultados de conversão de glicerol utilizando a zeólita HZSM-5, sendo os testes catalíticos conduzidos mediante a variação da concentração de oxigênio na composição do gás. As seletividades relativas dos produtos da fase líquida estão contidas na Figura 22(b), 22(c) e 22(d); o rendimento de acroleína está apresentado na Figura 22(e).

Figura 22 - Teste de atividade catalítica para o catalisador HZSM-5 mediante a variação da concentração de oxigênio:

(a) conversão de glicerol; seletividades relativas dos produtos da fase líquida nos testes realizados com concentrações de oxigênio de (b) y_{O_2} : 5%, (c) y_{O_2} : 10% e (d) y_{O_2} : 20%:

■ Acetaldeído ■ Acetol ■ Acroleína ■ Propanal ■ Álcool alílico □ Outros ;

(e) rendimento de acroleína.



Através da Figura 22(a), pode-se observar que o teor de oxigênio na corrente de alimentação influenciou o desempenho catalítico das zeólitas HZSM-5. O melhor desempenho foi obtido com a alimentação de 20% de oxigênio na corrente gasosa, cujas conversões iniciais de glicerol alcançaram valores superiores a 98% nas três primeiras horas de reação, e mantiveram-se próximas a 90% ao longo de 6 horas de reação. Por outro lado, a reação conduzida com alimentação de 5% de oxigênio apresentou o pior desempenho catalítico entre as condições testadas, atingindo valores de conversão inferiores a 60% ao final das 6 horas. Conforme esperado, o teste catalítico conduzido com alimentação de 10% de oxigênio na corrente gasosa apresentou desempenho intermediário entre os demais, o que comprova a influência do oxigênio na reação de desidratação do glicerol com a ZSM-5. Segundo Gusev *et. al.* (2017), a desativação devido ao coque é chamada de desativação reversível ou temporária, pois o coque pode ser oxidado e a desativação, portanto, não é permanente. Esse relato entra em consonância com os estudos realizados por McLELLAN *et. al.* (1988), e reforçam a utilização do oxigênio para a oxidação do coque formado em zeólitas ZSM-5.

A partir das Figuras 22(b), 22(c) e 22(d), observa-se que não houve considerável variação na distribuição dos produtos para os testes realizados, ao contrário do relatado por Katryniok *et. al.* (2010), o qual afirma que o aumento da alimentação de oxigênio favorece o aumento da produção de subprodutos como acetol ou ácido acético.

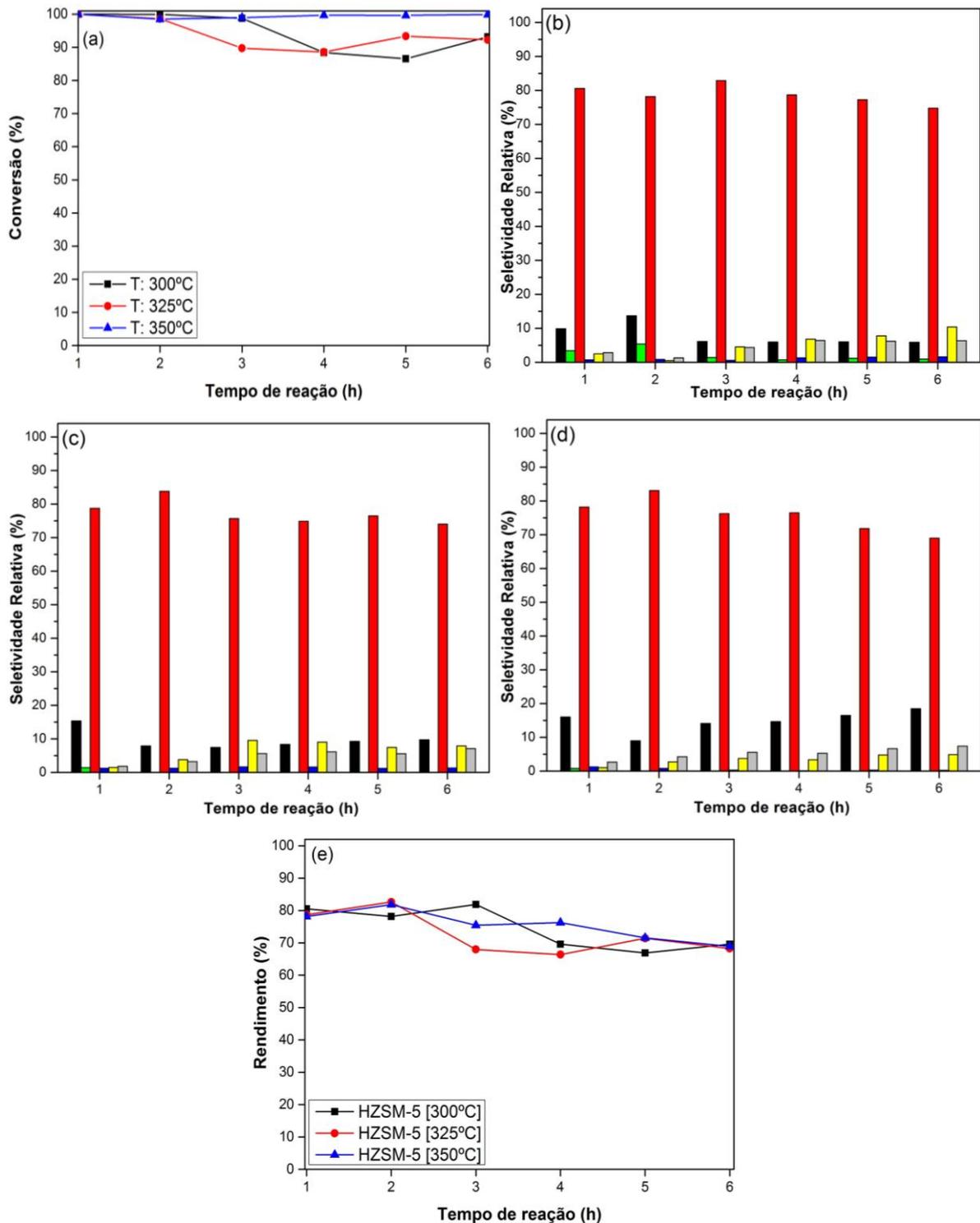
Com relação ao rendimento de acroleína, pode ser observado na Figura 22(e) que os testes realizados com maiores frações de oxigênio na alimentação (10% e 20%) apresentaram maiores rendimentos de acroleína. Esse resultado está relacionado com maiores seletividades relativas de acroleína obtidas para os testes que utilizaram essas frações de oxigênio, conforme as Figuras 22 (c) e 25(d).

▪ **Influência da temperatura de reação**

A Figura 23(a) apresenta os resultados de conversão de glicerol utilizando a zeólita HZSM-5, mediante o emprego de diferentes temperaturas de reação. As seletividades relativas dos produtos da fase líquida estão apresentadas nas Figuras 23(b), 23(c) e 23(d); o rendimento de acroleína está contido na Figura 23(e).

Figura 23 - Teste de atividade catalítica para o catalisador HZSM-5 com diferentes temperaturas de reação: (a) conversão de glicerol; seletividades relativas dos produtos da fase líquida nos testes com temperaturas de reação de (b) T_R : 300°C, (c) T_R : 325°C e (d) T_R :350°C:

■ Acetaldeído ■ Acetol ■ Acroleína ■ Propanal ■ Álcool alílico □ Outros ;
(e) rendimento de acroleína.



De acordo com a Figura 23(a), observa-se que para as três condições testadas, as conversões de glicerol encontram-se próximos a 99% durante as duas primeiras horas de reação. Após esse período, as reações conduzidas nas temperaturas de 325°C e 300°C apresentaram pequenos decréscimos nas conversões de glicerol, cujos valores foram mantidos superiores a 86% até o final das 6 horas de teste catalítico. A reação conduzida a 350°C apresentou o melhor desempenho catalítico, o que está de acordo com a literatura (ZHANG *et. al.*, 2015; Kim *et. al.*, 2010).

A partir das Figuras 23(b), 23(c) e 23(d), pode-se observar a acroleína como produto obtido em maior proporção, para as três condições de reação testadas. Verificou-se, ainda, que com o aumento da temperatura, houve o aumento da produção de acetaldeído, e consequente diminuição da produção de acroleína, o que pode ser observado a partir da comparação entre as Figuras 23(c) e 23(d). Segundo Kim e colaboradores (2010), a seletividade para acroleína é diminuída em reações conduzidas a temperaturas acima de 315°C. O aumento da temperatura favorece a produção de acroleína (via 3-HPA) e a produção de acetol (que pode ser convertido em acetaldeído) (PARK *et. al.*, 2015). Neste caso, o aumento da produção de acetaldeído no teste conduzido na maior temperatura pode estar relacionado à produção de acetol como intermediário.

Em relação ao rendimento de acroleína, as três condições testadas apresentaram rendimentos muito próximos ao final do período de reação, como observado na Figura 23(e). Embora o teste realizado na maior temperatura tenha apresentado maiores conversões de glicerol, as seletividades de acroleína sofreram um pequeno decréscimo, o que influenciou no rendimento deste produto.

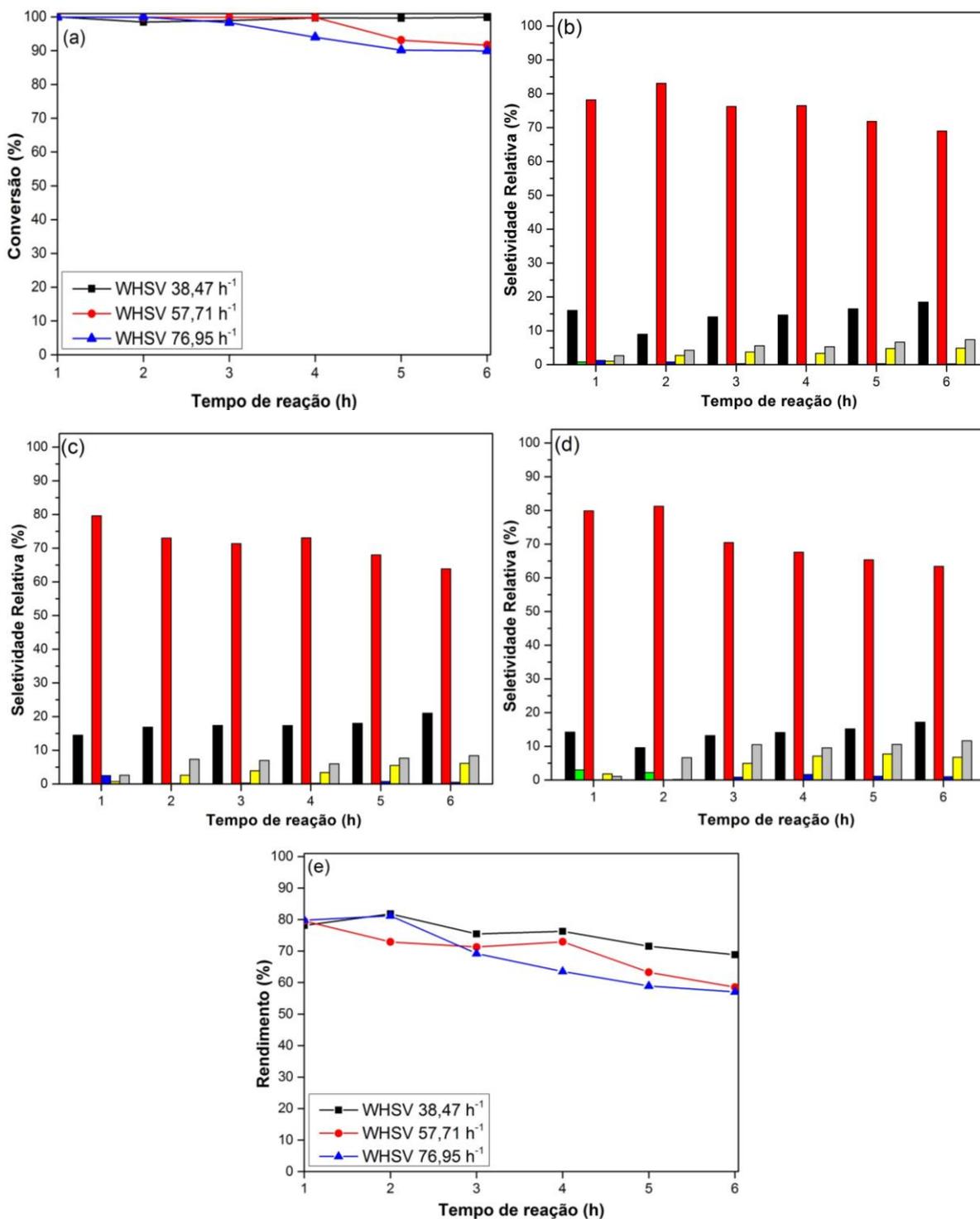
▪ **Influência da variação da velocidade espacial horária em massa (WHSV)**

A Figura 24(a) apresenta os resultados de conversão de glicerol utilizando a zeólita HZSM-5, mediante a variação da velocidade espacial. As seletividades relativas dos produtos da fase líquida estão contidas nas Figuras 24(b), 24(c) e 24(d); o rendimento de acroleína está apresentado na Figura 24(e).

Figura 24 - Teste de atividade catalítica para o catalisador HZSM-5 com diferentes velocidades espaciais: (a) conversão de glicerol; seletividades relativas dos produtos da fase líquida no teste com WHSV de (b) 38,47 h⁻¹, (c) 57,71 h⁻¹ e (d) 76,95 h⁻¹

■ Acetaldeído ■ Acetol ■ Acroleína ■ Propanal ■ Álcool alílico □ Outros ;

(e) rendimento de acroleína.



Como pode ser observado na Figura 24(a), os testes catalíticos realizados apresentaram conversões de glicerol superiores a 90% no período de 6 horas de reação. Destaca-se o melhor desempenho para reação conduzida na menor velocidade espacial, 38,47 h⁻¹, cuja conversão de glicerol se manteve próxima a 99% durante o período de reação estudado. Percebe-se, após o tempo de 4 horas de reação, que os perfis de conversão do glicerol variaram conforme a velocidade espacial testada: menores valores de velocidade espacial registraram perfis de maiores conversões do glicerol. Além disso, o teste conduzido na maior velocidade espacial apresentou maior desativação catalítica a partir da terceira hora de reação, atingindo conversão próxima a 87% ao final das 6 horas. Os resultados obtidos estão de acordo com a literatura (DECOLATTI *et. al.*, 2015), a qual afirma que a redução da velocidade espacial provoca o aumento da conversão de glicerol. Esse comportamento é atribuído ao maior tempo de contato entre o glicerol e o meio catalítico.

Com relação às seletividades relativas de acroleína, apresentadas nas Figuras 24(b), 24(c) e 24(d), pode-se observar que a variação na velocidade espacial não causou grandes variações nas seletividades de acroleína. Deste modo, para as três condições testadas, as seletividades relativas foram mantidas próximas a 70% ao longo das 6 horas de reação. Há relatos na literatura de que a seletividade de acroleína sofra variações mediante o emprego de diferentes velocidades espaciais. No entanto, a variação relatada é muito pequena, próxima a 5% (DECOLATTI; DALLA COSTA; QUERINI, 2015; LOURENÇO *et. al.*, 2015).

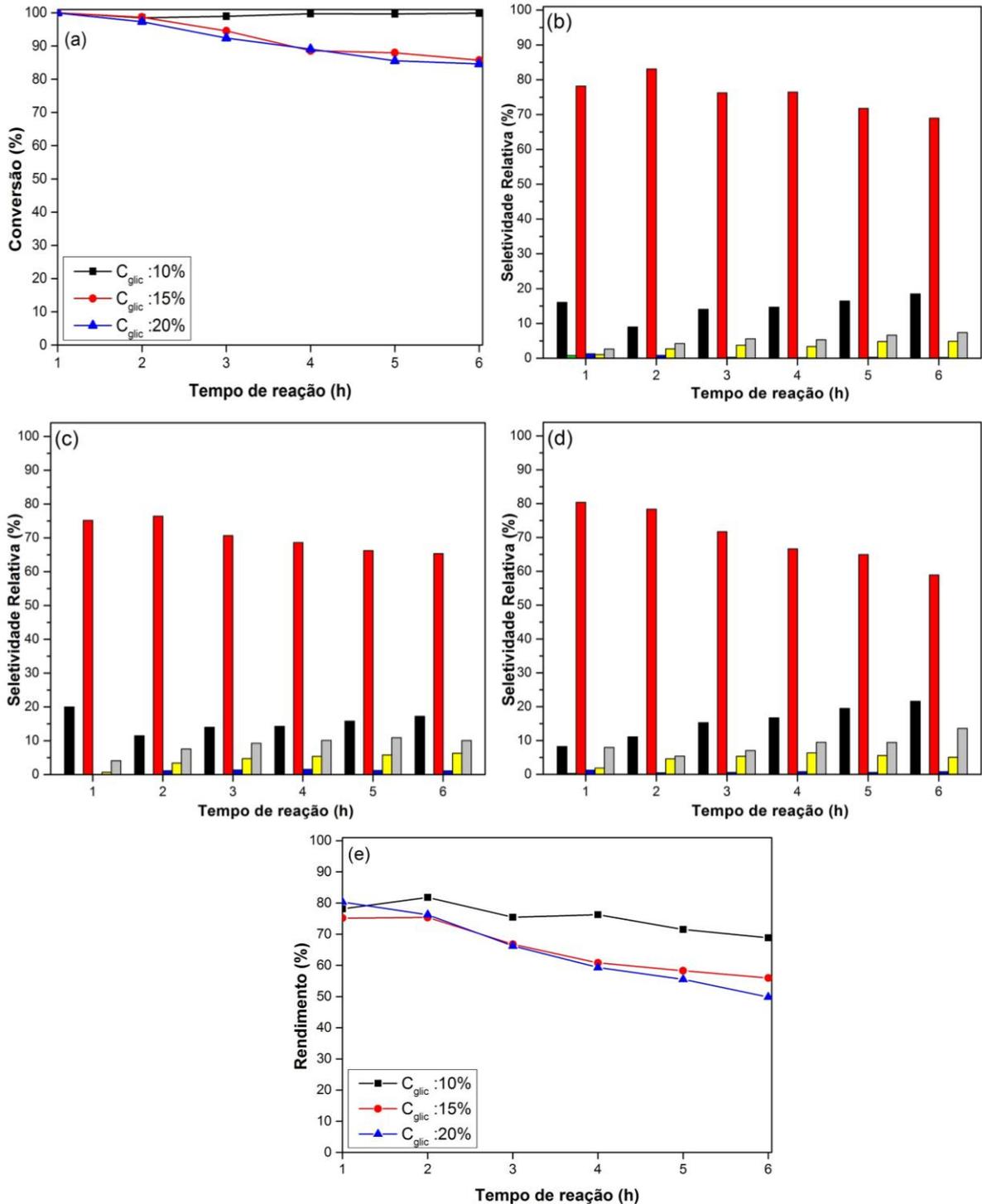
A partir da Figura 24(e), observa-se que a reação conduzida na menor velocidade espacial (38,47 h⁻¹) apresentou maiores rendimentos de acroleína, com valores acima de 70% durante o teste catalítico. Neste caso, pode-se atribuir tal resultado à alta conversão de glicerol atingida na condição mencionada, pois não foram verificadas diferenças significativas nas seletividades relativas de acroleína.

▪ **Influência da variação da concentração da solução de glicerol**

A Figura 25(a) apresenta os resultados de conversão de glicerol utilizando a zeólita HZSM-5 nos testes catalíticos realizados mediante a variação da concentração da solução de glicerol na corrente de alimentação. As seletividades relativas dos produtos da fase líquida estão contidas nas Figuras 25(b), 25(c) e 25(d); o rendimento de acroleína está apresentado na Figura 25(e).

Figura 25 - Teste de atividade catalítica para o catalisador HZSM-5 com variação na concentração de glicerol: (a) conversão de glicerol; seletividades relativas dos produtos da fase líquida em concentrações de solução de glicerol de (b) 10%, (c) 15% e (d) 20%

■ Acetaldeído ■ Acetol ■ Acroleína ■ Propanal ■ Álcool alílico ■ Outros ;
(e) rendimento de acroleína.



Através da Figura 25(a), pode ser observado que a concentração de glicerol na corrente de alimentação influenciou o desempenho catalítico da HZSM-5. A melhor performance catalítica foi obtida utilizando a menor concentração de glicerol (10%), nas quais foram obtidas conversões próximas a 99% ao longo de 6 horas de reação. O teste catalítico realizado com solução de glicerol 15% apresentou conversões muito próximas a 99% nas primeiras 3 horas de reação, sendo notada, no entanto, pequena desativação catalítica até o período final de reação, cujas conversões obtidas foram superiores a 88%. O teste catalítico realizado com a maior concentração de glicerol (20%) resultou na maior desativação do catalisador durante o período de reação, nas quais foram obtidas as menores conversões de glicerol entre as demais condições testadas. As conversões se mantiveram próximas de 99% até o período de 2 horas de reação, e foram reduzidas continuamente ao longo do teste catalítico, atingindo valores próximos a 80% após 6 horas.

Com base nas seletividades relativas para acroleína, apresentadas nas Figuras 25(b), 25(c) e 25(d), observa-se que a variação da concentração de glicerol influenciou a produção deste produto. Maiores seletividades foram obtidas utilizando soluções de glicerol com menores concentrações (10% e 15%), alcançando valores próximos a 80%. Além disso, a reação conduzida com concentração de glicerol de 15% apresentou seletividades intermediárias às das reações conduzidas nas concentrações de 10% e 20%. Os resultados obtidos estão de acordo com a literatura. Nos estudos apresentados por Talebian-Kiakalaieh e colaboradores (2016), o aumento da concentração de glicerol (de 10% para 20%) provocou a diminuição da conversão de glicerol e também da seletividade para acroleína. De acordo com Foo e colaboradores (2014), o aumento da concentração de glicerol na corrente de alimentação contribui para a produção de monoaromáticos na superfície do catalisador, ocasionando maior geração de coque. Desta forma, o emprego de baixas concentrações de glicerol na corrente de alimentação contribui significativamente na diminuição da desativação catalítica.

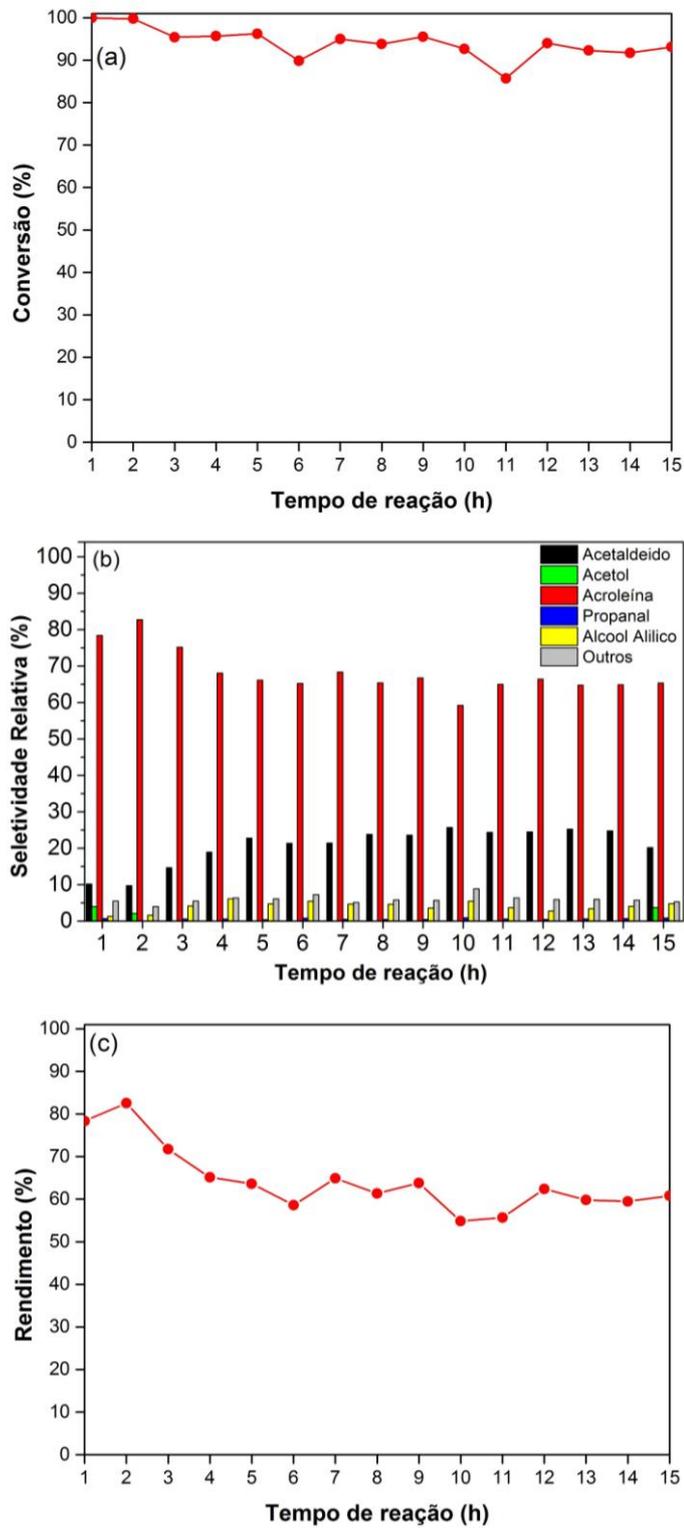
A partir dos perfis de rendimento de acroleína, apresentados na Figura 25(e), pode-se verificar que maiores rendimentos foram atingidos nos testes com menores concentrações de solução de glicerol, destacando-se nesse caso o teste que utilizou solução de 10% de glicerol, cujo rendimento de acroleína foi superior a 70% ao final de 6 horas de reação.

- **Teste de estabilidade catalítica**

Após testar diversas condições de reação nos testes catalíticos com HZSM-5, foi realizada a repetição do teste que obteve o melhor desempenho, sendo o mesmo realizado em um tempo maior, de 15 horas. O melhor cenário foi obtido a partir da reação realizada com o catalisador HZSM-5, com co-alimentação de oxigênio (y_{O_2} 20%) e solução de glicerol 10% em massa; velocidade espacial horária em massa de $38,47 \text{ h}^{-1}$, temperatura de reação de 350°C .

A Figura 26 apresenta (a) os resultados de conversão de glicerol, (b) as seletividades relativas dos produtos da fase líquida; e (c) o rendimento de acroleína.

Figura 26- Teste de estabilidade catalítica da reação de desidratação do glicerol utilizando HZSM-5: (a) Conversão de glicerol, (b) Seletividades relativas dos produtos da fase líquida e (c) Rendimento de acroleína.



A partir da Figura 26(a), observa-se que as conversões obtidas apresentaram-se praticamente constantes ao longo da reação, mantendo-se próximas a 95% entre o período de 3 a 15 horas. A partir do resultado obtido, pode-se afirmar que a estabilidade catalítica foi atingida mediante a utilização do catalisador HZSM-5 e das condições de reação já mencionadas anteriormente.

Com base na Figura 26(b), observa-se que a distribuição de produtos da reação é mantida ao longo das 15 horas de teste catalítico. Além disso, verifica-se que a acroleína continua sendo o produto majoritário da reação de desidratação do glicerol, nas quais foram atingidas seletividades relativas próximas a 65% nas últimas horas de reação.

Além da uniformidade apresentada na conversão de glicerol e na seletividade relativa de acroleína, o mesmo comportamento pôde ser verificado no rendimento deste produto, conforme ilustrado na Figura 26(c). A partir do perfil apresentado, pode-se observar que entre o período de 3 a 15 horas de reação, o rendimento de acroleína é mantido próximo a 60%.

6. CONCLUSÕES

Este trabalho buscou estudar a estabilidade catalítica de zeólitas ZSM-5 na reação de desidratação do glicerol. Desta forma, diferentes alternativas foram testadas, através da utilização de diferentes catalisadores, de etapas de regeneração e de variações nas condições de reação.

As caracterizações apresentadas comprovaram a obtenção de zeólitas ZSM-5 com razão Si/Al de 25, a partir da síntese realizada. A partir das técnicas de DRX e MEV, constatou-se que as zeólitas sintetizadas apresentaram estrutura cristalina, com fases características da ZSM-5 e estavam constituídas de aglomerados de cristalitos com tamanhos próximos a 44 nm. A técnica de fisissorção de N₂ permitiu verificar que os catalisadores apresentaram micro e mesoporos em sua estrutura.

O procedimento de troca iônica possibilitou a obtenção de zeólitas HZSM-5, cujo caráter ácido foi comprovado através da técnica de TPD/NH₃. A impregnação de óxido de cério na HZSM-5 possibilitou a síntese do catalisador Ce/HZSM-5, conforme identificado através da análise por EDS.

A partir dos testes catalíticos realizados, foi notado que as zeólitas HZSM-5 apresentaram desempenho catalítico superior ao da zeólita na forma sódica (NaZSM-5). Com relação ao catalisador Ce/HZSM-5, foi observado que o mesmo apresentou performance semelhante à da HZSM-5, inclusive nos testes realizados com co-alimentação de oxigênio, o que foi atribuído à semelhança nas propriedades texturais desses catalisadores.

Os ciclos de regeneração realizados indicaram que o tratamento térmico realizado após a reação é uma alternativa eficaz para a eliminação do coque formado, contribuindo para a limpeza da superfície catalítica. Esse efeito positivo frente à reação de desidratação pôde ser comprovado pela melhoria da estabilidade catalítica, conforme os resultados apresentados.

A desidratação do glicerol realizada com co-alimentação de oxigênio apresentou-se como a melhor alternativa para a manutenção da estabilidade catalítica de zeólitas HZSM-5. O melhor desempenho catalítico foi obtido utilizando solução de glicerol com concentração de 10% em massa, diluída em corrente de ar sintético (20% de O₂ e 80% de N₂) com vazão de 30 ml/min.; na temperatura de reação de 350°C. Conforme os resultados apresentados, ao longo do período de 15 horas de reação, a conversão de glicerol e o rendimento de acroleína foram aproximadamente 95% e 65%, respectivamente, não sendo notada tendência à desativação do catalisador empregado. Dessa forma, a partir das condições de reação

mencionadas, a estabilidade catalítica da zeólita HZSM-5 na reação de desidratação do glicerol foi atingida.

ANEXO 1

Cálculos realizados na impregnação de CeO_2 na HZSM-5

Teor: 3% (m/m) CeO_2 P.M: 172,10 g/mol

Precursor: $Ce(NO)_3 \cdot 6H_2O$ P.M: 434,20 g/mol

massa de zeólita: 0,9273g

Cálculo da massa necessária de CeO_2 :

$$0,9273 \text{ g HZSM5} \cdot \frac{0,03 \text{ g } CeO_2}{0,97 \text{ g HZSM5}} = 0,02868 \text{ g } CeO_2$$

Cálculo da massa necessária de precursor:

$$n \text{ } CeO_2 = n \text{ } Ce(NO)_3 \cdot 6H_2O$$

$$0,02868 \text{ g } CeO_2 \cdot \frac{434,20 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{ } Ce(NO)_3 \cdot 6H_2O}{172,10 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{ } CeO_2} = 0,0723 \text{ g } Ce(NO)_3 \cdot 6H_2O$$

Cálculo do volume necessário de solução $Ce(NO)_3 \cdot 6H_2O$ em etanol

Concentração: 5g/L

$$0,0723 \text{ g } Ce(NO)_3 \cdot 6H_2O \cdot \frac{1000 \text{ ml etanol}}{5 \text{ g } Ce(NO)_3 \cdot 6H_2O} = 14,5 \text{ ml etanol}$$

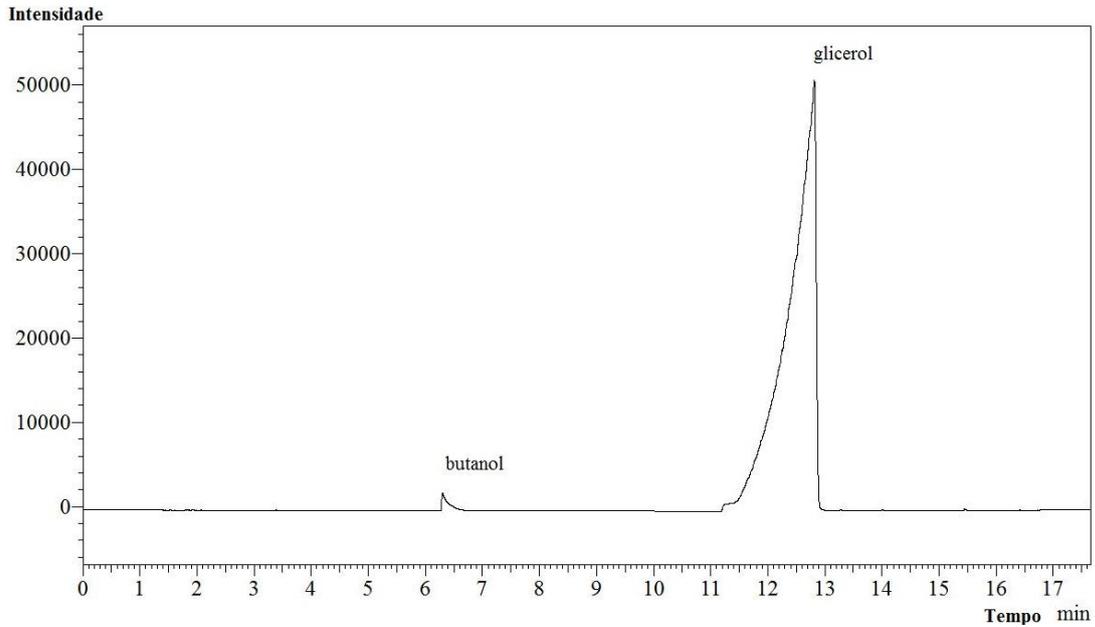
ANEXO 2

Planilha utilizada para os cálculos de conversão de glicerol

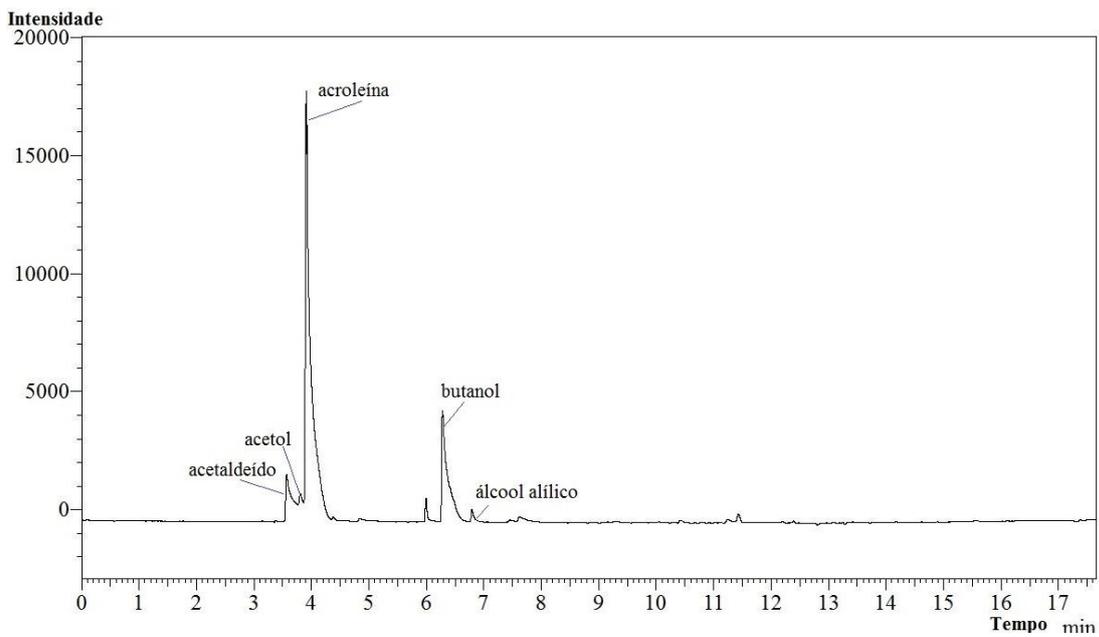
| | B | C | D | E | F | G | H | I | J | K | L | M |
|-----|---|--------|--------------------------|------------------|----------------------|-------------------|-------------------|----------------|-----------|----------------------|-----------------------|---|
| 75 | | | | | | | | | | | | |
| 76 | HZSM-5 | tempo | m _{amostra+but} | m _{but} | m _{amostra} | Área _G | Area _B | m _G | X | Área _{Acro} | S _{Acro} (%) | |
| 77 | | 0 | 2,1033 | 0,001008 | 2,102292 | 1475982,5 | 13229,8 | 0,160814239 | | | | |
| 78 | | 1 | 1,0635 | 0,001006 | 1,062494 | 1578,7 | 27395,2 | 8,29009E-05 | 99,94845% | 19682,4 | 1,33% | |
| 79 | | 2 | 2,1049 | 0,001009 | 2,103891 | 952,5 | 13493 | 0,000101855 | 99,93666% | 94600,4 | 6,41% | |
| 80 | | 3 | 2,1000 | 0,001005 | 2,098995 | 23331,8 | 12273,9 | 0,002731919 | 98,30120% | 174497,9 | 12,01% | |
| 81 | | 4 | 2,1045 | 0,001006 | 2,103494 | 76928,5 | 11420,2 | 0,009690531 | 93,97408% | 180941,6 | 12,93% | |
| 82 | | 5 | 2,1000 | 0,001014 | 2,098986 | 132409,7 | 12162,4 | 0,015786088 | 90,18365% | 173445,3 | 12,91% | |
| 83 | 6 | 2,1014 | 0,001005 | 2,100395 | 129043 | 11493,5 | 0,016135568 | 89,96633% | 167552,3 | 12,44% | | |
| 84 | | | | | | | | | | | | |
| 85 | HZSM-5 | tempo | m _{amostra+but} | m _{but} | m _{amostra} | Área _G | Area _B | m _G | X | Área _{Acro} | S _{Acro} (%) | |
| 86 | | 0 | 2,1025 | 0,001011 | 2,1014890 | 2991762,8 | 13400,7 | 0,322765321 | | | | |
| 87 | | 1 | 0,4384 | 0,001008 | 0,4373920 | 6334,3 | 58559,6 | 0,000155918 | 99,95169% | 25657,1 | 0,86% | |
| 88 | | 2 | 2,1040 | 0,001003 | 2,1029970 | 73142,6 | 12152,3 | 0,008632744 | 97,32538% | 339803,4 | 11,64% | |
| 89 | | 3 | 2,1033 | 0,001015 | 2,1022850 | 210371,2 | 12401,7 | 0,024621082 | 92,37183% | 290529,0 | 10,45% | |
| 90 | | 4 | 2,1056 | 0,001002 | 2,1045980 | 296501,4 | 12041,1 | 0,035282906 | 89,06856% | 246467,6 | 9,14% | |
| 91 | | 5 | 2,1000 | 0,001004 | 2,0989960 | 339620,5 | 10448,3 | 0,046667874 | 85,54124% | 261078,1 | 9,84% | |
| 92 | 6 | 2,1000 | 0,001006 | 2,0989940 | 426881 | 12364,9 | 0,049664977 | 84,61267% | 251636,2 | 9,81% | | |
| 93 | | | | | | | | | | | | |
| 94 | HZSM-5 | tempo | m _{amostra+but} | m _{but} | m _{amostra} | Área _G | Area _B | m _G | X | Área _{Acro} | S _{Acro} (%) | |
| 95 | | 0 | 2,1005 | 0,001014 | 2,0994860 | 2278361,7 | 14859,1 | 0,222333118 | | | | |
| 96 | | 1 | 0,7894 | 0,001013 | 0,7883870 | 1313,1 | 38784,2 | 4,90443E-05 | 99,97794% | 86245,9 | 3,79% | |
| 97 | | 2 | 2,1018 | 0,001017 | 2,1007830 | 5169 | 18034,1 | 0,00041684 | 99,81252% | 323666,7 | 14,24% | |
| 98 | | 3 | 2,1040 | 0,001018 | 2,1029820 | 16956,1 | 13958,5 | 0,001768361 | 99,20463% | 238332,7 | 10,54% | |
| 99 | | 4 | 2,1052 | 0,001017 | 2,1041830 | 378927,8 | 21549 | 0,025573274 | 88,49777% | 344180,0 | 18,12% | |
| 100 | | 5 | 2,1056 | 0,001015 | 2,1045850 | 167482,8 | 13896,3 | 0,017493355 | 92,13192% | 196598,2 | 9,31% | |
| 101 | 6 | 2,1017 | 0,001002 | 2,1006980 | 65849,9 | 12489 | 0,007554943 | 96,60197% | 230832,4 | 10,43% | | |
| | CURVA PADRAO NaZSM-5 N2 HZSM-5 N2 CeHZSM-5 HZSM-5 AR Branco_350° AIR Calibração dos gases | | | | | | | | | | | |

ANEXO 3**Cromatogramas dos produtos da fase líquida obtidos no teste de estabilidade catalítica**

Cromatograma para identificação do padrão interno (butanol) e do glicerol alimentado na reação



Cromatograma dos produtos da fase líquida, após 1 hora de teste catalítico.



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMAD, C.; RAMLI, Z. Synthesis of mesoporous ZSM-5 using different saccharide meso templates and directing agents. **eProceedings Chemistry**, v. 2; p. 90-95, 2016.

ALHANASH, A.; KOZHEVNIKOVA, E. F.; KOZHEVNIKOV, I. V. Gas-phase dehydration of glycerol to acrolein catalyzed by cesium heteropoly salt. **Applied Catalysis A: General**, v. 378, p.11–18, 2010.

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.

ARMAROLI, T.; SIMON, L. J.; DIGNE, M.; MONTANARI, T.; BEVILACQUA, M.; VALTCHEV, V.; PATARIN, J.; BUSCA, G. Effects of crystal size and Si/Al ratio on the surface properties of H-ZSM-5 zeolites. **Applied Catalysis A: General**, v. 306, p.78–84, 2006.

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

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.

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.

BOUAID, A.; EL BOULIFI, N.; HAHATI, K.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. Biodiesel production from biobutanol. Improvement of cold flow properties. **Chemical Engineering Journal**, v. 41, p. 238 - 234, 2014.

BRAGA, A.; MORGON, N. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. **Química Nova**, v.30, p. 178-188, 2007.

BUFFONI, I. N.; GATTI, M. N.; SANTORI, G. F.; POMPEO, F.; NICHIO, N. N. Hydrogen from glycerol steam reforming with a platinum catalyst supported on a SiO₂-C composite. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, p. 12967-12977, 2017.

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

CELZARD, A.; FIERRO, V.; AMARAL-LABAT, G. Adsorption by carbon gels. **Novel Carbon Adsorbents**, cap. 7, p. 207-244, 2012.

CHAI, S.; WANG, H.; LIANG, Y.; XU, B. Sustainable production of acrolein: investigation of solid acid–base catalysts for gas-phase dehydration of glycerol. **Green Chemistry**, v. 9, p.1130-1136, 2007.

CHOI, M.; NA, K.; KIM, J.; SAKAMOTO, Y.; TERASAKI, O.; RYOO, R. Stable single-unit-cell nanosheets of zeolite MFI as active and long-lived catalysts. **Nature**, v. 461, p. 246-249, 2009.

DALIL, M. Dehydration of glycerol to acrolein in fluidized bed reactor. Université de Montréal, 2015.

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.

DELEPLANQUE, J. DUBOIS, J.-L.; DEVAUX, J.-F.; UEDA, W. Production of acrolein and acrylic acid through dehydration and oxydehydration of glycerol with mixed oxide catalysts. **Catalysis Today**, v. 157, p. 351-358, 2010.

DOS SANTOS, M. B.; ANDRADE, H. M. C.; MASCARENHAS, A. J. S. Reduced coke formation during the gas phase oxidative dehydration of glycerol over ferrierite zeolites synthesized in fluoride medium. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.223, p. 105-113, 2016.

FATSIKOSTAS, A. N.; KONNDARIDES, D. I.; VERYKIOS, X. E. Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol. **Catalysis Today**, v. 75, p. 145–155, 2002.

FOO, G. S.; WEI, D.; SHOLL, D. S.; SIEVERS, C. Role of Lewis and Brønsted Acid Sites in the Dehydration of Glycerol over Niobia. **ACS Catalysis**, v. 4(9), p. 3180–3192, 2014.

FRANTZ, T. S. **Síntese e caracterização de zeólitas do tipo zsm-5 para a adsorção de CO₂**. (Dissertação de mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2015.

GALADIMA, A.; MURAZA, O. Biodiesel production from algae by using heterogeneous catalysts: a critical review. **Energy**, v.78, p.72–83, 2014.

GARCIA, F. A. C.; ARAÚJO, D. R.; SILVA, J. C. M.; de MACEDO, J. L.; GHESTI, G. F.; DIAS, S. C. L.; DIAS, J. A.; FILHO, G. N. R. Effect of Cerium Loading on Structure and Morphology of Modified Ce-USY Zeolites. **Journal Brazilian of Chemistry. Soc.**, v. 22, n. 10, p.1894-1902, 2011.

GEIDEL, E.; BÖHLIG, H.; PEUKER, CH.; PILZ, W. Approximate assignment of vibrational frequencies of the NaX framework. **Elsevier**, p. 511-519, 1991.

GUERRERO-PÉREZ, M. O.; BAÑARES, M. A. Metrics of acrylonitrile: From biomass vs. petrochemical route. **Catalysis Today**, v. 239, p. 25-30, 2015.

GUSEV, A.; PSARRAS, A. C.; TRIANTAFYLLIDIS, K. S.; LAPPAS, A. A.; DIDDAMS, P. A. Effect of Steam Deactivation Severity of ZSM-5 Additives on LPG Olefins Production in the FCC Process. *Molecules*, v. 22, p. 1784, 2017.

HU, W.; LOWRY, B.; VARMA, A. Kinetic study of glycerol oxidation network over Pt–Bi/C catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 106, p. 123–132, 2011.

HUNGER, B.; HOFFMANN, J.; HEITZSCH, O.; HUNGER, M. Temperature-programmed desorption (TPD) of ammonia from HSM-5 zeolites. *Journal of Thermal Analysis*, v. 36, p. 1379-1391, 1990.

IUPAC. Recommendations, Pure and Applied Chemistry, v. 57, n. 4, p. 603—619, 1985.

JIA, C.; LIU, Y.; SCHMIDT, W. LU, A. SCHÜTH, 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.; DONDUR, V. Investigation of the Distribution of Acidity in Zeolites by Temperature-Programmed Desorption of Probe Molecules. 1. Dealuminated Mordenites. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 94, p. 765-772, 1990.

KATRYNIOK, B. PAUL, S., DUMEIGNIL, F. Recent Developments in the Field of Catalytic Dehydration of Glycerol to Acrolein. *ACS Catalysis*, v. 3, p. 1819-1834, 2013.

KATRYNIOK, B.; KIMURA, H.; SKRZYNSKA, E.; GIRARDON, J. FONGARLAND, P.; CAPRON, M. DUCOULOMBIER, R. MIMURA, N. PAUL, S.; DUMEIGNIL, F. Selective catalytic oxidation of glycerol: perspectives for high value chemicals. *Green Chemistry*, v.13, p. 1960-1979, 2011.

KATRYNIOK, B.; PAUL, S.; BELLÉRE-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. A. Gas-phase dehydration of glycerol over ZSM-5 catalysts. **Microporous and Mesoporous Material**, v.131, p.28–36, 2010.

KIM, Y. T.; JUNG, K.-D.; PARK, E. D. A comparative study for gas-phase dehydration of glycerol over H-zeolites. **Applied Catalysis A: General**, v. 393, p. 275-287, 2011.

KONG, P. S.; AROUA, M. K.; DAUD, Q. M. A. Conversion of crude and pure glycerol into derivatives: A feasibility evaluation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 63, p.533–555, 2016.

KONGPATPANICH, K.; NANOK, T.; BOEKFA, B.; PROBST, M. LIMTRAKUL, J. Structures and reaction mechanisms of glycerol dehydration over H-ZSM-5 zeolite: a density functional theory study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, p. 6462-6470, 2011.

KRESGE, C.T.; LEONOWICZ, M.E.; ROTH, W.J.; VARTULI, J.C.; BECK, J.S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. **Nature**, v. 359, p. 710-712, 1992.

KUBO, K.; IIDA, H.; NAMBA, S.; IGARASHI, A. Effect of steaming on acidity and catalytic performance of H-ZSM-5 and P/H-ZSM-5 as naphtha to olefin catalysts. **Microporous Mesoporous Materials**, v. 188, p. 23–29. 2014.

LIEBIG, C.; PAUL, S.; KATRYNIOK, B.; GUILLON, C.; COUTURIER, J. -L.; DUBOIS, J.; 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.

LIU, C.; LIU, R.; WANG, T. Glycerol dehydration to acrolein: Selectivity control over CsPW/Nb₂O₅ catalyst. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**. v. 93, p. 2177–2183, 2015.

LIU, Q.; ZHANG, Z.; DU, Y.; LI, J. YANG, X. Rare Earth Pyrophosphates: Effective Catalysts for the Production of Acrolein from Vapor-phase Dehydration of Glycerol. **Catalysis Letters**, v. 127, p. 419-428, 2009.

LIU, Y.; TAN, H.; ZHANG, X.; YAN, Y. Hameed BH . Effect of monohydric alcohols on enzymatic transesterification for biodiesel production. **Chemical Engineering Journal**, v. 1, p. 157-223, 2010.

LÓNYI, F.; VALYON, J. On the interpretation of the NH₃-TPD patterns of H-ZSM-5 and H-modernite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 47, p. 293-301, 2001.

LOURENÇO, J. P.; FERNANDES, A.; BÉRTOLO, R. A.; RIBEIRO, M. F. Gás-phase dehydration of glycerol over thermally-stable SAPO-40 catalyst. **RSC Adv**, v. 5, p. 10667-10674, 2015.

MARTIN, A.; ARMBRUSTER, U.; GANDARIAS, I.; ARIAS, P. L. Glycerol hydrogenolysis into propanediols using in situ generated hydrogen – A critical review. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v.115, p. 9–27, 2013.

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

MATSUKATA, M.; OGURA, M.; OSAKI, T.; RAO, P. R. H. P.; NOMURA, M.; KIKUCHI, E. Conversion of dry gel to microporous crystals in gas phase. **Topics in Catalysis**, v. 9, p. 77–92, 1999.

McLELLAN, G. D.; HOWE, R. F. BIBBY, D. M. Regeneration of coke deactivated ZSM-5 by air/oxygen. **Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam**, p.633- 637, 1988.

METZGER, J. O. Fats and oils as renewable feedstock for chemistry. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 111, p. 865-876, 2009.

MORTOLA, V. B; FERREIRA, A. P.; FEDEYKO, J. M.; DOWNING, C.; BUENO, J. M. C.; KUNG, M. C.; KUNG, H. H. 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.

NUR, H.; HAMDAN, H. Deactivation Modes and Reactions of HZSM-5, AIP04-5 and MnAPSO-5 in the Conversion of Cyclohexanol. **Jabatan Kimia**, v. 2, p. 31-38, 1998.

NARAYANAN, S.; SULTANA, A.; KRISHNA, K. Synthesis of ZSM-5 type zeolites with and without template and evaluation of physicochemical properties and aniline alkylation activity. **Catalysis Letters**, v. 34, p. 129-138, 1995.

NEVES, T. M. **Síntese e caracterização de zeólitas ZSM-5 para a desidratação do glicerol**. Dissertação de mestrado em Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2017.

OCTAVIANI, S.; KRISNANDI, Y. K. ABDULLAH, I.; SIHOMBIN R. The Effect of Alkaline Treatment to the Structure of ZSM5 Zeolites. **Makara Journal of Science**, v. 16, 155-162, 2012.

OKUNO, M.; MATSUNAMI, E.; TAKAHASHI, T. ; KASUGA, H.; OKADA, M. ; KIRISHIKI, M. **Production method of acrolein**, Brevet WO2007132926A1, 2007.

OTT, L.; BICKER, M.; VOGEL, H. Catalytic dehydration of glycerol in sub- and supercritical water: a new chemical process for acrolein production. **Green Chem.** v.8, p.214–220, 2006.

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

PAMPHILE-ADRIÁN, A. J.; Florez-Rodriguez, P. P.; Pires, M. H. M.; PEREZ, G. PASSOS, F. B. Selective hydrogenolysis of glycerol over Ir-Ni bimetallic catalysts. **Catalysis Today**, v.289, p.302–308, 2017.

PARNHAM, E. R.; MORRIS, R. E. Ionothermal Synthesis of Zeolites, Metal–Organic Frameworks, and Inorganic– Organic Hybrids. **Accounts of Chemical Research**, v. 40, p. 1005-1013, 2007.

PHUNG, T. K.; BUSCA, G. On the Lewis acidity of protonic zeolites. **Applied Catalysis A: General**, v. 504, p. 151–157, 2015.

POPOVA, M.; LAZAROVA, H.; KALVACHEV, Y.; TODOROVA, T.; SZEGEDI, A.; SHESTAKOVA, P.; MALI, G.; DASIREDDY, V. D. B. C.; LIKOZAR, B. Zr-modified hierarchical mordenite as heterogeneous catalyst for glycerol esterification. **Catalysis Communications**, v. 100, p. 10-14, 2017.

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.

POSSATO, L. G.; CASSINELLI, W. L.; GARETTO, T.; PULCINELLI, S. H. SANTILLI, C. V.; MARTINS, L. One-step glycerol oxidehydration to acrylic acid on multifunctionalzeolite catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 492, p. 243-251, 2015.

RAMOS PINTO, R.; BORGES, P.; LEMOS, M.A.N.D.A.; LEMOS, F.; VÉDRINE, F. C.; DEROUANE, E. G.; RIBEIRO, F. R. Correlating NH₃-TPD and ¹H MAS NMR measurements of zeolite acidity: proposal of an acidity scale. **Applied Catalysis A: General**, v. 284, p. 39–46, 2005.

RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, L.; HERMES, F.; BERTMER, M.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, R.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A.; SIMON, U. The acid properties of H-ZSM-5 as studied by NH₃-TPD and ²⁷Al-MAS-NMR spectroscopy. **Applied Catalysis A: General**, v. 328, p. 174–182, 2007.

SCHWENGBER, C. A.; ALVES, H. J.; SCHAFFNER, R. A.; DA 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.

SEDDON, D. Paraffin oligomerisation to aromatics **Catalysis Today**, v. 6, p. 351–372, 1990.

SILVA, T. Q.; DOS SANTOS, M. SANTIAGO, A.; SANTANA, D. CRUZ, F.; ANDRADE, H.; MARCARENHAS, A. Gas phase glycerol oxidative dehydration over bifunctional V/H-zeolite catalysts with different zeolite topologies. **Catalysis Today**, v. 289, p.38–46, 2017.

SUGI, Y.; KUBOTA, Y.; KOMURA, K.; SUGIYAMA, N.; HAYASHI, M.; KIM, J. -H.; SEO, G. Shape-selective alkylation and related reactions of mononuclear aromatic hydrocarbons over H-ZSM-5 zeolites modified with lanthanum and cerium oxides. **Applied Catalysis A: General**, v. 299, p. 157-166, 2006.

SULIKOWSKI, B.; KLINOWSKI, J. Boroaluminosilicate catalysts with the ZSM-5 structure synthesized in nonalkaline media. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 96, p. 5030-5035, 1992.

SZOSTAK, R. *Handbook of Molecular Sieves*; Van Nostrand Reinhold: New York, 1992.

TALEBIAN-KIAKALAIEH, A. AMIN, N. A. S.; ZAKARIA, Z. Y. Gas phase selective conversion of glycerol to acrolein over supported silicotungstic acid catalyst. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 34, p. 300–312, 2016.

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.

TREACY, M. M. J.; HIGGINS J. B. **Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites**. 4 ed. Elsevier, 2001.

TSUKUDA, E.; SATO, S.; TAKAHASHI, R.; SODESAWA, T. Production of acrolein from glycerol over silica-supported heteropolyacids. **Catalysis Communications**, v.8, p.1349–1353, 2007.

VAIDYA, P.; RODRIGUES, A. E.; Glycerol Reforming for Hydrogen Production: a Review. **Chemical Engineering and Technology**, v. 32, p. 1463-1469, 2009.

VIEIRA, L. H.; CARVALHO, K. T. G.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; MARTINS, L. Effects of crystal size, acidity, and synthesis procedure on the catalytic performance of gallium and aluminum MFI zeolites in glycerol dehydration. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.422, p.148–157, 2016.

WANG, F.; DUBOIS, J. L.; UEDA, W. Catalytic dehydration of glycerol over vanadium phosphate oxides in the presence of molecular oxygen. **Journal of Catalysis**, v. 268, p. 260–267, 2009.

WANG, F.; DUBOIS, J.; UEDA, W. Catalytic performance of vanadium pyrophosphate oxides (VPO) in the oxidative dehydration of glycerol. **Applied Catalysis A: General**, v. 376, p. 25-32, 2010.

WANG, Y.; MA, J.; REN, F.; DU, D.; LI, R. Hierarchical architectures of ZSM-5 nanocrystalline aggregates with particular catalysis for larger molecule reaction. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 240, p. 22-30, 2017.

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.

WATANABE, M.; LIDA, T.; AIZAWA, Y.; AIDA, T. M.; INOMATA, H. Acrolein synthesis from glycerol in hot-compressed water. **Bioresource Technology**, v.98, p.1285–1290, 2007.

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, 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.

XU, W.; DONG, J.; LI, J.; LI, J.; WU, F. A novel method for the preparation of zeolite ZSM-5. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications articles**, v. 10, p. 755-756, 1990.

YADAV, G. D.; SHARMA, R. V.; KATOLE, S. O. Selective Dehydration of glycerol to acrolein: development of efficient and robust solid acid catalyst MUICaT-5. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, p.10133–10144, 2013.

YAMAGUCHI, A.; JIN, D.; IKEDA, T.; SATO, K.; HIYOSHI, N.; HANAOKA, T.; MIZUKAMI, F.; SHIRAI, M. Deactivation of ZSM-5 zeolite during catalytic steam cracking of n-hexane. **Fuel Process. Technology**, v; 126, p. 343–349. 2014.

YU, D.; FU, M.; YUAN, Y.; SONG, Y.; CHEN, J.; FANG, Y. One-step synthesis of hierarchical-structured ZSM-5 zeolite. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 44, p. 1363-1369, 2016.

YUE, M. B.; YANG, N.; JIAO, W. Q.; WANG, Y. M.; HE, M. Y. Dry-gel synthesis of shaped binderless zeolites composed of nanosized ZSM-5. **Solid State Sciences**, v. 20, p. 1-7, 2013.

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.

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