



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**MAURÍCIO BRANDÃO DOS SANTOS**

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO CATALÍTICA DO  
ZEÓLITO FERRIERITA NA DESIDRATAÇÃO DE GLICEROL À  
ACROLEÍNA EM FASE GASOSA**

Salvador

2015

**MAURÍCIO BRANDÃO DOS SANTOS**

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO CATALÍTICA DO  
ZEÓLITO FERRIERITA NA DESIDRATAÇÃO DE GLICEROL À  
ACROLEÍNA EM FASE GASOSA**

Dissertação submetida ao programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Artur José Santos Mascarenhas

Salvador

2015

**MAURÍCIO BRANDÃO DOS SANTOS**

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO CATALÍTICA DO  
ZEÓLITO FERRIERITA NA DESIDRATAÇÃO DE GLICEROL À  
ACROLEÍNA EM FASE GASOSA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, como requisito para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Aprovada em 30 de janeiro de 2015.

**Banca Examinadora**

Artur José Santos Mascarenhas - Orientador \_\_\_\_\_  
Doutor em Química pela Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil  
Universidade Federal da Bahia

Heloyza Martins Carvalho Andrade \_\_\_\_\_  
Doutora, Universidade de São Paulo, Brasil  
Universidade Federal da Bahia

Suzana Modesto de Oliveira Brito \_\_\_\_\_  
Doutora, Universidade Federal da Bahia, Brasil  
Universidade Estadual de Feira de Santana

Sistema de Bibliotecas – IQ/UFBA

Santos, Mauricio Brandão dos.

Síntese, caracterização e aplicação catalítica do zeólito ferrierita na desidratação de glicerol à acroleína em fase gasosa / Mauricio Brandão dos Santos. - 2015.  
137 f. : il.

Inclui apêndice.

Orientador: Prof. Dr. Artur José Santos Mascarenhas.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química,  
Salvador, 2015.

1. Zeólitos - Síntese. 2. Catalise. 3. Glicerina - Desidratação. 4. Acroleína.  
I. Mascarenhas, Artur José Santos. II. Universidade Federal da Bahia. Instituto de  
Química. III. Título.

CDD - 549.68

CDU - 549.67

*Família fortalece, enriquece e cuida...*

## **Agradecimentos**

Ao prof. Artur Mascarenhas pela orientação, ensinamentos, oportunidades, paciência, compartilhar conhecimentos e incentivos.

A prof.<sup>a</sup> Heloysa Andrade pela oportunidade, confiança, conselhos, disponibilidade e ensinamentos.

Aos todos os colegas do Laboratório de catálise e Materiais (LABCAT): Allison, André, Ed, Ingrid, Jefferson, Raildo, Fábio, José Vieira, Marina, Kleber, Camilinha, Maria Fernanda, Lívia, Melo, Pedro, Milena, Daniel, Fernanda, Camilona, Kamilla, Tati, Matheus, Patrick, Thamyris, Núbia, Raimundo, Carlos, Darlan, Geronimo, Alex, Laíse, Danilo, Fredison, Nilton, Isabela, Thiala, Raiane, Nadja, Darllen, Robson e Vilberto por todo o apoio, diversão e cooperação.

Ao CIENAM e ao LABMULTI pela infraestrutura, pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura, Difratomia de Raios X e Espectroscopia na região do infravermelho.

Ao Programa de pós-graduação em química e a CAPES pela bolsa de estudos concedida e, que forneceu suporte financeiro para o desenvolvimento desta pesquisa.

Aos meus familiares, amigos, pelo apoio, compreensão, incentivo e carinho.

Nunca se vence uma guerra lutando sozinho...  
Coragem, coragem se o que você quer e aquilo que pensa e faz  
Coragem, coragem eu sei que você pode mais.  
(Raul Seixas)

Santos, Maurício Brandão dos. Síntese, caracterização e aplicação catalítica do zeólito ferrierita na desidratação de glicerol à acroleína em fase gasosa. 137f. 2015. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química, Salvador, 2015.

## RESUMO

A produção de biodiesel no Brasil é hoje uma realidade, mas para que o processo seja economicamente viável faz-se necessário o aproveitamento do glicerol obtido como coproduto. Produtos mais rentáveis podem ser obtidos por diversas rotas catalíticas. A acroleína que é um intermediário químico na produção de ácido acrílico e seus polímeros pode ser obtida pela desidratação de glicerol, em fase gasosa. Esta reação é favorecida sobre catalisadores ácidos, especialmente os zeólitos. Estes materiais são aluminossilicatos microporosos, com estrutura tridimensional e acidez que pode ser ajustada pela razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . A depender da estrutura do zeólito, de sua acidez e propriedades texturais, podem ser obtidas altas conversões e seletividades na desidratação do glicerol a acroleína, em fase gasosa, mas geralmente observa-se rápida desativação pela deposição de coque. Os melhores resultados de conversão de glicerol na literatura foram obtidos com o zeólito H- $\beta$  e o H-ZSM-5. Porém, apesar do zeólito ferrierita apresentar baixa conversão e da não existência de estudos exploratórios dessa topologia na literatura Kim e colaboradores apontam melhores seletividades a acroleína para o zeólito ferrierita. O zeólito ferrierita (FER) é composto estruturalmente por canais com anéis de dez membros intersectados perpendicularmente a canais formados por anéis de oito membros. A síntese hidrotérmica estática deste zeólito pode ser realizada em meio hidróxido ou fluoreto. Ademais, diferentes composições de gel de síntese são encontradas na literatura utilizando diferentes agentes direcionadores de estrutura. Neste trabalho a síntese do zeólito ferrierita foi realizada utilizando etilenodiamina, em meio hidróxido e piridina e/ou n-butilamina para o meio fluoreto, com diferentes razões molares  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Os materiais foram caracterizados e avaliados cataliticamente na desidratação do glicerol a acroleína em fase gasosa. A utilização de ar sintético como gás de arraste, regenera sítios ácidos coqueados nas primeiras horas de teste catalítico e, mantém a conversão de glicerol e a seletividade a acroleína praticamente constantes nas demais horas de reação. A medida que aumenta a razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  maior a fração de sítios ácidos moderados e melhor o desempenho catalítico. A temperatura de 300°C foi a que conduziu melhores atividades para os zeólitos obtidos nos dois meios. A medida que se aumenta o tempo espacial, maior a seletividade a acroleína. A variação da razão  $\text{H}_2\text{O}/\text{glicerol}$  indicou que, mesmo com o aumento da concentração de glicerol para 50%, se obteve resultados de conversão e seletividades próxima àquelas da solução 36,6%, o que é de extrema importância no aproveitamento de glicerol. Os catalisadores obtidos em meio fluoreto apresentaram ativos na desidratação do glicerol, mesmo apresentando menor densidade total de sítios ácidos. Além disso, estes catalisadores após teste catalítico apresentam baixa desativação e pouca percentagem de coque depositada.

**Palavras-chaves:** Zeólito ferrierita. Síntese. Desidratação do glicerol. Acroleína.



Santos, Maurício Brandão dos. Synthesis, characterization and application of zeolite ferrierite catalyst in the dehydration of glycerol to acrolein in the gas phase. 137f.il 2015. Master dissertation - Federal University of Bahia. Institute of Chemistry, Salvador, 2015.

## ABSTRACTS

Biodiesel production in Brazil is a reality, but that the process is economically viable it is necessary the use of glycerol obtained as co-product. Various catalytic routes can obtain most profitable products. The acrolein, which is a chemical intermediate in the production of acrylic acid and its polymers, can be obtained by dehydration of glycerol in the gas phase. This reaction is favored over acid catalysts, especially zeolites. These materials are microporous aluminosilicates with three dimensional structure and acidity can be adjusted by the  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  molar ratio. Depending on the zeolite structure, acidity and textural properties can be obtained in high conversions and selectivities dehydration of glycerol to acrolein in the gas phase, but typically observed rapid deactivation by coking. The best conversion of glycerol results in the literature have been obtained with H- $\beta$  zeolite and H-ZSM-5. However, despite the ferrierite zeolite have low conversion and lack of exploratory studies of this topology in literature Kim *et al.* point out best selectivities for acrolein ferrieita zeolite. The zeolite ferrierite (FER) consists structurally by channels with rings ten members intersected perpendicularly to channels formed by rings of eight members. The static hydrothermal synthesis of the zeolite can be performed in the middle hydroxide or fluoride. Furthermore, different synthesis gel compositions are found in the literature using different drivers agents structure. In this paper the synthesis of zeolite ferrierite as performed using ethylenediamine in the middle hydroxide and pyridine and/ or n-butylamine in fluoride medium with different  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  molar ratios. The materials were characterized and evaluated in the catalytic dehydration of glycerol to acrolein in the gas phase. The use of synthetic air as carrier gas, regenerates the coque in the acid sites in the early hours of catalytic test and keeping the conversion of glycerol and the selectivity to acrolein nearly constant in the remaining hours of reaction. As increases the  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  higher the fraction of moderate acid sites and the best catalytic performance. The temperature was 300°C led to the best activities for the zeolites obtained in two ways. As one increases the space time, the higher the selectivity to acrolein. The variation of the ratio  $\text{H}_2\text{O}/\text{glycerol}$  indicated that even with increasing glycerol concentration for 50% conversion was obtained results and those of the next solution selectivity 36.6%, which is extremely important in the use of glycerol. The catalysts obtained in medium fluoride had assets in glycerol dehydration, even with lower total density of acid sites. Further, these catalysts after the catalytic test and deactivation have low low percentage of deposited coke.

**Keywords:** Ferrierite zeolite. Synthesis. Dehydration of glycerol. Acrolein.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	21
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	24
2.1 OBJETIVOS GERAIS .....	24
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	24
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	26
3.1 GLICEROL SÍNTESE E UTILIZAÇÃO .....	26
3.2 DESIDRATAÇÃO CATALÍTICA DO GLICEROL .....	28
<b>3.2.1 Mecanismos de desidratação</b> .....	30
3.3 CATALISADORES PARA A DESIDRATAÇÃO DO GLICEROL .....	35
<b>3.3.1 Peneiras moleculares na desidratação do glicerol em fase gasosa</b> .....	37
3.4 ZEÓLITOS .....	45
3.5 ESTRUTURAS DOS ZEÓLITOS.....	46
3.6 APLICAÇÕES .....	49
<b>3.2.2 Catálise Ácida</b> .....	50
3.7 SÍNTESE DE ZEÓLITOS .....	51
3.8 ZEÓLITO FERRIERITA .....	54
<b>3.8.1 Estrutura do zeólito Ferrierita</b> .....	54
<b>3.8.2 Síntese da ferrierita</b> .....	56
<b>3.8.3 Aplicações da Ferrierita</b> .....	59
<b>4 METODOLOGIA</b> .....	62
4.1 SÍNTESE DO ZEÓLITO FERRIERITA EM MEIO HIDRÓXIDO .....	62
<b>4.1.1 Método utilizando etilenodiamina</b> .....	62
4.2 SÍNTESE DO ZEÓLITO FERRIERITA EM MEIO FLUORETO .....	63
<b>4.2.1 Síntese utilizando piridina</b> .....	63
<b>4.2.2 Síntese utilizando piridina e n-butilamina</b> .....	64
<b>4.2.3 Calcinação das amostras</b> .....	66
<b>4.2.4 Conversão à forma ácida</b> .....	66
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS .....	67
<b>4.3.1 Difractometria de raios X</b> .....	67
<b>4.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)</b> .....	67
<b>4.3.3 Termogravimetria/Termogravimetria Derivada (TG/DTG)</b> .....	68
<b>4.3.4 Análise Elementar (EDX)</b> .....	68
<b>4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</b> .....	68
<b>4.3.6 Dessorção termoprogramada de NH<sub>3</sub> (TPD-NH<sub>3</sub>)</b> .....	68
<b>4.3.7 Caracterização textural por fisisorção de N<sub>2</sub></b> .....	68
4.4. AVALIAÇÃO CATALÍTICOS .....	69
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	72
5.1. ANÁLISE ELEMENTAR .....	72

5.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X .....	73
<b>5.2.1 Zeólito ferrierita sintetizado em meio hidróxido.....</b>	<b>73</b>
<b>5.2.2 Zeólito ferrierita sintetizado em meio fluoreto com piridina .....</b>	<b>74</b>
<b>5.2.2 Zeólito ferrierita sintetizado em meio F<sup>-</sup> com piridina e n-BuNH<sub>2</sub> .....</b>	<b>76</b>
5.3 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO .....	76
<b>5.3.1 Zeólito ferrierita sintetizado em meio hidróxido.....</b>	<b>76</b>
<b>5.3.2 Zeólito ferrierita sintetizado em meio fluoreto.....</b>	<b>77</b>
5.4.3 TERMOGRAVIMETRIA/TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (TG/DTG) .....	80
<b>5.4.1 Zeólito ferrierita sintetizado em meio hidróxido.....</b>	<b>80</b>
<b>5.4.2 Zeólito ferrierita sintetizado em meio fluoreto com piridina .....</b>	<b>82</b>
<b>5.4.3 Zeólito ferrierita sintetizado em meio F<sup>-</sup> com piridina e n-BuNH<sub>2</sub> .....</b>	<b>84</b>
5.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	85
<b>5.5.1 Zeólito ferrierita sintetizado em meio hidróxido.....</b>	<b>85</b>
<b>5.5.2 Zeólito ferrierita sintetizado em meio fluoreto com piridina .....</b>	<b>87</b>
<b>5.5.3 Zeólito ferrierita sintetizado em meio F<sup>-</sup> com piridina e n-BuNH<sub>2</sub> .....</b>	<b>89</b>
5.6. DESSORÇÃO TERMOPROGRAMADA.....	92
5.7 ANÁLISE TEXTURAL POR FISSISORÇÃO DE N <sub>2</sub> .....	95
<b>5.7.1 Zeólito ferrierita sintetizado em meio hidróxido.....</b>	<b>95</b>
<b>5.7.2 Zeólito ferrierita sintetizado em meio fluoreto.....</b>	<b>96</b>
5.8 AVALIAÇÃO CATALÍTICA .....	98
<b>5.8.1 Ferrierita obtida em meio hidróxido com etilenodiamina .....</b>	<b>98</b>
<i>5.8.1.1 Efeito do gás de arraste .....</i>	<i>98</i>
<i>5.8.1.2 Influência da temperatura de reação .....</i>	<i>100</i>
<i>5.8.1.3 Efeito da razão molar SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .....</i>	<i>103</i>
<i>5.8.1.4 Efeito de W/F .....</i>	<i>104</i>
<i>5.8.1.5 Efeito da razão molar H<sub>2</sub>O/glicerol .....</i>	<i>106</i>
<b>5.8.2 Ferrierita obtida em meio fluoreto .....</b>	<b>108</b>
<i>5.8.2.1 Efeito da temperatura de reação .....</i>	<i>109</i>
<i>5.8.2.2 Efeito da razão molar SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para os zeólitos obtidos com piridina n-butilamina.....</i>	<i>111</i>
<i>5.8.2.3 Efeito da razão molar SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para os zeólitos obtidos com piridina .....</i>	<i>112</i>
<b>5.8.3 Caracterização dos catalisadores pós-testes.....</b>	<b>114</b>
<b>5.8.4 Comparação dos catalisadores .....</b>	<b>119</b>
<b>7 CONCLUSÕES .....</b>	<b>121</b>
<b>8 PERSPECTIVAS .....</b>	<b>124</b>
<b>9 REFERÊNCIAS .....</b>	<b>125</b>

<b>10 APÊNDICE .....</b>	<b>135</b>
--------------------------	------------

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Produção de Biodiesel e estimativa no Brasil e no mundo segundo a OECD-FAO. ....	28
<b>Figura 2.</b> Possibilidades de aproveitamento do glicerol.....	29
<b>Figura 3.</b> Possíveis produtos que podem ser obtidos a partir da acroleína .....	30
<b>Figura 4.</b> Mecanismos de desidratação térmica em fase gasosa propostos por Nimlos <i>et al.</i> ....	31
<b>Figura 5.</b> Mecanismo de desidratação catalítica de glicerol em fase gasosa sobre heteropoliácidos proposto por Tsukuda <i>et al</i> com base no mecanismo computacional de Nimlos <i>et al</i> para molécula de glicerol protonada. ....	31
<b>Figura 6.</b> Rota mecanística proposta por Yoda e Ootawa para de desidratação do glicerol sobre zeólito MFI. ....	33
<b>Figura 7.</b> Esquema da desidratação do glicerol sobre os sítios ácidos de Brønsted e Lewis (adaptado) .....	42
<b>Figura 8.</b> Esquema das ligações dos tetraedros da estrutura zeolítica. ....	46
<b>Figura 9.</b> Unidades secundárias de construção. ....	47
<b>Figura 10.</b> Unidade, cadeia pentasil e a estrutura MFI .....	48
<b>Figura 11.</b> Topologia do zeólito ferrierita (FER), mostrando: (a) as unidades poliédricas formadas por USC do tipo 5-1; (b) as janelas de acesso aos canais e (c) suas dimensões; (d) os canais de 8 e 10 membros; e (e) a cela unitária (Fonte: <a href="http://www.iza-structure.org/databases">http://www.iza-structure.org/databases</a> ). ....	55
<b>Figura 12.</b> Zeólito ferrierita na forma natural. ....	56
<b>Figura 13.</b> Esquema experimental do reator tubular de fluxo contínuo usado nos experimentos de desidratação do glicerol. ....	70

<b>Figura 14.</b> Esquema do teste catalítico da reação de desidratação do glicerol. ....	70
<b>Figura 15.</b> Difratogramas de raios X do zeólito ferrierita pós-síntese nas razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 15$ e $30$ .	73
<b>Figura 16.</b> Difratogramas de raios X do zeólito ferrierita obtido com piridina e diferentes razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , (a) na região de $0$ a $50^\circ$ e (b) na região de $10$ a $50^\circ$ .	74
<b>Figura 17.</b> Difratogramas de raios X do zeólito ferrierita obtido usando piridina e n-butilamina nas razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10, 15$ e $30$ , obtidos com tempos de tratamentos hidrotérmicos de $15$ a $18$ dias, comparados a amostras obtidas com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = \infty$ : (a) na região de $0$ a $50^\circ$ e (b) na região de $10$ a $50^\circ$ . 74. ....	76
<b>Figura 18.</b> Espectroscopia na região do infravermelho do zeólito ferrierita obtido com etilenodiamina nas razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 15$ e $30$ .....	77
<b>Figura 19.</b> Espectroscopia na região do infravermelho do zeólito ferrierita obtido usando piridina como agente direcionador com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10, 15$ e $30$ . ...	78
<b>Figura 20.</b> Espectroscopia na região do infravermelho do zeólito ferrierita obtido usando piridina e n-butilamina como agentes direcionadores com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10, 15, 30$ e $\infty$ .....	79
<b>Figura 21.</b> Termogravimetria do zeólito ferrierita obtido com etilenodiamina nas razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 15$ (a) e $30$ (b). Condições: $\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$ , vazão de $\text{N}_2 = 50 \text{ mL min}^{-1}$ e massa de amostra $\approx 10 \text{ mg}$ . . ....	80
<b>Figura 22.</b> Termogravimetria do zeólito ferrierita obtido usando piridina nas razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10$ (a), $15$ (b) e $30$ (c). ....	82
<b>Figura 23.</b> Termogravimetria do zeólito ferrierita obtido usando piridina e n-butilamina como agentes direcionadores com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = \infty$ (a) $10$ (b), $15$ (c) e $30$ (d). ....	84

<b>Figura 24.</b> Microscopia eletrônica de varredura do zeólito ferrierita obtido com etilenodiamina com razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 15$ aumentos de 900x e 4500x (a) e $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ com 500x e 2000x (b). .....	86
<b>Figura 25.</b> Microscopia eletrônica de varredura do zeólito ferrierita obtido usando piridina como agente direcionador com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10$ , com 15 dias (a) e 18 dias (b) de tratamento hidrotérmico e com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 15$ e 18 dias (c) e $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ e 15 dias (d) de tratamento hidrotérmico.....	88
<b>Figura 26.</b> Microscopia eletrônica de varredura zeólito ferrierita obtido usando piridina e n-butilamina com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = \infty$ 18 dias (a) e 28 dias (b). .....	89
<b>Figura 27.</b> Microscopia eletrônica de varredura zeólito ferrierita obtido usando piridina e n-butilamina com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10$ (a), $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 15$ (b) e $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ (c). .....	91
<b>Figura 28.</b> Perfis de dessorção termoprogramada de amônia dos zeólitos ferrierita obtido com etilenodiamina nas razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 13$ e 18. As curvas experimentais estão em preto, as curvas deconvoluídas em verde e a curva simulada em vermelho. ....	92
<b>Figura 29.</b> Perfis de dessorção termoprogramada de amônia dos zeólitos ferrierita obtidos com piridina (a) ou com piridina e n-butilamina (b). As curvas experimentais estão em preto, as curvas deconvoluídas em verde e a curva simulada em vermelho. ....	93
<b>Figura 30.</b> Isoterma de adsorção e diâmetro de poro do zeólito ferrierita obtido com etilenodiamina nas razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 13$ e 18. ....	95
<b>Figura 31.</b> Isoterma de adsorção dos zeólitos ferrierita obtidos com piridina (a) ou com piridina e n-butilamina (b). . . . .	97

<b>Figura 32.</b> Conversão de glicerol (a) e seletividade a acroleína (b) em nitrogênio e ar sintético, na reação de desidratação do glicerol em fase gasosa sobre o catalisador H-FER(13)/37 na temperatura de 320°C e razão W/F = 39,7 g s mmol <sup>-1</sup> . . . . .	98
<b>Figura 33.</b> Conversão de glicerol (a) e seletividade a acroleína (b) nas temperaturas de 320°C, 300° e 280°, na reação de desidratação do glicerol em fase gasosa, em ar sintético, sobre o catalisador H-FER(13)/37 e razão W/F = 39,7 g s mmol <sup>-1</sup> . . . . .	101
<b>Figura 34.</b> Conversão de glicerol (a) e seletividade a acroleína (b) a 300°C na reação de desidratação do glicerol em fase gasosa, em ar sintético, sobre os catalisadores H-FER (13)/37 e H-FER(18)/63, razão W/F = 39,7 g s mmol <sup>-1</sup> . . . . .	103
<b>Figura 35.</b> Conversão de glicerol (a) e seletividade a acroleína (b) na temperatura de 300°C, na reação de desidratação do glicerol em fase gasosa, em ar sintético, sobre o catalisador H-FER(13)/37 com massas de 50, 100 e 150 mg de catalisador e W/F = 19,8, 39,7 e 59,5 g s mmol <sup>-1</sup> , respectivamente. . . . .	105
<b>Figura 36.</b> Conversão de glicerol (a) e seletividade a acroleína (b) na temperatura de 300°C, na reação de desidratação do glicerol em fase gasosa, em ar sintético, sobre o catalisador H-FER(13)/37 com concentrações de glicerol de 10% (a), 36,6% (b) e 50% e W/F = 39,7 g s mmol <sup>-1</sup> . . . . .	107
<b>Figura 37.</b> Conversão de glicerol (a) e seletividade a acroleína (b) nas temperaturas de 320°C, 300° e 280°, na reação de desidratação do glicerol em fase gasosa, em ar sintético, sobre o catalisador H-FER(24)/67, 0,1 g e razão W/F = 39,7 g s mmol <sup>-1</sup> . . . . .	109
<b>Figura 37.</b> Conversão de glicerol (a) e seletividade a acroleína (b) a 300°C, na reação de desidratação do glicerol em fase gasosa, em ar sintético, efeito da razão molar SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e razão W/F = 39,7 g s mmol <sup>-1</sup> . . . . .	110



<b>Figura 39.</b> Conversão de glicerol (a) e seletividade a acroleína (b) utilizando os zeólitos sintetizados com piridina a 300°C, efeito da razão molar SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> na reação de desidratação do glicerol em fase gasosa, em ar sintético, massa de 0,1 g e razão W/F = 39,7 g s mmol <sup>-1</sup> . .....	113
<b>Figura 40.</b> Relação área externa pela razão molar SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . .....	114
<b>Figura 41.</b> Relação conversão vs área externa dos catalisadores .....	115
<b>Figura 42.</b> Seletividade por sítios ácidos de força moderada. ....	116
<b>Figura 43.</b> Difração de raios-X do catalisador H-FER(13)/37 após 10 h de teste catalítico avaliando os efeitos dos seguintes parâmetros: (a) natureza do gás de arraste; (b) temperatura de reação; (c) tempo espacial, razão W/F; e (d) razão molar H <sub>2</sub> O/glicerol. ....	117
<b>Figura 44.</b> Difração de raios-X dos catalisadores obtidos em meio fluoreto, efeito da temperatura H-FER(24)/67 (a), obtidos com piridina e n-butilamina (b) e com piridina (c) efeito da razão molar SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> após teste catalítico. ....	118
<b>Figura 45.</b> Termogravimetria dos catalisadores H-FER(13)/37 e H-FER(18)/63, obtidos em meio hidróxido após 10 h de teste catalítico realizado a 300°C sob o fluxo de ar sintético. ....	119
<b>Figura 46.</b> Termogravimetria dos catalisadores obtidos em meio fluoreto, obtidos com piridina e n-butilamina (a) e com piridina (b) após teste catalítico. ....	120
<b>Figura 47.</b> Cromatograma obtido da análise cromatográfica a gás dos produtos condensáveis .....	135

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Condições utilizadas na reação de desidratação do glicerol a acroleína em fase gasosa utilizando zeólitos conforme a literatura.	38
<b>Tabela 2.</b> Condições de sínteses dos materiais.	64
<b>Tabela 3.</b> Análise elementar por EDX dos zeólitos calcinados, obtidos por diferentes métodos de síntese.	72
<b>Tabela 4.</b> Distribuição de perda de massa relativa do zeólito FER obtido com etilenodiamina nas razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 15$ e $30$ . .	78
<b>Tabela 5.</b> Distribuição de perda de massa relativa do zeólito FER obtido com piridina nas razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10,15$ e $30$ . .	81
<b>Tabela 6.</b> Distribuição de perda de massa relativa do zeólito FER obtido com piridina e n-butilamina nas razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10, 15, 30, \text{ e } \infty$ ..	83
<b>Tabela 7.</b> Tipos de sítios ácidos, temperaturas e densidade de sítios do zeólito ferrierita.	93
<b>Tabela 8.</b> Propriedades texturais dos zeólitos ferrierita.	96
<b>Tabela 9.</b> Seletividade aos produtos, conversão de glicerol e rendimento a acroleína na desidratação do glicerol: Influência do gás de arraste.	98
<b>Tabela 10.</b> Seletividade aos produtos, conversão de glicerol e rendimento a acroleína na desidratação do glicerol estudo da temperatura de reação sobre o zeólito H-FER(13)/37. .	101
<b>Tabela11.</b> Seletividade aos produtos, conversão de glicerol e rendimento a acroleína na desidratação do glicerol estudo da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ sobre os zeólitos H-FER(13)/37 e H-FER(18)/63. .	103

<b>Tabela 12.</b> Seletividade aos produtos, conversão de glicerol e rendimento a acroleína na desidratação do glicerol estudo da razão W/F sobre o zeólito H-FER(13)/37. .	105
<b>Tabela 13.</b> Seletividade aos produtos, conversão de glicerol e rendimento a acroleína na desidratação do glicerol estudo da razão H <sub>2</sub> O/glicerol sobre o zeólito H-FER(13)/37. .	107
<b>Tabela 14.</b> Seletividade aos produtos, conversão de glicerol e rendimento a acroleína na desidratação do glicerol da temperatura de reação sobre o zeólito H-FER(24)/67. .	109
<b>Tabela 15.</b> Seletividade aos produtos, conversão de glicerol e rendimento a acroleína na desidratação do glicerol da temperatura de reação sobre o zeólitos efeito da razão molar SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . .	111
<b>Tabela 16.</b> Seletividade aos produtos, conversão de glicerol e rendimento a acroleína na desidratação do glicerol a 300°C sobre os zeólitos H-FER(35)/55, H-FER(35)/66, H-FER(37)/79 e H-FER(62)/25.	113
<b>Tabela 17.</b> Comparação do desempenho catalítico dos catalisadores mais ativos na desidratação do glicerol a acroleína em fase gasosa.	119

## LISTAS DE SÍMBOLOS, ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agencia Nacional do Petróleo
bmp	1-benzil-1-metilpirrolidina
BEA	Código IZA para a topologia do zeólito $\beta$
BJH	Barret, Joyner e Halenda
BET	Brunauer, Emmett e Teller
CG-FID	Cromatografia gasosa com detector com ionização em chamas
CTMA <sup>+</sup>	Cetiltrimetilamônio
EDX	Espectrometria de raios X por Dispersão de Energia
en	Etilenodiamina
EFAL	Extraframework Aluminium
FAU	Código IZA para a topologia do zeólito faujazita
FER	Código IZA para a topologia do zeólito ferrierita
FTIR	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier
GHSV	Velocidade espacial
H <sub>o</sub>	Acidez de Hammett
H-Y	Zeólito Y na forma ácida
ITQ-36	Instituto de Tecnología Química-36
ITQ-6	Instituto de Tecnología Química-6
IZA	International Zeolite Association
MCM-22	Mobil Crystalline Material 22
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MFI	Mobil Five
MOR	Código IZA para a topologia do zeólito mordenita
$\eta$	Rendimento a acroleína
PREFER	Precursor lamelar do zeólito ferrierita
PTFE	Politetrafluoretileno
PTT	Politrimetileno Tereftalato
SDA	Structure Directing Agents
S <sub>acroleína</sub>	Seletividade a acroleína
TCD	Detector de condutividade térmica
TMA <sup>+</sup>	Cátion tetrametilamônio
THF	Tetrahidrofurano
TPD-NH <sub>3</sub>	Dessorção Termoprogramada
ton	Tonelada
US\$	Dolar
USC	Unidade secundária de construção
ZSM-35	Zeolite Soccony Mobil-35
ZSM-5	Zeolite Soccony Mobil-5
$2\theta$	Ângulo de Bragg
W/F	Tempo espacial
$\chi$	Conversão de glicerol

## 1 INTRODUÇÃO

O aumento dos preços dos combustíveis oriundos de fontes fósseis, aliado ao aumento da demanda energética, bem como as preocupações ambientais com mudanças climáticas resultou nas últimas décadas na busca pela sustentabilidade. Desta forma, a procura por formas de energia “limpas”, renováveis, tem ganhado um olhar especial<sup>1</sup>. O Brasil tem sido um dos pioneiros no desenvolvimento de rotas renováveis de energia, desde a década de 1970 com o Pró-Álcool, e continua empenhando esforços neste setor, como no caso dos biocombustíveis de primeira e segunda geração. Apesar da descoberta e exploração das reservas de petróleo do pré-sal, a porcentagem dos biocombustíveis na matriz energética brasileira tem aumentado.

Dentre os biocombustíveis, o Brasil tem investido, principalmente, no bio-etanol e no biodiesel, cuja produção e uso na frota veicular já é uma realidade. Segundo a Agência Nacional do Petróleo (ANP), o teor de biodiesel adicionado ao diesel de petróleo na frota nacional é de 7% em volume desde o mês de novembro de 2014<sup>2</sup>. Ademais, a tendência é que essa porcentagem continue aumentando, uma vez que a Resolução ANP nº 02/2011 permite que composições de 8 a 20% sejam empregadas experimentalmente em frotas cativas ou equipamento industrial específico<sup>3</sup>.

O biodiesel é obtido da transesterificação de óleos vegetais com álcoois (metanol ou etanol) sobre catalisadores básicos. Nesta reação, os triglicerídeos presentes no óleo vegetal sofrem transesterificação, formando três moléculas dos respectivos ésteres metílicos ou etílicos dos ácidos graxos, que constituem o biodiesel propriamente dito, e liberando uma molécula de glicerol<sup>4</sup>. Desta forma, uma

grande quantidade de glicerol impuro é obtida. Sabe-se que para cada 90 m<sup>3</sup> de biodiesel produzido, 10 m<sup>3</sup> de glicerol impuro são formados.

Com a produção ascendente de biodiesel, o glicerol que é gerado como coproduto não tem como ser absorvido pelo mercado tradicional, que é o dos cosméticos e fármacos. Além disso, o preço do glicerol proveniente do biodiesel é bem mais barato (150 US\$/ton) do que o glicerol puro (900 – 1000 US\$/ton). Desta forma há uma necessidade de aproveitamento dessa matéria prima<sup>5</sup>. Ademais, a estimativa é que a produção de biodiesel no Brasil e no mundo aumente nos próximos 10 anos<sup>6</sup>.

Portanto, há uma necessidade de aproveitar o glicerol que é obtido nesta reação e agregar valor ao processo de produção de biodiesel. Como o processo de purificação do glicerol é muito caro, uma alternativa seria o uso de rotas catalíticas de conversão de glicerol a produtos de maior valor agregado.

Várias rotas têm sido estudadas, tais como: reforma, oxidação, desidratação, acetalização, hidrogenólise, esterificação e eterificação catalítica, entre outras. Dentre estas, destaca-se a desidratação do glicerol como uma rota sustentável para a produção de acroleína, que é matéria prima na produção de ácido acrílico, polímeros, tintas, adesivos, fraldas descartáveis, etc.<sup>1,4,5,7</sup>.

A desidratação catalítica do glicerol pode ser realizada sobre catalisadores ácidos. Os melhores resultados em termos de conversão e seletividade a acroleína são obtidos com aqueles catalisadores cuja acidez de Hammett ( $H_o$ )<sup>a</sup> varie no intervalo de  $-8,2 \leq H_o \leq -3$ <sup>8</sup>. Além disso, a reação ocorreria preferencialmente sobre

---

<sup>a</sup> Acidez de Hammet: é um método de medida de acidez criado por Louis Hammett e Alden Deyrup em 1932 e é calculado através do grau de protonação de um indicador, que usualmente é uma base fraca. A função de acidez de Hammett é definida pela equação  $H_o = pK_{BH^+} - \log([BH^+]/[B])$ , em que  $pK_{BH^+}$  é a constante de acidez da base protonada,  $[BH^+]$  é a concentração da base protonada e  $[B]$  é a concentração da base.

sítios ácidos de Brønsted, em relação aos de Lewis. No entanto, zeólitos com sítios ácidos muito fortes ( $H_0 \leq -8,2$ ) produzem menor quantidade de acroleína e sua principal limitação é a rápida desativação por formação de depósitos carbonáceos (coque), bloqueando os sítios ácidos<sup>8</sup>.

Diversas peneiras moleculares têm sido empregadas na desidratação do glicerol e os resultados indicam que a diminuição do tamanho de poro favorece a uma maior seletividade a acroleína, enquanto que o aumento da acidez favorece a formação de coque<sup>8-10</sup>. Apesar de grande parte dos estudos da literatura apontarem o zeólito H-ZSM-5<sup>8,9,11</sup> como o melhor catalisador para esta reação, Kim *et al.*<sup>10</sup> observaram que as melhores seletividades a acroleína foram observadas para o zeólito ferrierita com razão molar  $SiO_2/Al_2O_3 = 55$ .

A estrutura do zeólito ferrierita é formada por canais com anéis de dez membros intersectados perpendicularmente com canais formados por anéis de oito membros<sup>12</sup>. A síntese desse material pode ser realizada com sucesso utilizando diversas aminas ou cátions de amônio como agentes direcionadores de estrutura, empregando como agentes mineralizantes os íons hidróxido ou fluoreto<sup>13</sup>. O uso destes diferentes agentes mineralizantes podem resultar em materiais com mesma estrutura, mas com uma concentração de defeitos diferentes e, conseqüentemente, propriedades ácidas, texturais e hidrofiliçidade diferentes<sup>14</sup>.

Neste trabalho, a síntese do zeólito ferrierita foi investigada utilizando diferentes agentes mineralizantes (meio hidróxido ou meio fluoreto), com diferentes razões molares  $SiO_2/Al_2O_3$ . Os zeólitos obtidos foram avaliados na reação de desidratação catalítica do glicerol a acroleína em fase gasosa e seu desempenho foi correlacionado com as propriedades dos materiais obtidos pelos diferentes meios.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Avaliar os zeólitos ferrierita sintetizados com diferentes agentes mineralizantes ( $\text{OH}^-$  ou  $\text{F}^-$ ), agentes direcionadores de estrutura (etilenodiamina, piridina ou piridina e n-butilamina) e razões  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , na reação de desidratação catalítica do glicerol à acroleína, em fase gasosa.

### 2.2 Objetivos específicos

- a) Sintetizar o zeólito ferrierita utilizando como agentes mineralizantes o meio  $\text{OH}^-$  ou o meio  $\text{F}^-$ .
- b) Sintetizar e caracterizar o zeólito ferrierita obtido com diferentes razões  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .
- c) Investigar a influência do agente mineralizante nas propriedades estruturais, texturais e na atividade catalítica na desidratação do glicerol a acroleína.
- d) Estudar o efeito da razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  na atividade do zeólito ferrierita na desidratação do glicerol a acroleína;
- e) Avaliar o efeito dos seguintes parâmetros sobre a atividade na desidratação do glicerol a acroleína: natureza do gás de arraste (nitrogênio ou ar sintético), temperatura, razão molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{glicerol}$ , tempo espacial (W/F) e o tempo de corrida.



- f) Estabelecer correlações entre a estrutura e propriedades físico-químicas dos catalisadores e seu desempenho na reação.

### 3 REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1. GLICEROL: SÍNTESE E UTILIZAÇÃO

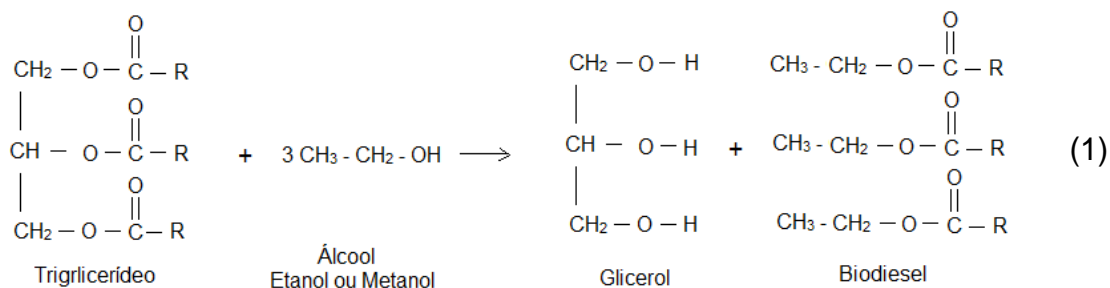
O glicerol é conhecido comercialmente como glicerina, pela IUPAC é conhecido como propano-1,2,3-triol, é também chamado de 1,2,3-propanotriol, bem como 1,2,3-trihidroxiopropano. Este produto foi descoberto pelo químico Sueco Scheele em 1779 quando este aqueceu uma mistura de óxido de chumbo e azeite de oliva obtendo um produto com sabor adocicado que ele deu o nome de “o doce princípio das gorduras”. Em 1811 o nome glicerol foi aplicado a tal produto pelo químico francês Michel Eugene<sup>15</sup>.

O glicerol apresenta formula molecular ( $C_3H_8O_3$ ) e as seguintes propriedades físico - químicas: massa molar de  $92,09 \text{ g.mol}^{-1}$ , ponto de fusão  $17,9^\circ\text{C}$ , ponto de ebulição  $290^\circ\text{C}$ , alta viscosidade ( $1,5 \text{ Pa s}$ ) e alta solubilidade em água e álcool. Estas propriedades resultam das ligações de hidrogênio inter e intra-molécula formadas devido a existência dos três grupos hidroxila<sup>1,15</sup>.

O glicerol tem sido produzido comercialmente desde 1949 a partir do propeno, porém este processo requer muitas etapas. Outra forma de obter glicerol é a partir da saponificação de óleos graxos animais ou vegetais com o auxílio de um catalisador básico<sup>4,5,7</sup>.

Industrialmente, o glicerol pode ser obtido como coproduto da geração de Biodiesel a partir da transesterificação de óleos vegetais na presença de álcoois (metílico ou etílico) e de um catalisador básico (Equação 1)<sup>16-18</sup>.

O glicerol obtido é impuro, contendo principalmente resíduos do catalisador (KOH), dos álcoois (metanol ou etanol), entre outros.

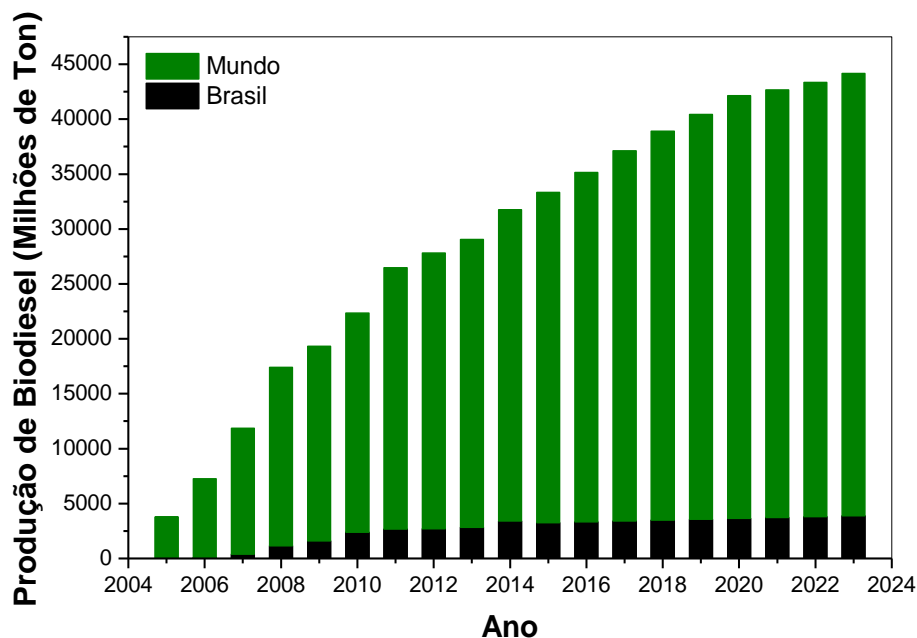


A cada 100% em massa de produtos 10% em massa é de glicerol. Desta forma, há um grande excedente de glicerol proveniente da produção de biodiesel, e com isto, muitas unidades que produziam glicerol a partir da síntese do propeno estão sendo desativadas<sup>1,4,5</sup>. Além disso, a produção de biodiesel brasileira e mundial tem uma estimativa de aumento nos próximos 10 anos (Figura 1) concomitantemente o aumento da produção de glicerol é esperado. Ademais, o preço do glicerol proveniente do biodiesel é bem mais barato (150 US\$/ton) do que o glicerol puro (900 – 1000 US\$/ton).

O glicerol puro é utilizado, principalmente, para a produção de cosméticos, saboaria, fármacos e indústria alimentícia. Com isso, para que o glicerol gerado como coproduto na obtenção de biodiesel seja aproveitado para estes fins seria preciso a realização de processos caros de purificação, como a destilação em altas temperaturas.

A molécula de glicerol tem grande potencial de funcionalização oferecendo muitas oportunidades de conversão a produtos com maior valor agregado. Desta forma, rotas de aproveitamento do glicerol impuro, gerado da transesterificação têm sido estudadas a fim de agregar valor à produção de biodiesel, transformando-o em

produtos com maior valor agregado, como é o caso da acroleína, do ácido acrílico, do 1,2-propanodiol e 1,3-propanodiol entre outros.



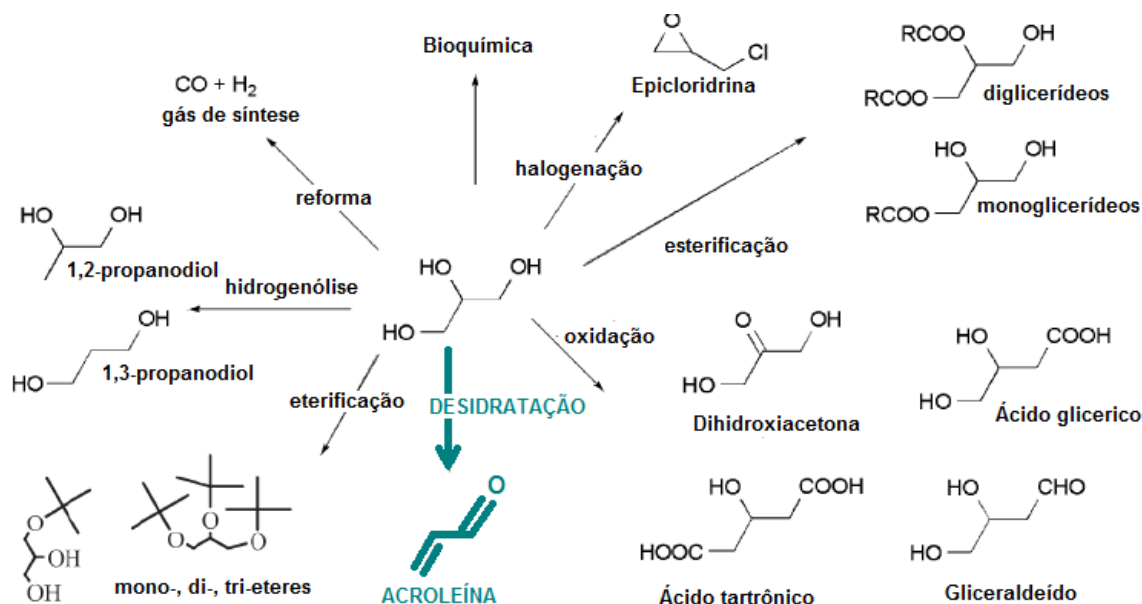
**Figura 1.** Produção de Biodiesel e estimativa no Brasil e no mundo segundo a OECD-FAO<sup>6</sup>.

### 3.2. DESIDRATAÇÃO CATALÍTICA DO GLICEROL

Várias rotas de aproveitamento de glicerol listadas na literatura são apresentadas no esquema da Figura 2, dentre estas se destaca a desidratação catalítica do glicerol a acroleína<sup>8-11</sup>.

O glicerol pode ser convertido em acroleína, água e outros subprodutos quando aquecido por um longo tempo em alta temperatura. Entretanto para que haja um maior controle da reação de desidratação e um maior rendimento a acroleína em temperaturas moderadas, necessita-se da utilização de um catalisador ácido<sup>19</sup>. Os catalisadores mais descritos na literatura são: sílica, alumina, óxidos mistos, óxidos sulfatados ou fosfatados, carvões ativados, heteropoliácidos, zeólitos, etc.<sup>1,5,8,19</sup>. Os

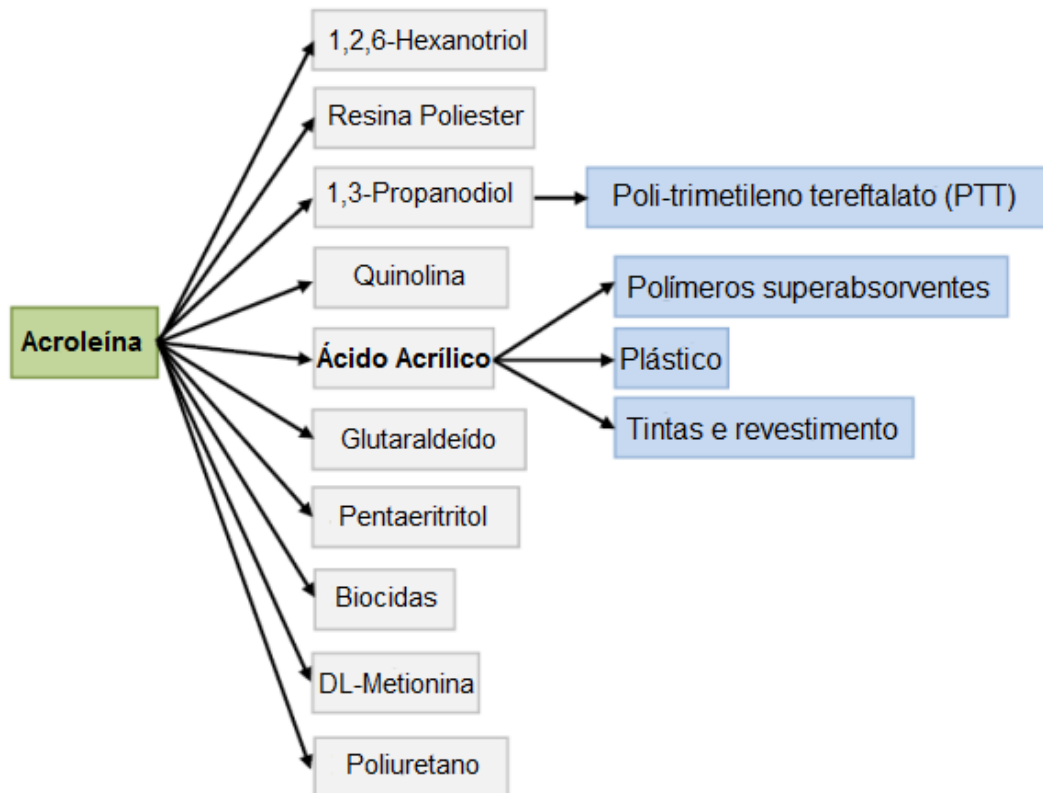
zeólitos apresentam a vantagem da combinação das propriedades ácidas com a alta área superficial específica e de microporos, além da possível modificação das propriedades ácidas com a variação na razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  conforme a aplicação desejada<sup>5</sup>.



**Figura 2.** Possibilidades de aproveitamento do glicerol (adaptada KATRYNIOK *et al*<sup>19</sup>).

A acroleína, também conhecida como 2-propenal ou aldeído acrílico, é obtida como produto majoritário após a dupla desidratação da molécula de glicerol. Além da obtenção de acroleína ser um processo economicamente viável, esta molécula é um intermediário instável que pode ser convertido em derivados que apresentam alto valor agregado como é o caso da síntese do ácido acrílico. Este produto por sua vez é convertido na indústria a poliacrilato de sódio, polímero classificado como superabsorvente, usado na obtenção de produtos higiênicos e fraldas descartáveis. Outra utilização da acroleína é na síntese do aminoácido DL-metionina, que é utilizado para a nutrição animal. O poli-trimetileno tereftalato (PTT) é outro material que tem um alto valor agregado que pode ser produzido a partir de acroleína, sendo

amplamente usando na indústria têxtil como a produção de tapetes. A Figura 3 apresenta os possíveis produtos que podem ser obtidos a partir da acroleína<sup>1</sup>.



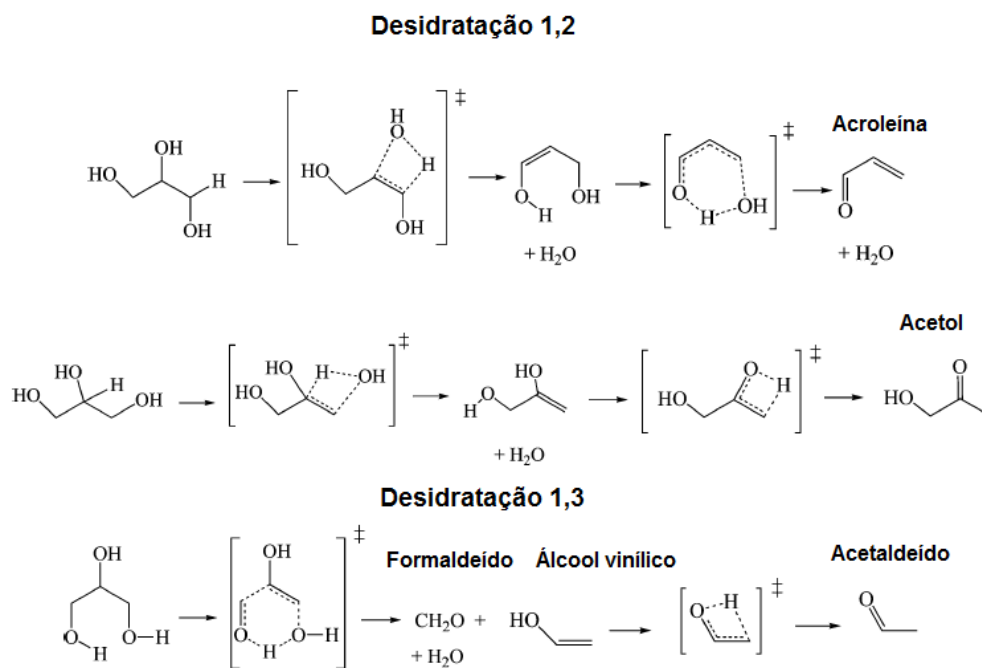
**Figura 3.** Possíveis produtos que podem ser obtidos a partir da acroleína (adaptado<sup>1</sup>)

### 3.2.1 Mecanismos de desidratação

A desidratação do glicerol pode ser conduzida térmica ou cataliticamente, em fase líquida ou gasosa. Diversas propostas mecanísticas são descritas na literatura para cada caso.

Segundo estudos de Hadad *et al.*<sup>20</sup> a molécula de glicerol apresenta 126 possibilidades de conformações e dentre elas aquela de mais baixa energia é a estruturada ciclicamente onde os grupos hidroxilas formam três ligações de hidrogênio internas. A partir desta estrutura Nimlos *et al.*<sup>21</sup> realizaram cálculos computacionais a fim de avaliar o mecanismo da desidratação térmica do glicerol na

forma neutra ou protonada. Na primeira, dois mecanismos de desidratação foram considerados, um quando a molécula interage na posição das hidroxilas 1,2 e a outra na posição 1,3 (Figura 4).



**Figura 4.** Mecanismos de desidratação térmica em fase gasosa propostos por Nimlos *et al.*<sup>21</sup>.

A desidratação nas posições 1,2 pode ocorrer quando o grupo hidroxila central ou o terminal é perdido. Quando ocorre a primeira desidratação pela hidroxila central, o produto 1,3-dihidroxiopropeno é formado e com a segunda desidratação a acroleína é gerada. Por outro lado, o produto 2,3-dihidroxiopropeno é formado pela desidratação da hidroxila terminal, que pode ser desidratado e tautomerizado formando a 3-hidroxiacetona (acetol).

A desidratação 1,3 ocorre entre as hidroxilas terminais e resulta na formação de formaldeído e álcool vinílico que por sua vez ainda pode ser tautomerizado formando acetaldeído.

O segundo mecanismo proposto por Nimlos *et al.*<sup>21</sup> para a desidratação da molécula de glicerol na forma protonada, com um catalisador ácido de Brønsted, em solventes próticos foi realizado a partir de cálculos das energias dos reagentes e estados de transição.

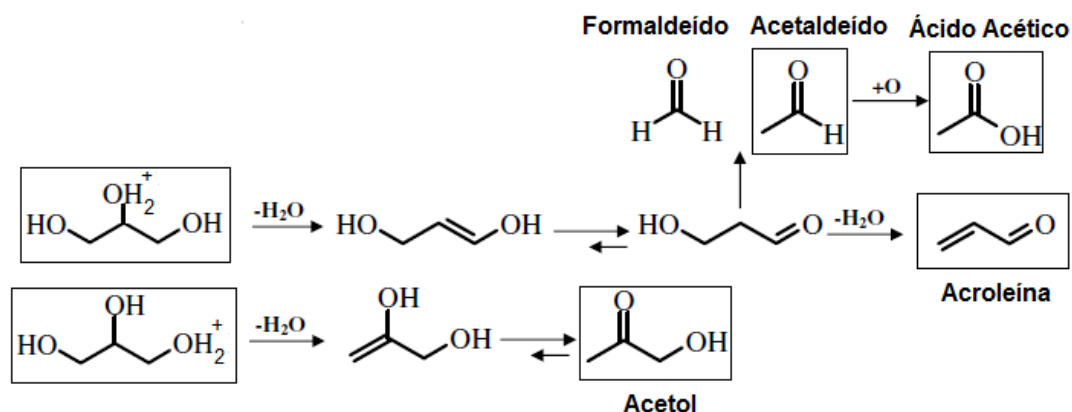
A protonação do glicerol pode ocorrer em qualquer uma das hidroxilas terminal ou na hidroxila central. A afinidade do próton para estas duas posições depende da energia do confórmero resultante, devido as ligações de hidrogênio mais internas.

A protonação pela hidroxila central elimina uma molécula de água e forma o 3-hidroxiopropionaldeído, que devido à instabilidade se desidrata formando acroleína. A protonação da hidroxila terminal do glicerol pela desidratação e desprotonação acompanhada pelo tautomerismo leva a formação da hidroxiacetona (acetol). Acetaldeído e formaldeído podem ser formados pela condensação retro-aldolica do 3-hidroxiopropanal e a oxidação do acetaldeído gera o ácido acético.

Após estes estudos computacionais dos mecanismos de reação, surgiram investigações das prováveis rotas na reação de desidratação catalítica do glicerol em fase gasosa. Tsukuda *et al.*<sup>22</sup> investigaram o mecanismo desta reação sobre heteropoliácidos. (Figura 5).

Segundo estudos de Deleplanque *et al.*<sup>23</sup>, com a utilização de oxigênio no sistema reacional além de aumentar a performance do catalisador devido a queima do coque outros produtos são observados, principalmente, ácidos orgânicos. A oxidação de formaldeído gera ácido fórmico que por sua vez pode ser oxidado a CO e H<sub>2</sub>O, bem como a oxidação da acroleína forma ácido acrílico e a de acetaldeído gera ácido acético. Por outro lado, a formação de ácido propiônico ocorre após a redução do álcool alílico e oxidação de 1-propanol.





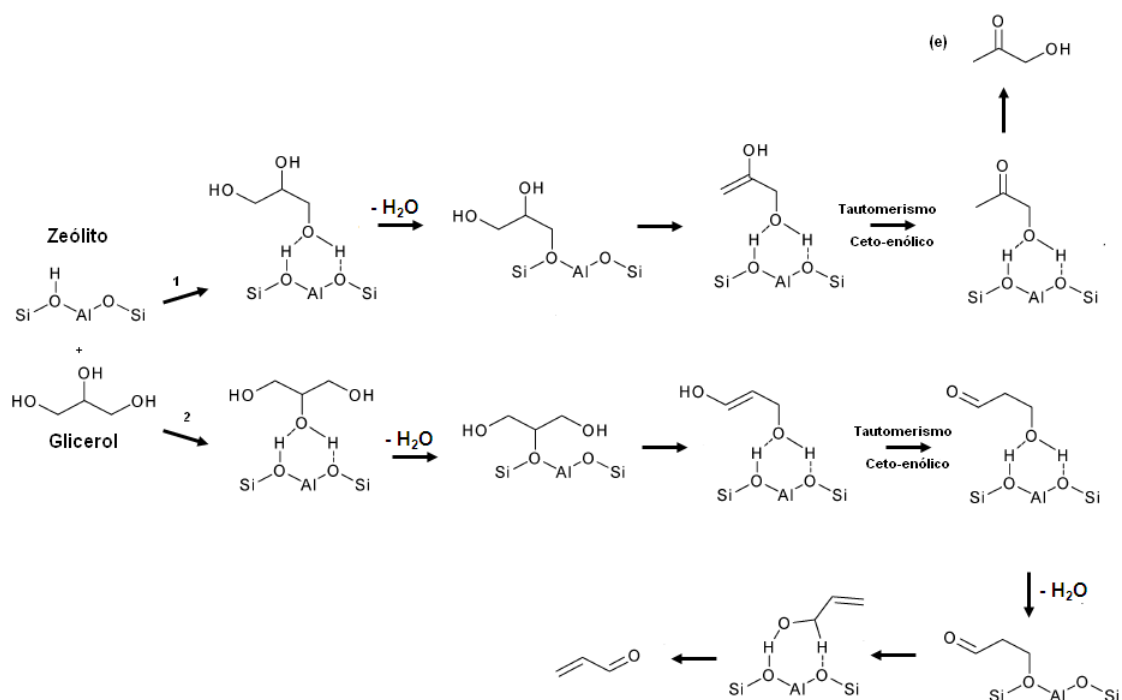
**Figura 5.** Mecanismo de desidratação catalítica de glicerol em fase gasosa sobre heteropoliácidos proposto por Tsukuda *et al*<sup>22</sup> com base no mecanismo computacional de Nimlos *et al*<sup>21</sup> para molécula de glicerol protonada.

Porém estes mecanismos descritos anteriormente não apresentavam a real interação da molécula de glicerol com a superfície do catalisador. Desta forma, Yoda e Ootawa<sup>24</sup> propuseram uma rota de desidratação do glicerol sobre o zeólito H-ZSM-5 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 27$ ) que é conhecido por apresentar altas conversões de glicerol e seletividade a acroleína. A reação foi acompanhada por espectroscopia na região do infravermelho e o mecanismo reacional de desidratação do glicerol em fase gasosa sobre zeólito sugerido é apresentado na Figura 6.

A desidratação do glicerol à acroleína ocorre pela dupla desidratação do glicerol, que pode acontecer em uma das hidroxilas terminais ou na hidroxila do carbono secundário

No caminho reacional 1, quando o grupo OH do carbono terminal do glicerol interage com hidroxilas do zeólito, a primeira desidratação leva à formação de uma espécie alcóxi. Esta espécie desorve e se re-adsorve em outro grupo OH em ponte do zeólito com a hidroxila ligada ao terceiro carbono do glicerol e,

consequentemente, outra espécie alcóxi é formada e por tautomerismo ceto-enólico é formado o acetol, também conhecido como 1-hidroxiacetona.



**Figura 6.** Rota mecânica proposta por Yoda e Ootawa<sup>23</sup> para de desidratação do glicerol sobre zeólito MFI.

O caminho reacional 2, o grupo OH do carbono central do glicerol interage com a hidroxila em ponte do zeólito e, por desidratação forma a espécie alcóxi. Esta espécie desorve e posteriormente re-adsorve a hidroxila do carbono 3, que interage com o grupo OH em ponte do zeólito seguido pelo tautomerismo ceto-enólico e rearranjo estrutural, seguido de uma segunda desidratação e formação da acroleína.

Outros subprodutos, tais como formaldeído, acetaldeído, propionaldeído, álcool alílico, etc., podem se formar por reações em fase gasosa ou catalisadas por sítios ácidos<sup>9</sup>.

### 3.3 CATALISADORES PARA A DESIDRATAÇÃO DO GLICEROL

A primeira patente sobre a utilização de catalisadores ácidos na reação de desidratação do glicerol, em fase gasosa, à acroleína foi depositada pela Schering-Kahlbaum<sup>25</sup> em 1930 na França, utilizando um catalisador de fosfato de lítio suportado obtendo 75% de rendimento a acroleína. Em 1934, Groll e Hearne<sup>26</sup> depositaram a patente sobre desidratação de glicerol em solução aquosa utilizando ácido sulfúrico sendo o produto acroleína recuperado em fase gasosa com rendimento próximo de 50%. Em seguida, a patente sobre a desidratação em fase líquida utilizando ácido fosfórico suportado em argila foi depositada por Hoyt e Manninen<sup>27</sup>. Groll e Hearne também estudaram a reação em fase líquida a temperaturas médias, em torno de 190°C, utilizando ácido sulfúrico e ácido fosfórico suportado em argilas, com rendimentos a acroleína em torno de 73%. Porém, o número de publicações neste estudo reacional só foi retomado no final do século XX com o surgimento do glicerol a partir da produção de biodiesel.

Nos anos de 1994 e 1995 Neher *et al.*<sup>28-29</sup> depositaram patentes pioneiras da Schering-Kahlbaum, a partir da reprodução dos experimentos com fosfato de lítio e compararam com o desempenho de uma série de catalisadores ácidos, variando a acidez de Hammett entre +3 a -8,2. A 300°C, utilizando ácido fosforoso suportado em alumina como catalisador, sugerindo uma seletividade a acroleína de 75% com 100% de conversão de glicerol.

A retomada destes estudos se deu no início dos anos 2000 devido ao interesse na produção de biodiesel como combustível renovável, havendo uma grande geração de glicerol como coproduto. Desde então, a desidratação do glicerol tem um grande destaque devido a formação de acroleína, que agrega valor à produção de biodiesel.

A desidratação de glicerol em fase gasosa é conduzida sobre catalisadores ácidos. A acidez é um parâmetro crucial na desidratação de glicerol pois influencia na performance catalítica e na estabilidade do catalisador.

Dubois *et al.*<sup>30</sup> em 2006, realizaram vários testes com catalisadores zeolíticos, heteropoliácidos (HPAs) e com diferentes tipos de óxidos metálicos. Os catalisadores apresentavam acidez de Hammett entre +2 e -19, sendo os melhores resultados de seletividade em torno de 70% obtidos para valores mais negativos de acidez, enquanto que o zeólito com acidez  $< +2$  a seletividade alcançava 60%<sup>19</sup>.

Em 2007 Chai *et al.*<sup>8</sup> estudaram o catalisador de óxido de nióbio e o efeito comparativo com diferentes catalisadores ácidos. Observaram que o catalisador de óxido de nióbio quando calcinado em baixa temperatura apresentava maior área superficial e melhor desempenho catalítico. Dentre os catalisadores aqueles com acidez de Hammett  $-8,2 \leq H_o \leq -3$  resultavam em alta seletividade à acroleína, devido a maior quantidade de sítios ácidos de Brønsted em relação aos sítios de Lewis, uma vez que o tipo de sítio ácido é de fundamental importância na performance catalítica do catalisador.

O estudo aprofundado sobre a influência do tipo de sítio ácido foi realizado por Alhanash *et al.*<sup>31</sup> que compararam catalisadores contendo maiores densidades de sítios ácidos de Brønsted a base de sal de cézio do ácido fosfotúngstico com aqueles contendo sítios ácidos de Lewis, a partir de óxido misto de estanho-crômio. Observaram que catalisadores contendo sítios ácidos de Lewis necessitam de alta temperatura para serem ativados quando comparados àqueles contendo sítios ácidos de Brønsted, além de favorecer preferencialmente a formação de acetol, em detrimento da acroleína. Estes resultados foram comprovados por Kim *et al.*<sup>9</sup> quando compararam o zeólito H-ZSM-5 com diferentes razões  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Segundo Alhanash *et al*<sup>1</sup> a reação sobre o sítio ácido de Brønsted ocorre com protonação da hidroxila central, seguido da liberação do íon hidrônio, do rearranjo ceto-enólico para produção do 3-hidroxiopropionaldeído, que resulta na formação de acroleína após uma segunda desidratação. O sítio ácido de Brønsted é regenerado através da protonação do íon hidrônio. A reação do glicerol sobre o sítio de Lewis ocorre por um mecanismo centrado na interação do grupo hidroxila terminal sobre os sítios ácidos de Lewis resultando na formação de acetol.

A partir da análise da acidez dos catalisadores, as melhores performances catalíticas na desidratação do glicerol a acroleína em fase gasosa relatadas na literatura são para os seguintes grupos de catalisadores ácidos: óxidos mistos, fosfatos e pirofosfatos, heteropoliácidos e zeólitos<sup>19</sup>.

### **3.3.1. Peneiras moleculares na desidratação do glicerol em fase gasosa**

Dentre os catalisadores indicados na literatura as peneiras moleculares se destacam, principalmente devido a possibilidade de ajuste da acidez, alta área superficial e seletividade de forma. Em zeólitos por exemplo, a acidez pode ser ajustada obtendo materiais com diferentes razões molares  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Além disso, estas propriedades associadas com os sistemas e diâmetros dos poros bem definido, favorece a maiores conversões de glicerol e seletividade a acroleína a depender da estrutura zeolítica utilizada.

O diâmetro de poro dos canais e/ou cavidades zeolíticas, estão relacionadas principalmente às topologias dos diferentes zeólitos. Neste caso, observa-se que diâmetros de poros maiores parecem estar relacionados a maiores conversões de glicerol e diâmetros menores a melhores seletividades ao produto de interesse, que é a acroleína<sup>9</sup>.

A conversão de glicerol e seletividade a acroleína são também afetadas pela presença de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis. A acidez de Brønsted está diretamente relacionado com a seletividade a acroleína, porém esta acidez do zeólito não deve ser excessiva, pois sabe-se que sítios ácidos fortes catalisam reações de craqueamento e acabam resultando na formação de depósitos carbonáceos (coque) sobre os sítios ativos. Porém, este coque pode ser removido por etapas de queima em presença de ar sintético realizadas intercalando ciclos reacionais<sup>32</sup>.

A Tabela 1 lista as publicações contidas na literatura, apresentando as condições utilizadas na reação de desidratação do glicerol a acroleína em fase gasosa sobre peneiras moleculares. Além disso, algumas propriedades dos catalisadores e parâmetros reacionais são apresentadas tais como: a área superficial pelo método BET ( $S_{\text{BET}}$ ), a densidade total de sítios ácidos, a velocidade espacial (GHSV), a temperatura da reação ( $T^{\circ}\text{C}$ ), a razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Estas propriedades e parâmetros são importantes pois estão intrinsecamente relacionados com a conversão de glicerol ( $\chi$ ) e na seletividade a acroleína ( $S_{\text{acroleína}}$ ).

**Tabela 1.** Condições utilizadas na reação de desidratação do glicerol a acroleína em fase gasosa utilizando zeólitos conforme a literatura.

Zeólito	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Sítios Ácidos (mmol.g <sup>-1</sup> )	Razão molar SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Temperatura (°C)	GHSV (h <sup>-1</sup> )	χ <sup>a</sup> (%)	S <sub>acroleína<sup>b</sup></sub> (%)	Referência
H-β	N.I.	N.I.	N.I.	300		100*	57*	30
H-ZSM-5	N.I.	N.I.	N.I.	300		79*	49*	30
SBA-15	N.I.	0,48	∞	315	80	71 (31)	29 (30)	8
H-ZSM-5	N.I.	0,64	N.I.	315	80	80 (23)	36 (52)	8
SAPO-34	N.I.	0,06	N.I.	315	80	55 (32)	32 (48)	8
H-β	N.I.	1,06	N.I.	315	80	95 (60)	34 (43)	8
Na-ZSM-5	449	0,92	23	315	4	10,1 (3,4)	0,6 (1,1)	9
H-ZSM-5	364	0,66	30	315	4	51,9 (28,2)	41,6 (30,9)	9
H-ZSM-5	489	0,32	60	315	4	49,3 (16,5)	55,8 (37,7)	9
H-ZSM-5	462	0,18	150	315	4	75,8 (26,5)	63,8 (43,6)	9
H-ZSM-5	393	0,07	500	315	4	38,6 (13,9)	43,8 (32,0)	9
H-ZSM-5	292	0,01	1000	315	4	8,8 (~0)	5,0 (~0)	9
Nano H-ZSM-5	N.I.	N.I.	130	320	155	100 (100)	45 (60)	11
Nano H-ZSM-5	N.I.	N.I.	32,5	320	465	100 (97)	73 (74)	11
Nano H-ZSM-5	N.I.	N.I.	32,5	320	719	100 (60)	20 (25)	11
Nano H-ZSM-5	N.I.	N.I.	32,5	320	1438	100 (85)	20 (25)	11
H-ZSM-5	N.I.	N.I.	28	320	155	100 (68)	45 (45)	11
H-ZSM-5	N.I.	N.I.	36	320	155	100 (63)	60 (60)	11
H-ZSM-5	N.I.	N.I.	290	320	155	15 (3)	7 (5)	11
Silicalita-1	N.I.	N.I.	∞	320	155	13 (5)	11 (3)	11
H-ferrierite	390	0,70	20	315	4	42,0 (19,8)	40,7 (37,5)	10
H-ferrierite	382	0,45	55	315	4	45,6 (11,6)	59,0 (46,8)	10
H-β	508	0,71	25	315	4	76,4 (28,9)	45,8 (34,1)	10
H-β	598	0,62	27	315	4	74,8 (34,0)	46,7 (39,5)	10
H-β	578	0,50	38	315	4	30,1 (6,0)	33,1 (23,9)	10

Continuação da Tabela 1.

Zeólito	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Sítios Ácidos (mmol.g <sup>-1</sup> )	Razão molar SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Temperatura (°C)	GHSV (h <sup>-1</sup> )	χ <sup>a</sup> (%)	S <sub>acroleína</sub> <sup>b</sup> (%)	Referência
H-β	699	0,08	350	315	4	36,7 (4,6)	38,8 (17,1)	10
H-ZSM-5	572	0,69	23	315	4	36,3 (20,6)	45,8 (41,6)	10
H-Y	631	0,58	5,1	315	4	8,8 (13,2)	29,7 (29,6)	10
H-mordenita	424	0,62	20	315	4	49,5 (23,7)	40,5 (34,1)	10
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	213	0,37	N.I.	315	4	71,3 (53,6)	36,3 (36,8)	10
H-ZSM-11	151,3	0,187	50	320	873	89,7*	53,4*	36
Nano ZSM-5	137,8	0,217	30	320	873	93,4*	52,4*	36
H-ZSM-5	147,2	0,272	31	320	873	71,8*	42,2*	36
H-β	175,7	0,322	26	320	873	69,5*	38,9*	36
H-Y	238,4	0,350	12	320	873	46,6*	35,5*	36
H-MCM-22	525	1,19	36,6	320		99,8 (20,2)	50,1 (21,3)	32
H-MCM-22	464	0,76	47,2	320		45,5 (23,5)	24,8 (9,9)	32
H-MCM-22	282	0,70	78,0	320		51,4 (11,9)	16,0 (5,4)	32
H-β	588	1,08	26	275	0,75	84 (29,3)	70 (45)	38
LCH-β	512	1,00	26	275	0,75	73 (51,05)	87 (65,5)	38
LCL-β	511	0,66	26	275	0,75	83 (20)	32 (20,1)	38
Al/Na-ZSM5/1	N.I.	0,37	N.I.	315		36	63	38
Al/Na-ZSM5/2	N.I.	0,38	N.I.	315		39	62	38
H-ZSM-5	N.I.	0,76	N.I.	315		46	78	38
Al/H-ZSM5/1	N.I.	0,78	N.I.	315		85	64	38
Al/H-ZSM5/2	N.I.	0,62	N.I.	315		87	58	38

N.I. = não informado

a Conversão de glicerol após 2 h de reação. Os valores entre parênteses correspondem à conversão de glicerol após 10 h de reação.

b Seletividade a acroleína após 2 h de reação. Os valores entre parênteses correspondem à seletividade a acroleína após 10 h de reação.

\* Valores obtidos após 3 horas de reação



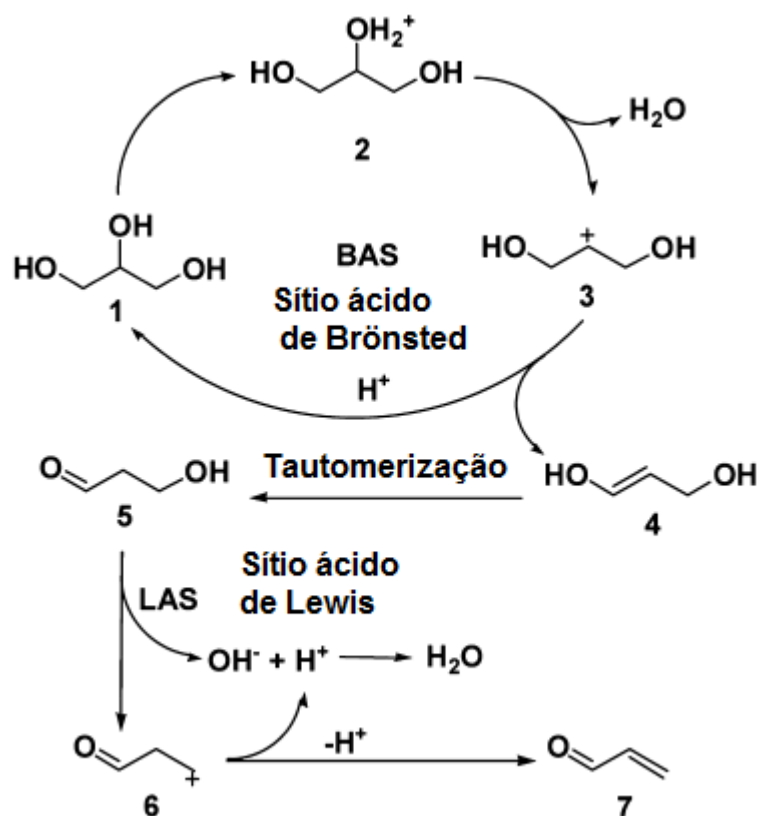
Topologias zeolíticas como H-ZSM-5 e zeólito  $\beta$  (BEA) foram mencionadas nas patentes desde os trabalhos de Dubois *et al.*<sup>30</sup> Outras topologias como MCM-49, MCM-56 e ZSM-11 foram mencionadas por Li *et al.*<sup>33</sup> e Zhuang *et al.*<sup>34</sup>, sugerindo seletividades a acroleína de 70 – 85%.

Em 2007, Okuno *et al.*<sup>35</sup> depositaram a patente do zeólito de topologia ZSM-5 contendo metalosilicatos de gálio e ferro. Boas performances foram obtidas quando se utilizou aluminosilicatos e galosilicatos, porém o catalisador a base de ferrosilicato não apresentou alta seletividade a acroleína devido à alta função redox.

O catalisador H-ZSM-5 é o zeólito mais estudado na literatura na desidratação do glicerol a acroleína em fase gasosa. Kim *et al.*<sup>9</sup>, realizaram estudos sobre o efeito da variação da razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  na conversão de glicerol e seletividade a acroleína para esta topologia zeolítica. Testes foram realizados com o zeólito na forma sódica com razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 23$  e na forma ácida com razões 30, 60, 150, 500 e 1000. Foi observado que a acidez de Brönsted diminui com o aumento da razão molar. Porém, o zeólito com razão molar 150 foi o que apresentou melhores conversões de glicerol e seletividade a acroleína. Apesar de o autor dizer que outros fatores controlam a atividade catalítica tais como a presença de água influenciando na estabilidade e hidrofobicidade, não fica clara tal influência e propriedades texturais não foram citadas nem apresentadas.

Huang *et al.*<sup>36</sup> por sua vez analisaram o efeito cooperativo dos sítios ácidos de Brönsted e Lewis na desidratação do glicerol utilizando a topologia H-ZSM-5 com razões  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  similares de 32 - 34. O cátion alumínio foi inserido nos canais do zeólito tanto na forma sódica quanto na forma ácida. Os termos /1 e /2 significam a quantidade de vezes que foi trocado com alumínio. O alto rendimento a acroleína do

catalisador Al/H-ZSM5/1 foi explicado através do efeito cooperativo dos sítios de Brönsted e Lewis durante a desidratação. Foi proposto um esquema indicando que o grupo hidroxila secundário da molécula de glicerol é protonado pelo sítio de Brönsted ocorrendo a primeira desidratação e formando um carbocátion que é desprotonado formando o dihidroxipropeno que é tautomerizado e convertido em 3-hidroxipropenal. O grupo hidroxila desta molécula reage sobre o sítio de Lewis formando um carbocátion quando ocorre a desprotonação desta espécie instável gerando a acroleína (Figura 7).



**Figura 7.** Esquema da desidratação do glicerol sobre os sítios ácidos de Brönsted e Lewis (adaptado<sup>36</sup>)

Porém, os autores não analisaram esta possível rota por técnicas espectroscópicas dentre outras, apenas propõem o esquema reacional.

Nosso grupo também analisou a influência da razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  nas propriedades ácidas do zeólito MCM-22. Foram realizados testes catalíticos sobre o catalisador MCM-22 nas razões molares  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  30, 50 e 80. As melhores conversões de glicerol e seletividade a acroleína foram observadas para os catalisadores com menores razões molares, mostrando que a desidratação do glicerol a acroleína está diretamente relacionada com a densidade de sítios ácidos e área superficial do zeólito MCM-22. Foi realizada uma comparação deste material com outras topologias considerando condições experimentais similares de temperatura reacional e razão W/F. O MCM-22 apresenta maiores conversões de glicerol e seletividades comparadas aos zeólitos H-ZSM-5 e H-ferrierita, porém superior que H-Y, H- $\beta$  ou H-mordenita<sup>32</sup>.

Gu *et al.*<sup>37</sup> realizaram estudos de diferentes topologias H-ZSM-5, H-ZSM-11, H- $\beta$  (BEA), HY e nano-H-ZSM-5 e avaliaram a influência da estrutura dos canais bem como o tamanho da partícula na performance catalítica do zeólito. Foi observado que a performance catalítica é melhorada quanto menor a complexidade do sistema de canais, menor o diâmetro do poro e menor o tamanho da partícula, uma vez que a seletividade a acroleína e a conversão de glicerol são maiores para o zeólito nano-H-ZSM-5 comparado ao mesmo zeólito na forma bulk. Este último resultado está de acordo com o que foi indicado por Jia *et al.*<sup>11</sup> em que a baixa resistência a difusão pode facilitar o acesso ao sítio ácido pela molécula reagente bem como a rápida saída dos produtos pelos canais. Além disso, foram preparados catalisadores com mesmo tamanho de partícula e variando a acidez. Os resultados mostraram que o aumento da quantidade de sítios de Brønsted favorece a seletividade a acroleína.

Querini *et al.*<sup>38</sup> estudaram a modificação nas propriedades ácidas do zeólito- $\beta$  com a inserção de lantânio. Avaliaram o zeólito na forma ácida H- $\beta$  e dois materiais

trocados ionicamente com lantânio e  $H^+$  denominado de LCH- $\beta$  e o outro trocado apenas com lantânio chamado de LCL- $\beta$  na desidratação do glicerol. O catalisador LCH- $\beta$  apresentou alta conversão e seletividade a acroleína. Este material mesmo com a perda gradativa da conversão por formação de coque resulta em uma alta seletividade a acroleína nas 7 h de reação. Este resultado é explicado devido à maior densidade de sítios ácidos de força moderada no catalisador LCH- $\beta$  do que no H- $\beta$ , uma vez que estes apresentam densidade de sítios totais aproximadamente iguais.

O grupo de Kim *et al.*<sup>10</sup> também estudou a desidratação do glicerol sobre zeólitos comerciais de diferentes topologias (BEA, FAU, MOR, MFI e FER) e razões molares  $SiO_2/Al_2O_3$ . A ordem decrescente de conversão de glicerol para os catalisadores zeolíticos foram: H- $\beta$ (25) > H- $\beta$ (27) > H-mordenita > H-ferrierita(55) > H-ferrierita(20) > H-ZSM-5(23) ~ H- $\beta$ (350) > H- $\beta$ (38) ~ H-Y(5,1). Porém, as melhores seletividades a acroleína foram observadas para o zeólito ferrierita com razão molar  $SiO_2/Al_2O_3 = 55$ . Este resultado não está de acordo com o esperado para o efeito da razão  $SiO_2/Al_2O_3$ , uma vez que este catalisador apresenta densidade de sítios totais menor que o catalisador H-ferrierita com razão molar  $SiO_2/Al_2O_3 = 20$ . Os autores sugeriram que a dessorção da amônia no sítio de força ácida forte ocorre numa maior temperatura para o zeólito com razão molar  $SiO_2/Al_2O_3 = 55$ , isso decorre da menor quantidade de espécies de alumínio fora da estrutura. Desta forma, o zeólito ferrierita com menor razão apresenta uma conversão melhor porem uma menor seletividade a acroleína.

Além disso, estudando a topologia BEA e FER foi observado que a conversão de glicerol e seletividade a acroleína aumentam quando se aumenta a temperatura reacional e o tempo de contato. Três tipos de coque são observados sendo que a

quantidade de coque é maior para o zeólito com maior conversão, H- $\beta$ (25) com coque em torno de 20%, enquanto que o zeólito ferrierita nas duas razões apresenta cerca de 7% de depósitos de carbono.

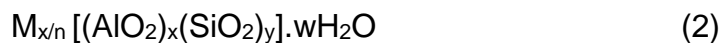
Apesar de apresentar seletividades mais altas, 59% na 2 h de reação e 46,8% na 10 h dentre as topologias, as conversões de glicerol são baixas chegando a 11,6% na última hora de reação. Sendo assim, novos estudos direcionados a maiores conversões ainda são necessários, uma vez que este zeólito se mostra seletivo a acroleína.

Além disso, estudos sobre a influência das propriedades ácidas, tamanho de cristalito e morfologia na atividade catalítica do zeólito ferrierita, obtido em diferentes meios (hidróxido e fluoreto) ainda não são encontrados na literatura.

### 3.4. ZEÓLITOS

Zeólitos são aluminossilicatos com estrutura tridimensional contendo poros e/ou cavidades com dimensões uniformes e abertura de poros com dimensões menores que 2,0 nm. O primeiro zeólito natural descoberto foi a estilbita, encontrado pelo mineralogista sueco Axel Cronstedt que reconheceu e deu nome de zeólito, aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos e alcalinos terrosos<sup>39-42</sup>. A palavra zeólito é derivada das palavras Gregas *zeo* (ferver) e *lithos* (pedra), devido à liberação de água e espumas quando esse material era aquecido. Depois da descoberta, os zeólitos ficaram sendo utilizados somente pela beleza de seus cristais. Porém, com a descoberta de grandes bacias e o estudo das propriedades dos minerais as primeiras sínteses foram incentivadas<sup>43</sup>.

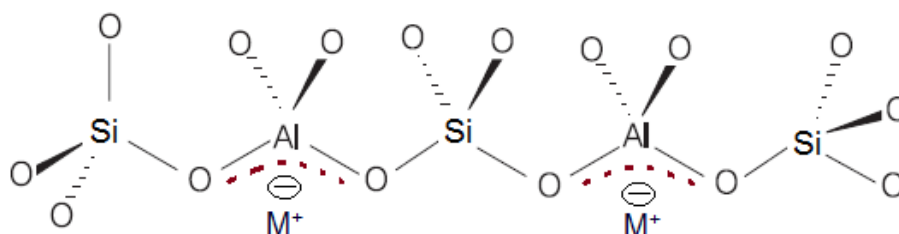
Quimicamente, os zeólitos são representados pela fórmula empírica apresentada na Equação 2 que equivale a cela unitária do zeólito:



Em que M é um cátion inorgânico de valência n, w representa a quantidade de moléculas de água ocluídas nas cavidades e/ou poros do zeólito, x + y é o número de tetraedros por célula unitária.

### 3.5 ESTRUTURAS DOS ZEÓLITOS

A estrutura dos zeólitos é formada pelo encadeamento de tetraedros  $TO_4$  onde T é um átomo de silício ou alumínio ( $Si^{4+}$  ou  $Al^{3+}$ ) coordenado por quatro átomos de oxigênio<sup>39</sup>. Cada tetraedro  $AlO_4^-$  da estrutura carrega uma carga parcial negativa distribuída entre a ligação Si – O – Al, que é balanceada por um cátion de compensação (Figura 8). Esse cátion pode ser uma espécie inorgânica tais como:  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ , orgânico ou a combinação entre orgânico e inorgânico<sup>43</sup>.



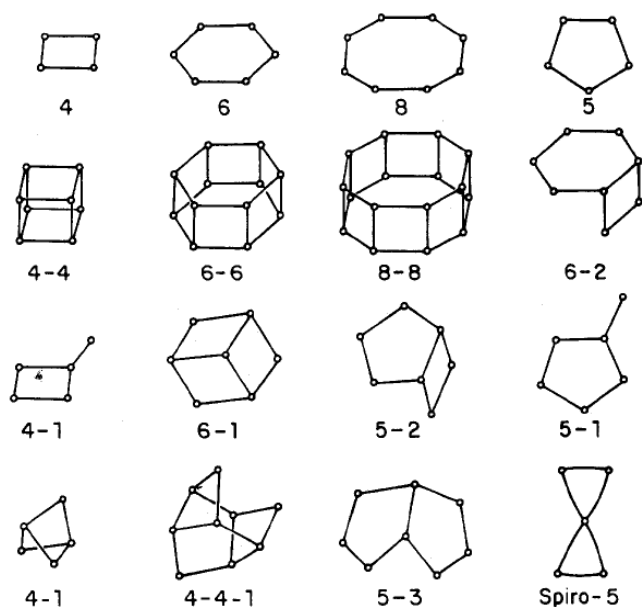
**Figura 8.** Esquema das ligações dos tetraedros da estrutura zeolítica.

Como podem ser observados no esquema da Figura 8 os átomos de Si e Al ficam alternados na rede cristalina devido à estabilidade da estrutura, pois, em caso

de átomos de Al adjacentes o sistema seria menos estável devido às cargas negativas distribuídas em uma mesma região. Desta forma, a quantidade de Al e Si, ou seja, a razão Si/Al, segundo a regra de Löwenstein, deve ser maior ou igual a unidade, podendo chegar ao infinito.

Os tetraedros  $TO_4$  podem se encadear de forma a gerar unidades secundárias de construção (USC, Figura 9) que por sua vez se agrupam em poliedros (cavidades)<sup>39-43</sup>.

Estas unidades foram propostas por Meier e trouxeram uma simplicidade na sistemática da estrutura dos zeólitos. A depender das ligações entre os tetraedros são obtidas diferentes estruturas com diferentes tamanhos de poros, desta forma outra maneira de classificar os zeólitos é com base no número de tetraedros envolvidos no poro, ou seja, o número de oxigênio em cada vértice.

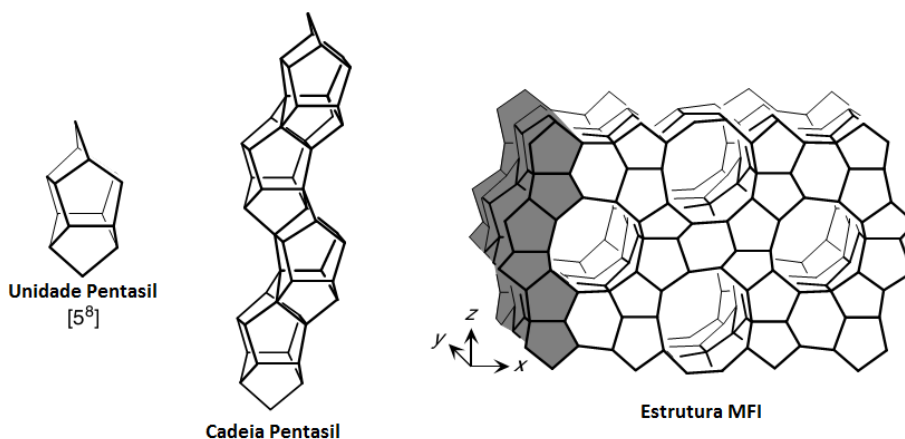


**Figura 9.** Unidades secundárias de construção<sup>39</sup>.

Os zeólitos podem ter anéis de 4, 5, 6, 8, 10, 12 e > 12 membros, sendo os quatro últimos, divididos nas seguintes subclasses: i) poros pequenos com diâmetro entre 0,3 e 0,5 nm, ii) poros médios entre 0,5 e 0,6 nm, iii) poros grandes com

diâmetros 0,6 e 0,9 nm, poros extragrandes com diâmetros  $> 0,9$  nm, respectivamente. Estes poros, por apresentar diâmetros maiores, possibilitam a difusão de algumas moléculas reagentes e impedindo que moléculas maiores cheguem aos sítios permitindo o peneiramento molecular. Além disso, os canais também podem ser formados sendo interligados entre si ou não, podendo ter de 1 a 3 tipos de canais na estrutura<sup>44-45</sup>. Desta forma, cada zeólito é definido pelo sistema de poros e/ou cavidades. Estas características estruturais resultam em: alta área superficial específica devido aos poros e cavidades; uma grande capacidade de adsorção; presença de sítios ativos em maior quantidade na superfície interna; sítios ácidos; seletividade de moléculas e estabilidade química e térmica. Desta forma, os zeólitos são largamente utilizados em processos catalíticos industriais, principalmente, devido ao peneiramento molecular onde a atividade e a seletividade são aumentadas resultantes da distinção de moléculas com base na forma e tamanho das próprias<sup>39-42</sup>.

A Figura 10 apresenta uma das formas de encadeamento das unidades secundárias de construção. A unidade poliédrica pentasil  $[5^8]$  é formada a partir da USC do tipo 5-1 (Figura 10), gerando uma cadeia que por sua vez pode se conectar de diversas formas. Uma das topologias zeolíticas formadas a partir desta unidade é a do zeólito ZSM-5<sup>46</sup>.





**Figura 10.** Unidade, cadeia pentasil e a estrutura MFI. (adaptada)<sup>46</sup>.

A estrutura dos zeólitos é designada pela comissão da “International Zeolite Association” (IZA) que definiu um código com três letras maiúsculas. Por exemplo, o código FER indica a topologia característica do zeólito ferrierita.

Atualmente são encontrados duzentos e vinte e cinco (225) zeólitos na literatura (IZA), sendo sessenta e nove (69) deles naturais e cento e sessenta e seis (156) zeólitos sintéticos, com uma grande perspectiva de obtenção de novas estruturas sintetizadas devido ao grande avanço nos estudos computacionais e novos agentes direcionadores de estrutura (SDA)<sup>47</sup>.

### 3.6 APLICAÇÃO

As principais áreas de aplicação dos zeólitos tanto sintéticos como naturais são: adsorção, troca iônica e a catálise.

Zeólitos têm uma grande aplicação na adsorção, principalmente, na produção e purificação de gases através da separação pelo processo de peneiramento molecular, bem como na ação como agente dessecante na adsorção de vapor d'água.

A utilização desses materiais como trocadores iônicos é realizada especialmente em detergentes em substituição aos fosfatos. Também se utiliza zeólitos em purificação de águas de piscinas haja vista a vantagem devido à seletividade desses materiais. Outra aplicação é a troca iônica de cátions por íons  $\text{NH}_4^+$  que funcionalizam a presença de amônia e fertilizam o solo. Além disso, esses

materiais podem remover cátions como céσιο e estrôncio e outros isótopos radioativos em solução<sup>48</sup>.

A catálise utilizando zeólitos, apesar de não ser a maior aplicação desses materiais, é uma das mais importantes, principalmente, para a indústria. São observadas aplicações na indústria do petróleo, no craqueamento e na reforma de nafta, em diversas reações: desidratação; isomerização; oxidação, entre outros<sup>47</sup>. Para tal, podem-se usar catalisadores zeolíticos na catálise ácida, básica, redox ou bifuncional (ácida e redox).

### 3.4.1 Catálise Ácida

Os zeólitos podem ser utilizados como catalisadores ácidos, principalmente em reações com hidrocarbonetos, devido aos sítios protônicos, ou seja, sítios ácidos de Brønsted. Esta característica é bastante interessante, pois esses materiais apresentam alta acidez de Hammett comparáveis a do ácido sulfúrico concentrado. Além disso, os zeólitos são catalisadores sólidos e, portanto, bastante aplicáveis na catálise heterogênea que resulta em uma melhor separação dos produtos quando comparados com o outro ácido com os produtos na mesma fase<sup>49</sup>. Os centros de Lewis não intervêm nessas reações, mas podem aumentar a força ácida dos sítios protônicos<sup>9</sup>.

Os sítios de troca iônica surgem quando o alumínio é inserido na rede do silicato<sup>39</sup>. Como o íon  $\text{Al}^{3+}$  possui carga menor que o  $\text{Si}^{4+}$ , ocorre um balanço negativo de carga na rede, que precisa ser compensado pela presença de um cátion. Nos zeólitos naturais e/ou sintéticos, esse cátion de compensação é geralmente um cátion alcalino ou um cátion alquilamônio. Os sítios protônicos (sítios ácidos de Brønsted) surgem quando o cátion de compensação é substituído direta

ou indiretamente por íons  $H^+$ . Geralmente, realiza-se uma troca iônica com o íon  $NH_4^+$ , que após liberação da molécula de  $NH_3$  na etapa de calcinação, resulta no zeólito na forma ácida.

A acidez desses materiais pode ser controlada alterando a razão molar  $SiO_2/Al_2O_3$  durante a etapa de síntese ou por modificações pós-síntese (desaluminação)<sup>55</sup>. Através desta modificação se altera o balanço elétrico da rede e, conseqüentemente, a quantidade de cátions presentes e, com isso, a quantidade de sítios ácidos gerados após a troca iônica. A atividade do zeólito em reações catalisadas por ácidos depende da quantidade, da localização do sítio na topologia zeolítica, além da força ácida intrínseca do sítio<sup>42</sup>.

### 3.7 SÍNTESE DE ZEÓLITOS

Vários autores nas décadas de 30 e 40 do século XX iniciaram estudos de síntese hidrotérmica de zeólitos, usando um gel obtido a partir de uma base de aluminossilicato, um cátion de metal alcalino ou alcalino terroso, a baixa pressão e temperatura como foi o caso dos estudos realizados por Milton<sup>43</sup>.

Pouco tempo depois, Barrer e Denny descobriram que a síntese hidrotérmica de zeólito poderia ser realizada utilizando um cátion orgânico como substituto do cátion alcalino ou em conjunto com o mesmo. O uso desses cátions, como é o caso do tetrametilamônio, o primeiro que se utilizou com essa proposta, possibilitou a obtenção de zeólitos com razões  $SiO_2/Al_2O_3$  maiores do que as encontradas em zeólitos naturais, bem como o surgimento de novos zeólitos sem análogos naturais.

Ademais, devido ao grande número desses compostos orgânicos, aumentaram-se as possibilidades de síntese de zeólitos<sup>41</sup>.

A síntese de zeólitos é influenciada por diversos fatores tais como: a composição do gel de síntese; a adição dos reagentes; a agitação da mistura química; o pH do meio; os agentes direcionadores de estrutura utilizados; o tempo e a temperatura de tratamento hidrotérmico<sup>49</sup>.

O zeólito pode ser cristalizado por tratamento hidrotérmico dinâmico (com agitação) ou estático (sem agitação) de um gel de síntese (mistura reacional) em pressões autogeradas. Neste caso, a mistura reacional é mantida em tratamento por um determinado tempo, que pode variar horas ou dias e a temperatura normalmente na faixa de 100 a 200°C<sup>50</sup>. Nestas sínteses, um gel é formado com agitação, quando se adicionam a fonte de sílica, alumínio, o cátion inorgânico e/ou orgânico e um agente mineralizante, fluoreto F<sup>-</sup> ou íon hidróxido OH<sup>-</sup>. Esse gel é envelhecido por um determinado tempo, normalmente à temperatura ambiente, e é cristalizado por tratamento hidrotérmico em uma autoclave de aço inox com copo interno de PTFE.

No meio reacional acontecem muitos processos, entre eles estão a dissolução dos precursores, a nucleação e a cristalização. Para que os cristais sejam formados a partir da mistura reacional necessita-se de um sistema supersaturado, desta forma, a nucleação é determinante na formação dos cristais e do tamanho dos mesmos, uma vez que o crescimento dos cristais é dependente da quantidade de núcleos<sup>51</sup>.

Um dos parâmetros mais estudados na síntese de zeólitos é o agente direcionador de estrutura. Cátions alcalinos e alcalinos terrosos, cátions alquilamônio e aminas cíclicas ou alifáticas, são largamente utilizados como agentes direcionadores de estrutura. No caso dos cátions inorgânicos, um dos mecanismos

de nucleação que propõe a formação da estrutura é a organização de moléculas de água em torno do cátion e não somente compensando a carga parcial negativa do alumínio<sup>52</sup>. As moléculas orgânicas, por sua vez, segundo outro mecanismo de cristalização, são contornadas pelos tetraedros  $TO_4$  ( $T = Si$  ou  $Al$ ), devido às interações com as moléculas orgânicas no período da gelificação ou nucleação, direcionando uma topologia particular<sup>53</sup>. Todos esses estudos sobre mecanismos de formação da estrutura trouxeram um grande avanço nas informações do ponto inicial da síntese. No entanto, o grande número de variáveis, como são os casos da solubilidade dos precursores, a fonte de alumínio, a fonte de sílica e o agente mineralizante, dentre outros, dificulta o esclarecimento sobre esses mecanismos. Uma vez que, qualquer mudança na composição da mistura reacional, nas condições de síntese, quando se utiliza a mesma molécula orgânica como agente direcionador, pode resultar na formação de diferentes zeólitos<sup>54</sup>.

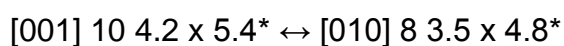
O agente mineralizante é a espécie química que permite a solubilidade do silicato ou do alumínio no gel. Sínteses envolvendo os meios fluoreto ( $F^-$ ) ou hidróxido ( $OH^-$ ) como agentes mineralizantes são bastante utilizadas. Estes agentes são consumidos durante a etapa de dissolução das espécies e são recuperados após a cristalização do zeólito<sup>14</sup>. Nas sínteses utilizando o  $F^-$  como mineralizante, a fonte desse agente é normalmente o ácido fluorídrico ou esse ácido juntamente com o fluoreto de amônio  $NH_4F$ , desta forma, o pH da mistura fica em uma faixa mais baixa 6 – 9, enquanto que, quando se emprega o agente mineralizante  $OH^-$ , o gel apresenta  $pH = 10 - 14$ , portanto mais básico<sup>50</sup>. O pH muito alto favorece a solubilização da sílica, o que pode resultar em uma perda de rendimento. Por outro lado, em pH muito baixo o alumínio pode ser complexado pelo íon fluoreto, sendo assim sua incorporação é dificultada.

## 3.8 ZEÓLITO FERRIERITA

### 3.8.1 Estrutura do zeólito ferrierita

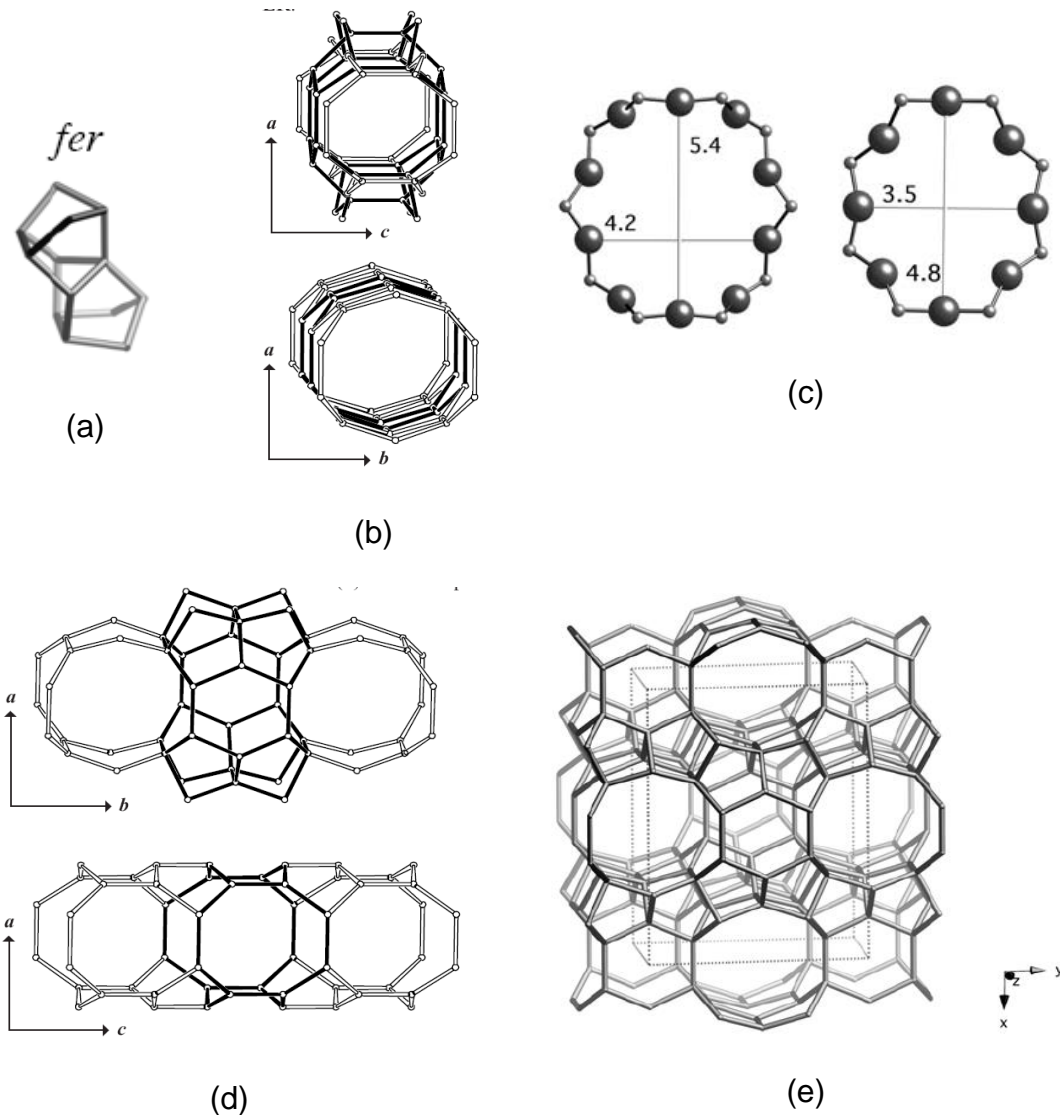
O zeólito ferrierita (FER) tem estrutura composta por anéis de cinco membros (USC do tipo 5-1), onde quatro desses anéis estão ligados para formar unidades poliédricas tridimensionais (Figura 11.a). Essas unidades se interligam formando canais com anéis de dez membros intersectados perpendicularmente a canais com anéis de oito membros como são apresentados na Figura 11.e. A “cavidade” ferrierita é formada na intersecção entre os canais de 8 e 6 membros<sup>12</sup>.

A estrutura do zeólito foi determinada por Vaughan e as dimensões cristalográficas da cela unitária ortorrômbica são  $a = 19,16 \text{ \AA}$ ,  $b = 14,13 \text{ \AA}$  e  $c = 7,49 \text{ \AA}$ <sup>12</sup>. Esta topologia é representada pela IZA<sup>56</sup> da seguinte forma:



indicando que:

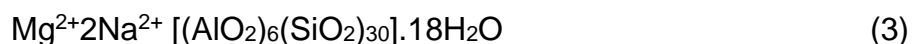
- i) os canais com 10 membros estão orientados na direção cristalográfica [001] e têm diâmetros de 0,42 e 0,54 nm;
- ii) os canais com 8 membros estão orientados na direção cristalográfica [010] com diâmetros de 0,35 e 0,48 nm;
- iii) o asterisco \* indica que esses canais são unidirecionais;
- iv) a seta dupla  $\leftrightarrow$  indica que os canais são perpendiculares entre si.



**Figura 11.** Topologia do zeólito ferrierita (FER), mostrando: (a) as unidades poliédricas formadas por USC do tipo 5-1; (b) as janelas de acesso aos canais e (c) suas dimensões; (d) os canais de 8 e 10 membros; e (e) a cela unitária (Fonte: <http://www.iza-structure.org/databases>)<sup>56</sup>.

Além disso, o zeólito FER tem anéis de 5 e 6 membros porém, estes poros não são acessíveis à difusão de moléculas orgânicas porque são muito pequenos. Porém, estes diâmetros dependem da temperatura a qual o material está submetido, pois quanto mais alta a temperatura, maior é a movimentação dos átomos nos tetraedros. Outro fator que afeta os diâmetros das janelas de acesso é a relação carga/raio do cátion de compensação utilizado<sup>12</sup>.

A fórmula empírica do zeólito ferrierita descrita por Vaughan<sup>12</sup> é apresentada na Equação 3 que equivale a cela unitária do zeólito, indicando uma razão molar de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10$ :



Na forma natural, o zeólito ferrierita é encontrado em pequenos cristais incrustados em rochas vulcânicas ou em extensivos depósitos de rochas sedimentares (Figura 12), principalmente nos Estados Unidos, Canadá, Japão e Europa<sup>42</sup>. Esse zeólito foi identificado, primeiramente, em British Columbia, em 1966, e seu nome homenageia o primeiro descobridor desse mineral raro, W. F. Ferrier. O zeólito ferrierita na forma natural tende a formar cristais em forma de placas ou agulhas, embora quando obtido sinteticamente utilizando o cátion  $\text{TMA}^+$  como agente direcionador de estrutura obtêm-se cristais elipsoidais<sup>57</sup>.



**Figura 12.** Zeólito ferrierita na forma natural<sup>57</sup>.

### 3.8.2 Síntese da ferrierita

A síntese do zeólito ferrierita pode ser realizada empregando cátions inorgânicos como agentes direcionadores de estrutura<sup>58</sup>, na presença de espécies orgânicas<sup>59</sup>, ou ainda pelo efeito cooperativo entre duas ou mais espécies



orgânicas<sup>60</sup>. Várias moléculas orgânicas ou cátions são utilizados, a exemplo do TMA<sup>+</sup>, piridina, piperidina, etilenodiamina, diaminas C<sub>3</sub> e C<sub>4</sub>, pirrolidina, 2,4-pentanediona, cátion N-metilpiridínio, alquilpiperidina, etc. Após a síntese, esse agente pode ser removido através de uma etapa de calcinação.

A síntese padrão segundo a comissão de síntese da IZA para o zeólito FER, que também é chamado de ZSM-35, devido ao mesmo ter sido sintetizado pela Mobil e ser da família pentasil, utiliza o método de Jacobs e Martens, no qual a etilenodiamina é empregada como agente direcionador de estrutura, com tempo de tratamento hidrotérmico de 10 dias na temperatura de 177°C<sup>61</sup>.

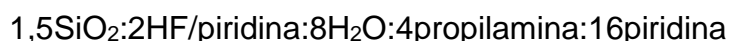
Barrer e colaboradores realizaram a primeira síntese do zeólito ferrierita, na forma Sr-ferrierita, utilizando uma composição do gel de síntese igual a 0,94SrO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:12:3:SiO<sub>2</sub>:5:5H<sub>2</sub>O<sup>62</sup>.

Um dos primeiros estudos da síntese do zeólito FER pura sílica foram realizados por Gies e Gunawardane<sup>63</sup>, na presença de etilenodiamina e ácido bórico como direcionadores da estrutura na ausência de cátions alcalinos ou alcalinos terrosos, discutindo as propriedades e estrutura do cristal FER livre de alumínio.

Fjellvag *et al.*<sup>57</sup> também estudaram as propriedades do zeólito ferrierita sintético e, quando comparado ao zeólito ferrierita na forma natural, o zeólito obtido utilizando os cátions tetrametilamônio TMA<sup>+</sup> e Na<sup>+</sup>, apresenta o pico em baixo ângulo (110), pela difratometria de raios X, com menor intensidade do que esse pico no padrão que foi calculado com base na forma natural. Essa diferença ocorre devido as razões SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> serem diferentes e da substituição dos íons magnésio hidratados, que estão presentes no zeólito natural, pelo íon TMA<sup>+</sup>. Além disso, há diferenças na morfologia dos cristalitos, pois o zeólito sintético apresenta agregados

elipsoidais regulares e o zeólito natural tem cristalitos em forma de placas retangulares.

O zeólito ferrierita, na forma de grandes cristais, foi obtido pelas sínteses realizadas por Kuperman *et al.*<sup>13</sup>, utilizando um solvente não aquoso, no caso, a piridina, e uma pequena quantidade de água como reagente, para obter a seguinte composição do gel de síntese:



O tratamento hidrotérmico foi realizado na temperatura de 180°C por um tempo de 7 dias. Utilizando uma composição da mistura reacional semelhante, mas alterando a ordem de adição dos reagentes. Rakoczy *et al.*<sup>60</sup> também obtiveram grandes cristais de ferrierita. Os géis de síntese tiveram a composição:  $1,5\text{SiO}_2:x\text{HF}:y\text{H}_2\text{O}:4\text{RNH}_2:16\text{piridina}$ , em que  $x = 1,4 - 2,0$ ;  $y = 8,0 - 8,4$  e  $R = \text{nC}_3 - \text{C}_5$ . A utilização dessas aminas como co-direcionadoras de estrutura resultou em materiais com diferentes morfologias, cristalitos em formas de placas retangulares ou placas hexagonais.

Como foi citado anteriormente, Kim *et al.*<sup>58</sup> sintetizaram o zeólito ferrierita na ausência de cátions inorgânicos, utilizando uma composição de gel  $n\text{-R}:\text{Al}_2\text{O}_3:30\text{SiO}_2:370\text{H}_2\text{O}$ , sendo  $n = 10 - 90$  e  $R = \text{etilenodiamina}$  ou  $\text{pirrolidina}$ . Porém, a fase ferrierita pura só foi possível sem que houvesse grandes mudanças nas condições de sínteses, pois poderia haver contaminação com ZSM-5.

A hidrofiliabilidade e estabilidade térmica do zeólito ferrierita utilizando piridina ou piperidina foram estudadas por Oka *et al.*<sup>64</sup>, que concluíram que essas propriedades dependem do agente direcionador de estrutura empregado. A piridina, por exemplo, direciona a formação de cristais de ferrierita com maior estabilidade e hidrofiliabilidade do que a piperidina. Estas propriedades são resultantes da interação

do agente direcionador com a estrutura do zeólito. A interação entre o átomo de silício e o hidrogênio da piperidina é mais forte, resultando em uma menor distância entre esses átomos. Desta forma, a piperidina se comporta como uma molécula que compensa a carga na estrutura do aluminossilicato, gerando um defeito na estrutura. Por outro lado, a molécula de piridina apenas preenche os poros do zeólito resultando em uma melhor formação da estrutura.

O uso de agentes direcionadores de estrutura volumosos a fim de obter zeólitos com grandes poros tem sido empregado, porém o ordenamento dos tetraedros em torno da molécula no momento da nucleação não é energeticamente favorecido dificultando assim a cristalização, o que contribui para a formação de materiais amorfos ou mistura de fases. Por outro lado, a presença de moléculas pequenas ou cátions inorgânicos, favorece a ordenação desses tetraedros. Desta forma, a utilização de moléculas volumosas cooperativamente com cátions inorgânicos ou outras moléculas menores pode direcionar a formação de um zeólito específico. Esse estudo foi realizado pelo grupo de Pérez Pariente e, a obtenção do zeólito ferrierita em meio fluoreto foi favorecida quando eles utilizaram o cátion volumoso 1-benzil-1-metilpirrolidina (bmp) juntamente com o cátion tetrametilamônio (TMA)<sup>65</sup>.

### **3.8.3 Aplicações da ferrierita**

O zeólito ferrierita apresenta acidez de Brønsted ajustáveis e alta estabilidade térmica. Esta estabilidade depende do agente direcionador de estrutura utilizado no método de síntese e da razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  pois, à medida que se diminui a quantidade de Al na estrutura a estabilidade é aumentada. Além disso, o zeólito apresenta diâmetro de pequeno próximo a 0,5 nm, com anéis de 10 membros. Estas

propriedades explica a utilização da ferrierita em processos como a conversão de metanol em olefinas e hidrocarbonetos na gasolina, isomerização de xilenos e para-xilenos, redução de metano e NO em automóveis, etc.

A isomerização de n-buteno em isobutano sobre o zeólito FER tem sido muito utilizada. Em um destes trabalhos, Márquez-Alvarez *et al.*<sup>66</sup> estudaram o controle sobre a densidade de sítios ácidos localizados nos poros com acessibilidade pelos anéis de 10 membros quando se usa combinações específicas de agentes direcionadores de estrutura na síntese. Altas quantidades de grupos silanóis e de sítios ácidos de Lewis são observadas quando se utiliza agentes direcionadores volumosos.

Cañizares *et al.*<sup>67</sup> também investigaram a aplicação do zeólito ferrierita na isomerização do 1-buteno, por outro lado, realizaram modificações do zeólito por desaluminação com  $\text{SiCl}_4$  a fim de obter melhoria na performance catalítica. Este tratamento reduziu o tamanho dos poros e diminuiu a relação dos sítios ácidos Brönsted/Lewis. O aumento da quantidade de  $\text{SiCl}_4$  resultou na diminuição da conversão de 1-buteno e aumentou a seletividade para o isobuteno. Isto pode ser atribuído às limitações espaciais serem mais altas dentro dos poros que restringem reações indesejadas, tais como a dimerização de buteno-1 seguido por craqueamento.

A importância da localização dos sítios ácidos para a reação de isomerização de n-buteno foi estudada por Domokos *et al.*<sup>68</sup>, que chegaram à conclusão de que somente os sítios acessíveis por anéis de dez membros favoreciam a reação, enquanto que os canais de oito membros favorecem a formação de produtos laterais como propenos e pentenos. Estes resultados estão de acordo com a modelagem molecular de alcanos em ferrierita que mostrou que a difusão de hidrocarbonetos

altamente ramificados é um pouco prejudicada nos canais de 10 membros e não devem ocorrer em canais de 8 membros.

Guo *et al.*<sup>69</sup> realizaram estudos sobre a estabilidade, a acidez do zeólito ferrierita obtido com tetrahidrofurano (THF) e a aplicação na isomerização esquelética de olefinas em C<sub>5</sub>. Ademais, realizou-se a caracterização cristalográfica, morfológica, o tamanho do cristal e orientação, a composição e os parâmetros de cela do zeólito alta sílica obtido com THF comparando-o com o zeólito ferrierita obtido com piridina. Observou-se que o material obtido com THF com cristais 3 x 2 µm possui a morfologia e orientação muito próximas do zeólito obtido com piridina. Por outro lado, o zeólito obtido com tetrahidrofurano tem melhor estabilidade, estrutura com poucos defeitos, sistemas de canais mais abertos e mais sítios básicos de Bronsted, resultando em um excelente desempenho na isomerização esquelética de n-C<sub>5</sub> olefinas para iso-olefinas.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 SÍNTESE DO ZEÓLITO FERRIERITA EM MEIO HIDRÓXIDO

#### 4.1.1 Método utilizando etilenodiamina

A síntese do zeólito com razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 15$  foi realizada após adaptações do método IZA. As seguintes modificações foram realizadas: a fonte de sílica utilizada foi a Aerosil 200 (Degussa) quando no método IZA usa-se sílica gel; a temperatura de tratamento hidrotérmico também foi alterada de  $177^\circ\text{C}$  para  $150^\circ\text{C}$ ; o tempo de tratamento hidrotérmico foi aumentado de 10 dias para 18 dias.

A composição do gel de síntese utilizada foi a seguinte  $1,85\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:15,2\text{SiO}_2:592\text{H}_2\text{O}:19,7\text{en}$ . O gel de síntese foi preparado em um béquer de polipropileno, no qual foram adicionados os seguintes reagentes: 64,5 mL de água destilada, 0,41 g de hidróxido de sódio (NaOH, Synth), solubilizou-se e adicionou-se 0,99 g de aluminato de sódio ( $\text{NaAlO}_2$ , Sigma-Aldrich) mantendo o sistema sob agitação. Em seguida, adicionou-se 8,0 mL de etilenodiamina (Vetec), gota a gota. A solução foi mantida em agitação e 5,53 g da sílica Aerosil 200 (Degussa) foi adicionada lentamente. Um gel uniforme foi obtido quando se adicionou toda a fonte de sílica e a mistura permaneceu em agitação por 30 min. Mediu-se o pH do mesmo e o gel obtido foi transferido para uma autoclave de aço inoxidável, com copo interno de teflon® de 150 mL, para tratamento hidrotérmico estático na temperatura de  $150^\circ\text{C}$  por 18 dias. Após o tratamento hidrotérmico, a autoclave foi retirada e resfriada em água corrente, o material foi filtrado e lavado em água deionizada até pH neutro. A solução foi descartada e o sólido levado a uma

estufa para secagem na temperatura de 70°C. A amostra foi triturada e peneirada em uma peneira de 100 mesh.

A síntese do material com razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$  foi realizada seguindo a mesma metodologia descrita anteriormente. No entanto, as quantidades de hidróxido de sódio e de aluminato de sódio foram ajustadas para garantir que a razão molar  $\text{Na}/\text{SiO}_2$  permanecesse constante. As condições de síntese para as amostras preparadas neste item estão sumarizadas na Tabela 2.

## 4.2 SÍNTESE DO ZEÓLITO FERRIERITA EM MEIO FLUORETO

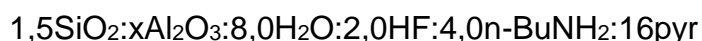
### 4.2.1 Síntese utilizando piridina

A síntese do zeólito ferrierita utilizando piridina em meio fluoreto com razões molares  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10, 15$  e  $30$  foi realizada conforme adaptações no método descrito por Schreyeck *et al.*<sup>59</sup>. A composição de gel empregada foi:  $20\text{HF}:\text{xAl}_2\text{O}_3:10\text{SiO}_2:100\text{H}_2\text{O}:20\text{R}$ , em que  $\text{x} = 1, 0,66$  ou  $0,33$ . Desta forma, em um béquer de polipropileno foram adicionados: 16,66 mL de água destilada, 12,58 mL de ácido fluorídrico 40% (HF, F. Maia) e a massa adequada de nitrato de alumínio nonahidratado ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , Sigma Aldrich) a depender da razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  desejada. A mistura foi deixada em agitação por 5 min e, com o auxílio de uma bureta, 22,47 mL de piridina (Sigma Aldrich) foram adicionados gota a gota. A solução permaneceu em agitação e, em seguida, foi adicionada lentamente 8,34 g de sílica Aerosil 200 (Degussa). Após a adição de toda a sílica, a mistura foi agitada por 30 min até a obtenção de um gel uniforme. Mediu-se o pH do mesmo e o gel obtido foi transferido para uma autoclave de aço com copo de teflon<sup>®</sup>. O tratamento

hidrotérmico estático foi realizado na temperatura de 150°C pelos tempos de 15 a 18 dias. Após o tratamento hidrotérmico, a autoclave foi retirada e resfriada em água corrente, o material foi filtrado e lavado em água deionizada até pH neutro. A solução foi descartada e o sólido levado a uma estufa para secagem a temperatura de 70°C. A amostra foi peneirada a 100 mesh e armazenada. As condições de síntese para as amostras preparadas neste item estão sumarizadas na Tabela 2.

#### 4.2.2 Síntese utilizando piridina e n-butilamina

As amostras preparadas empregando piridina e n-butilamina como agentes direcionadores<sup>60</sup> foram obtidas a partir da seguinte composição de gel:



Em que  $x = 0 - 0,15$  a depender dos valores da razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  desejada ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10, 15, 30$  e  $\infty$ ). Desta forma, em um béquer de polipropileno foram adicionadas 89,95 mL de piridina (Sigma – Aldrich) e 27,51 mL de n-butilamina (Carlo Erba), mantendo a mistura sob agitação e, em seguida, adicionaram-se 6,0 mL do ácido fluorídrico 40% (HF, F. Maia) gota a gota. Após homogeneização, 6,26 g de sílica Aerosil 200 (Degussa) foram adicionadas lentamente sob agitação. Uma massa adequada de nitrato de alumínio nonahidratado ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , Sigma – Aldrich) foi adicionada a depender da razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  desejada. Por fim, 6,38 mL de água destilada foram adicionados e o gel de síntese permaneceu sob agitação por 30 min. O pH do gel de síntese foi medido e o mesmo foi transferido para uma autoclave de aço com copo de teflon e submetido a tratamento na temperatura de 150°C de 15 a 28 dias. As condições de síntese para as amostras preparadas neste item estão sumarizadas na Tabela 2



Tabela 2. Condições de sínteses dos materiais

Amostra	SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	R/SiO <sub>2</sub>	HF/SiO <sub>2</sub>	NaOH/ SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O/ SiO <sub>2</sub>	Δt (dias)	T (°C)	pH <sup>o</sup>	pH <sub>f</sub>	DRX	Agente direcionador (R)	Agente Mineralizante
MBS58	30	1,30	---	0,24	38,95	18	150	13,70	12,60	FER	Etilenodiamina	OH <sup>-</sup>
MBS68	15,2	1,30	---	0,24	38,95	18	150	12,92	12,27	FER	Etilenodiamina	
MBS72	10	2,0	2,0	---	10	15	150	4,68	4,67	FER	Piridina	F <sup>-</sup>
MBS74	10	2	2,0	---	10	18	150	4,75	4,56	FER	Piridina	
MBS80	15	2	2,0	---	10	15	150	4,87	4,83	FER	Piridina	
MBS81	30	2	2,0	---	10	15	150	5,23	4,96	FER	Piridina	
MBS75	---	*10,67/2,67	1,33	---	5,33	28	150	11,12	10,28	FER	Piridina n-butilamina	F <sup>-</sup>
MBS76	---	*10,67/2,67	1,33	---	5,33	18	150	11,12	10,65	FER	Piridina n-butilamina	
MBS83	10	*10,67/2,67	1,33	---	5,33	15	150	9,90	10,33	FER	Piridina n-butilamina	
MBS84	15	*10,67/2,67	1,33	---	5,33	18	150	9,56	10,44	FER	Piridina n-butilamina	
MBS85	30	*10,67/2,67	1,33	---	5,33	17	150	10,53	10,73	FER	Piridina n-butilamina	

\* Razão molar R/SiO<sub>2</sub> quando o agente direcionador de estrutura (R) é a Piridina

Δt tempo de tratamento hidrotérmico estático

T temperatura de tratamento hidrotérmico estático

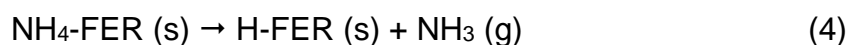
### 4.2.3 Calcinação das amostras

As amostras recém sintetizadas, obtidas em meio hidróxido, foram aquecidas da temperatura ambiente até 550°C numa taxa de 1°C/min, sob vazão de 30 mL/min de N<sub>2</sub>. Nesta temperatura, trocou-se o nitrogênio por ar sintético, também com vazão de 30 mL/min mantendo os materiais nesta condição de temperatura por 6h.

As amostras obtidas em meio fluoreto foram calcinadas a 900°C, com taxa de aquecimento de 2°C/min e vazão de 30 mL/min de ar sintético por 6h.

### 4.2.4. Conversão à forma ácida

As amostras calcinadas foram submetidas a troca iônica com uma solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (Synth), empregando-se 100 mL de solução para cada 1 g de zeólito. Esta suspensão foi mantida sob agitação por 16 h, filtrada, seca e calcinada a 500°C, por 3 h sob vazão de 30 mL/min de nitrogênio. Nestas condições ocorre a decomposição dos íons amônio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), removendo as moléculas de amônia e obtendo-se o zeólito na forma protonada. As etapas são representadas pelas Equações 3 e 4, tendo a finalidade de garantir a presença de sítios ácidos de Brönsted na estrutura do zeólito.



### 4.3 CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS

As amostras recém-sintetizadas, calcinadas e na forma ácida foram caracterizadas pelas seguintes técnicas:

#### 4.3.1 Difratomia de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X dos materiais foram coletados em um aparelho Shimadzu XRD-6000, que opera com uma radiação  $\text{CuK}\alpha$  a 40 kV, 30 mA e monocromador de grafite, na região de  $1,4$  a  $80^\circ 2\theta$  numa velocidade de varredura de  $2^\circ\text{min}^{-1}$ . Utilizaram-se fendas de  $0,5^\circ$  para divergência,  $0,5^\circ$  para espelhamento e  $0,3$  nm para recepção. Os resultados foram comparados com padrões encontrados em banco de dados da IZA<sup>57</sup>. O cálculo de cristalinidade relativa foi realizado tomando a área integrada dos picos dos zeólitos na região de  $2\theta = 21,72 - 27,72$ . A área dos picos de cada zeólito foi relacionada com a do zeólito ferrierita sintetizado com razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = \infty$  e 28 dias como material mais cristalino.

#### 4.3.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier das amostras foram coletados em um espectrometro IRAffinity-1 da Shimadzu, utilizando pastilhas de KBr na faixa de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ , com 20 leituras, resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , coletou-se também os *backgrounds* empregando KBr grau espectroscópico antes das análises.

### **4.3.3 Termogravimetria/Termogravimetria Derivada (TG/DTG)**

As análises térmicas foram realizadas em um equipamento Shimadzu TGA-60H numa faixa de temperatura de 25 a 1000°C com taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup> sob fluxo de nitrogênio de 50 mL.min<sup>-1</sup> para os catalisadores recém-calcinados e sob o fluxo de ar sintético de 50 mL.min<sup>-1</sup> para os catalisadores pós-testes.

### **4.3.4 Análise Elementar (EDX)**

A análise elementar foi realizada por espectrometria de raios X com dispersão de energia, em um equipamento EDX-720 Shimadzu, com fonte de radiação de ródio, operando a 15 kV (Na a Sc) ou 50 kV (Ti a U), e fenda colimadora de 10 mm. As amostras foram analisadas na forma de pó, sob vácuo, em suportes de polipropileno com diâmetro de 5 mm, e com filme de polipropileno de 5 µm de espessura.

### **4.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura**

As análises morfológicas dos materiais foram realizadas através de um microscópio eletrônico de varredura JEOL modelo JSM-6610LV (LAMUME Instituto de Física UFBA) sendo as amostras em alguns casos metalizadas com vapor de ouro por cerca de 5 minutos. Algumas amostras foram analisadas em um microscópio HITACHI, modelo S-3400N que dispensa a etapa de metalização.

### **4.3.6 Dessorção Termoprogramada de NH<sub>3</sub> (TPD-NH<sub>3</sub>)**

Os perfis de dessorção termoprogramada de NH<sub>3</sub> foram obtidos utilizando um equipamento Micromeritics Chemsorb 2720. As amostras foram pré-tratadas a

300°C, por 1 hora sob fluxo de hélio e, em seguida, resfriadas até a temperatura ambiente com o objetivo de remover qualquer espécie fisissorvida na superfície. Após o pré-tratamento, foi feita a etapa de quimissorção de NH<sub>3</sub> 10% em hélio por 1h. Logo depois, o sistema foi purgado com hélio a temperatura ambiente e aquecido a temperatura de 150°C por 1h para que houvesse a retirada da amônia fisissorvida. Por fim, a amostra foi aquecida da temperatura ambiente até 1000°C, numa taxa de 10°C.min<sup>-1</sup> sob fluxo de hélio (25 mL.min<sup>-1</sup>) e a amônia dessorvida foi detectada em um detector de condutividade térmica TCD. A quantificação foi realizada com cinco injeções de 5 µL do padrão de amônia 10% em hélio.

#### **4.3.7 Caracterização textural por fississorção de N<sub>2</sub>**

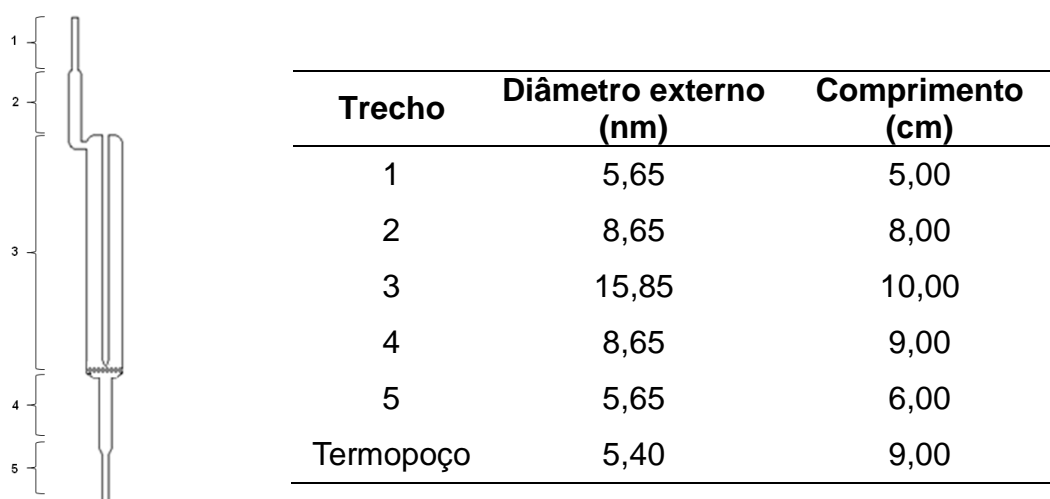
As isotermas de adsorção de nitrogênio dos materiais foram obtidas através do equipamento da Micromeritics ASAP 2020, a -196°C, utilizando os métodos BJH e t-plot para obter o volume e diâmetro de microporos. As amostras foram, inicialmente, submetidas a um pré-tratamento por 3 horas na temperatura de 350°C e sob vácuo (2 µm de mercúrio), com o objetivo de remover espécies fisissorvidas na superfície da amostra.

#### **4.4 AVALIAÇÃO CATALÍTICA**

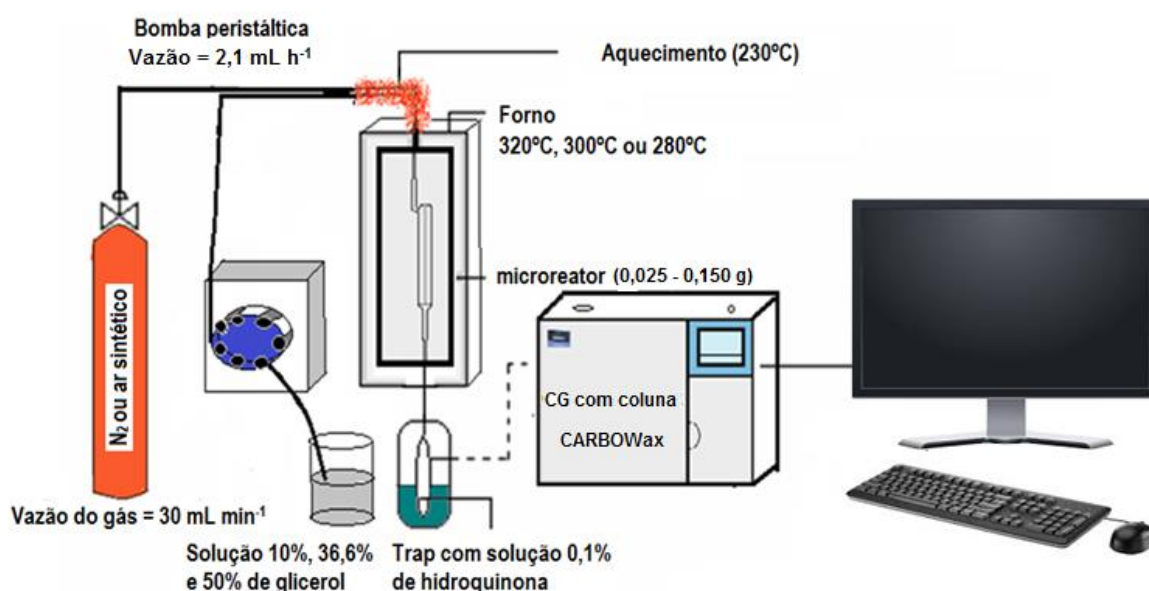
O desempenho catalítico dos catalisadores H-ferrierita foi avaliado em uma unidade de bancada, com um microrreator vertical de leito fixo, contendo a massa de catalisador, disperso em pérolas de vidro, de 0,025 - 0,15 g dependendo da razão W/F e da relação glicerol:agua, sob vazão de nitrogênio ou ar sintético (30 mL min<sup>-1</sup>), razão massa/fluxo variando de W/F = 28,10, 39,68 e 154,68 g s mmol<sup>-1</sup>, à pressão

atmosférica, nas temperaturas de 320°C, 300°C ou 280°C e com vazão de 2,1 mL h<sup>-1</sup> da solução de glicerol a 10%, 36,6% e 50%.

O microrreator apresenta cinco trechos com as medidas de diâmetro externo e comprimento, como é apresentado na Figura 13.



**Figura 13.** Esquema experimental do reator tubular de fluxo contínuo usado nos experimentos de desidratação do glicerol.



**Figura 14.** Esquema do teste catalítico da reação de desidratação do glicerol.

Os efluentes reacionais foram analisados por um cromatógrafo a gás Perkin Elmer Clarus 500, operando com detector de ionização de chama (CG-FID) e Coluna CARBOWax (15 m x 0,54 mm x 1,2 um) (Figura 8), empregando a seguinte programação. O método cromatográfico utilizado foi programado, inicialmente a 50°C durante 1 minutos, seguido por uma rampa de 10°C min<sup>-1</sup> até 80°C e 12°C min<sup>-1</sup> até 220°C, temperatura na qual permaneceu por 1 minutos. O volume injetado de solução foi de 1 µL, no modo *splitless*, utilizando hélio como gás de arraste.

As conversões de glicerol, seletividades e rendimento a acroleína foram determinadas pelas Equações 5, 6 e 7, respectivamente:

$$\chi_{\text{glicerol}}(\%) = \left| \frac{n_{\text{entrada}} - n_{\text{saida}}}{n_{\text{entrada}}} \right| \cdot 100 \quad (5)$$

$$S_{\text{acroleína}}(\%) = \frac{n_{\text{acroleína formado}}}{n_{\text{glicerol consumido}}} \cdot 100 \quad (6)$$

$$\eta_{\text{acroleína}}(\%) = \left| \frac{n_{\text{acroleína, formado}}}{n_{\text{glicerol, entrada}}} \right| \cdot 100 \quad (7)$$

Em que  $\chi$  é a conversão de glicerol,  $n$  a quantidade de matéria,  $S$  a seletividade e  $\eta$  o rendimento a acroleína.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 ANÁLISE ELEMENTAR

A análise elementar dos materiais calcinados e após conversão a forma ácida foi realizada por espectrometria de raios X com dispersão de energia (EDX). Os resultados são apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3.** Análise elementar por EDX dos zeólitos calcinados, obtidos por diferentes métodos de síntese.

Agente mineralizante	Agente direcionador	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nominal	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> experimental	Códigos <sup>a</sup>
Hidróxido (OH <sup>-</sup> )	etilenidiamina	15	12,8	H-FER(13)/37
		30	18,0	H-FER(18)/63
Fluoreto (F <sup>-</sup> )	Piridina	10	34,8	H-FER(35)/55
		10	35,1	H-FER(35)/66
		15	37,0	H-FER(37)/79
		30	62,2	H-FER(62)/25
Fluoreto (F <sup>-</sup> )	Piridina n-butilamina	10	21,6	H-FER(22)/63
		15	24,1	H-FER(24)/67
		30	26,8	H-FER(29)/63
		∞	102	H-FER(102)/99
		∞	106	H-FER(106)/100

<sup>a</sup> Os seguintes códigos foram adotados: H-FER(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/cristalinidade relativa

Observa-se que as razões molares SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para os zeólitos obtidos em meio hidróxido são menores no material sólido do que no gel de síntese, o que sugere que o alumínio é incorporado a rede do zeólito, enquanto que, o silício foi parcialmente solubilizado devido ao meio fortemente básico, maior que 12. Por outro lado, para o meio fluoreto a maioria dos materiais apresenta razão molar SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> experimental maior do que a nominal. Esta variação pode ser explicada pela difícil

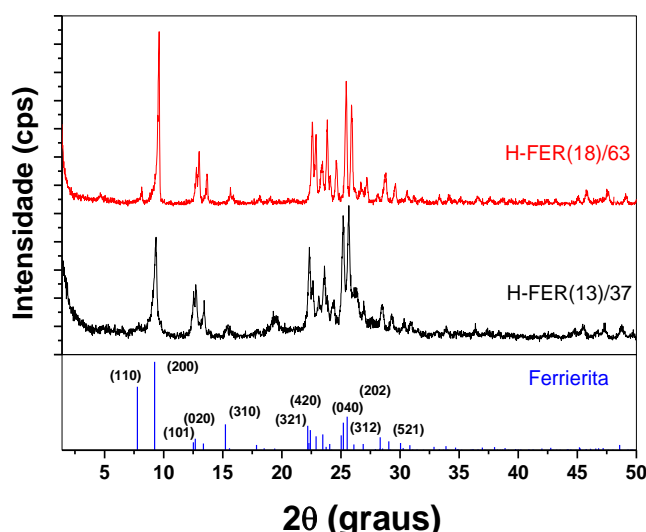


inserção de alumínio na rede, uma vez que em tais condições o ânion complexo  $[AlF_6]^{3-}$  pode ser formado, o qual é muito estável e solúvel em meio aquoso<sup>70</sup>.

## 5.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

### 5.2.1 Zeólito ferrierita sintetizado em meio hidróxido

Os difratogramas de raios X das amostras obtidas nas razões molares experimentais  $SiO_2/Al_2O_3 = 13$  e  $18$ , utilizando etilenodiamina como agente direcionador de estrutura, em meio hidróxido, após 18 dias de tratamento hidrotérmico são apresentados na Figura 15.



**Figura 15.** Difratogramas de raios X do zeólito ferrierita pós-síntese nas razões  $SiO_2/Al_2O_3 = 13$  e  $18$ .

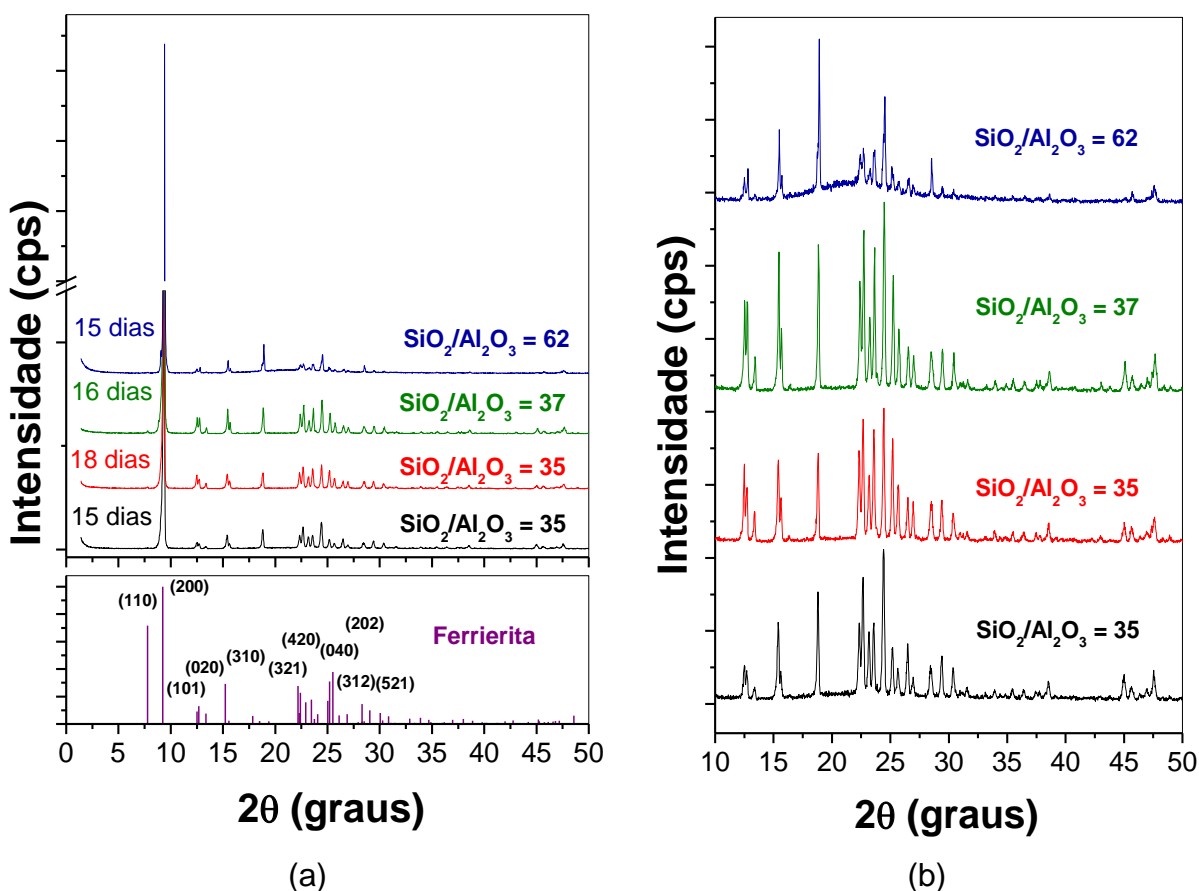
Os materiais obtidos apresentam picos característicos da topologia ferrierita. O zeólito obtido com razão molar  $SiO_2/Al_2O_3 = 18$  apresenta os picos mais intensos e definidos do que o material com razão  $SiO_2/Al_2O_3 = 13$ , no qual percebe-se a presença de um halo-amorfo, que sugere um material pouco cristalino. Como ambos foram obtidos com o tempo de tratamento hidrotérmico de 18 dias, sugere-se que o material  $SiO_2/Al_2O_3 = 18$  tem maior cristalinidade quando obtido nestas condições de

síntese. As cristalinidades relativas para as amostras com razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 13$  e 18 são 37% e 63%, respectivamente.

A ausência do pico em (110), observado em ferrieritas naturais, mais de baixa intensidade ou ausente nas amostras sintéticas, está associado à presença de cátions hidratados em posição de compensação de carga que promovem um rearranjo estrutural, cujo efeito é mais significativo na região de baixo ângulo do difratograma de raios X<sup>57</sup>.

### 5.1.2 Zeólito ferrierita sintetizado em meio fluoreto com piridina

Os difratogramas de raios X dos materiais obtidos em meio fluoreto empregando piridina são apresentados na Figura 16.



**Figura 16.** Difratogramas de raios X do zeólito ferrierita obtido com piridina e diferentes razões  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , (a) na região de 0 a 50° e (b) na região de 10 a 50°.

A partir dos difratogramas de raios X das amostras sintetizadas com piridina observam-se picos referentes à fase ferrierita, independente da razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  empregada. O aumento da razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 35 para 37 resulta no aumento da cristalinidade relativa do material de 55 para 79%. Por outro lado, o aumento da razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  para 62 produz um zeólito ferrierita pouco cristalino (25%). O aumento do tempo de tratamento hidrotérmico do material com razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 35$  para 18 dias, melhora a definição dos picos, principalmente, em  $2\theta = 25,45^\circ$  e  $26^\circ$  que são mais intensos no difratograma padrão. O cálculo da cristalinidade relativa indica um aumento de 55% para 66%.

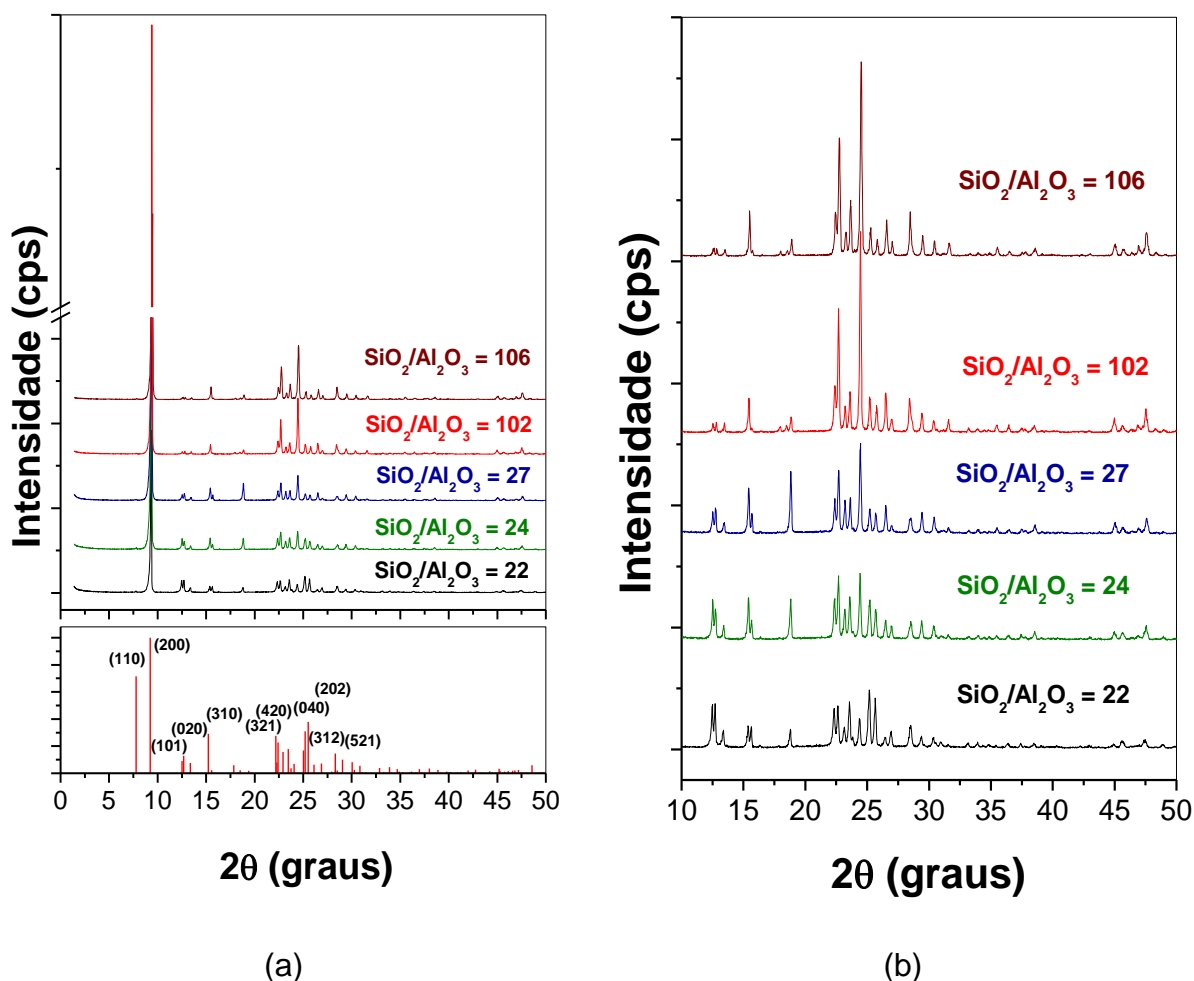
### **5.2.3 Zeólito ferrierita sintetizado em meio $\text{F}^-$ com piridina e n-BuNH<sub>2</sub>**

Os difratogramas de raios X dos materiais obtidos utilizando piridina e n-butilamina como agentes direcionadores de estrutura são apresentados na Figura 17.

Assim como os materiais obtidos em meio fluoreto com piridina, anteriormente apresentados, os materiais obtidos com piridina e n-butilamina apresentam picos característicos da topologia ferrierita como fase pura para todos os valores de razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . A alta intensidade do pico (002) em  $2\theta = 9,5^\circ$  sugere a formação de grandes cristais alongados nesta direção cristalográfica, com morfologia em forma de placas ortorrômbicas<sup>60</sup>. Os zeólitos obtidos em meio fluoreto apresentam picos mais definidos que aqueles obtidos em meio hidróxido. Isto decorre da maior saturação do gel, uma vez que utiliza-se menos água favorecendo a formação de grandes cristais<sup>13</sup>.

Para as amostras com razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 22, 24$  e  $27$ , observam-se cristalinidades relativas na faixa de 62 a 67%. Por outro lado, empregando-se a

mesma metodologia de síntese, a amostra com razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 102$  apresenta cristalinidade relativa de 99% após 18 dias de cristalização. O aumento do tempo de tratamento hidrotérmico para 28 dias resulta numa amostra tomada como padrão 100% de cristalinidade e razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 106$ .



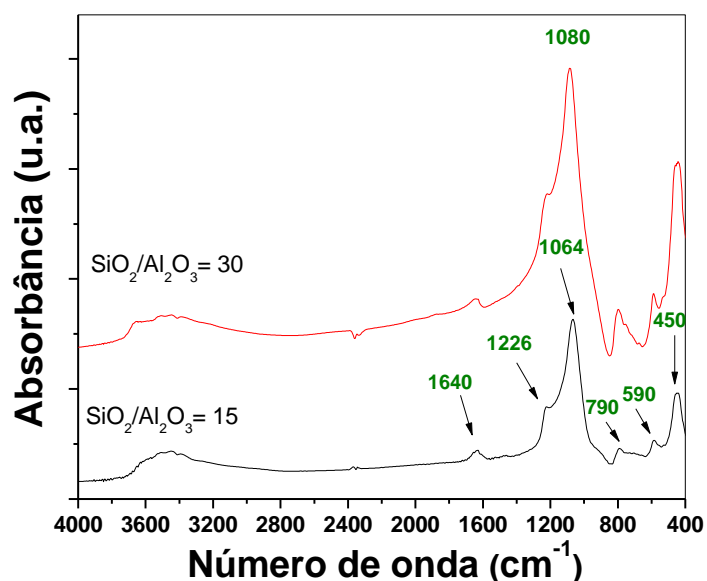
**Figura 17.** Difratogramas de raios X do zeólito ferrierita obtido usando piridina e n-butilamina nas razões  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 22, 24$  e  $27$ , obtidos com tempos de tratamentos hidrotérmicos de 15 a 18 dias, comparados a amostras obtidas com razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 102$  e  $106$ : (a) na região de 0 a  $50^\circ$  e (b) na região de 10 a  $50^\circ$ .

Observa-se que o aumento da razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  resulta no aumento do pico em  $2\theta = 24,52^\circ$ , que é acompanhado pela redução do grupo espacial ortorrômbico  $\text{Immm}$  para o grupo espacial  $\text{Pnm}$ . Contudo, a descrição da estrutura da ferrierita no grupo espacial  $\text{Inm}$ , implicaria na existência de ângulos T–O–T de  $180^\circ$ , que são improváveis de existir em estruturas zeolíticas<sup>57</sup>.

### 5.3 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

#### 5.3.1 Zeólito ferrierita sintetizado em meio hidróxido

Os espectros coletados na região do infravermelho das amostras obtidas com etilenodiamina nas razões  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 13$  e 18 são apresentados na Figura 18.



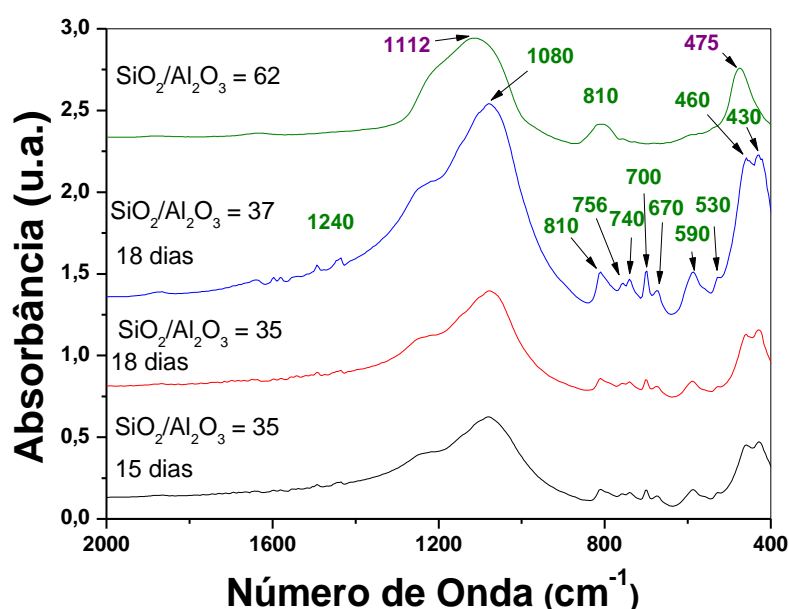
**Figura 18.** Espectroscopia na região do infravermelho do zeólito ferrierita obtido com etilenodiamina nas razões  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 13$  e 18.

A partir dos espectros dos materiais podem ser observadas bandas características dos estiramentos e deformações de ligações do zeólito ferrierita. As bandas em aproximadamente  $3650\text{ cm}^{-1}$  e  $1640\text{ cm}^{-1}$  são relativas ao estiramento OH de moléculas de água adsorvidas. A banda em aproximadamente  $1220\text{ cm}^{-1}$  refere-se ao estiramento assimétrico do encadeamento dos tetraedros  $\text{TO}_4$  (T = Si ou Al). A banda em  $1064\text{ cm}^{-1}$ , com alta intensidade, resulta da vibração assimétrica da ligação T – O intratetraedros. O deslocamento dessa banda para valores maiores na amostra com razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 18$  resulta da diminuição do teor de alumínio na rede, uma vez que a força da ligação Si–O é maior<sup>71,72</sup>. Em  $790\text{ cm}^{-1}$ , observa-se uma banda de baixa intensidade, relativa ao estiramento simétrico dos

encadeamentos dos tetraedros. A banda em  $590\text{ cm}^{-1}$  confirma a presença de anéis duplos de 5 membros e, por fim, a banda em  $450\text{ cm}^{-1}$  com intensidade média resulta da deformação angular do tetraedro  $\text{TO}_4$ <sup>71-72</sup>.

### 5.3.2 Zeólito ferrierita sintetizado em meio fluoreto

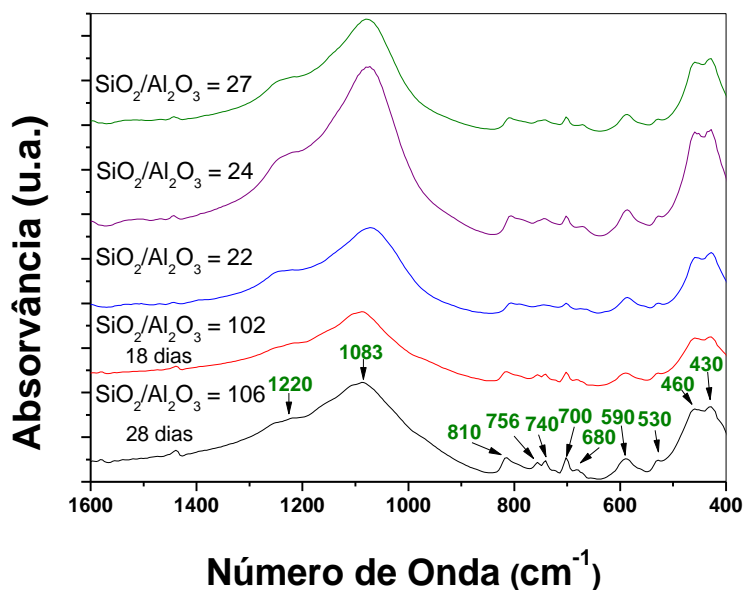
A espectroscopia na região do infravermelho para os materiais obtidos com o agente direcionador piridina com razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 35, 37$  e  $62$  são apresentadas na Figura 19.



**Figura 19.** Espectroscopia na região do infravermelho do zeólito ferrierita obtido usando piridina como agente direcionador com razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 35, 37$  e  $62$ .

O material sintetizado com razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 62$  apresenta espectro parecido aos zeólitos obtidos em meio hidróxido, no entanto é preciso considerar que este é um material de baixa cristalinidade. Por outro lado, para os materiais obtidos em meio fluoreto observa-se o desdobramento das bandas referentes a estrutura zeolítica, na região de  $1400$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ , e um conjunto de bandas fracas entre  $1700 - 1400\text{ cm}^{-1}$ , devido as vibrações do anel da piridina<sup>66,67</sup>. A origem deste

desdobramento na região do gap da sílica ainda não foi esclarecida. Sabe-se, no entanto, que os materiais obtidos em meio fluoreto apresentam menor densidade de defeitos silanol, e que amostras do zeólito ferrierita pura sílica também apresentam as mesmas bandas, como pode ser visto na Figura 20 para as amostras preparadas em meio fluoreto com piridina e n-butilamina como agentes co-direcionadores de estrutura.



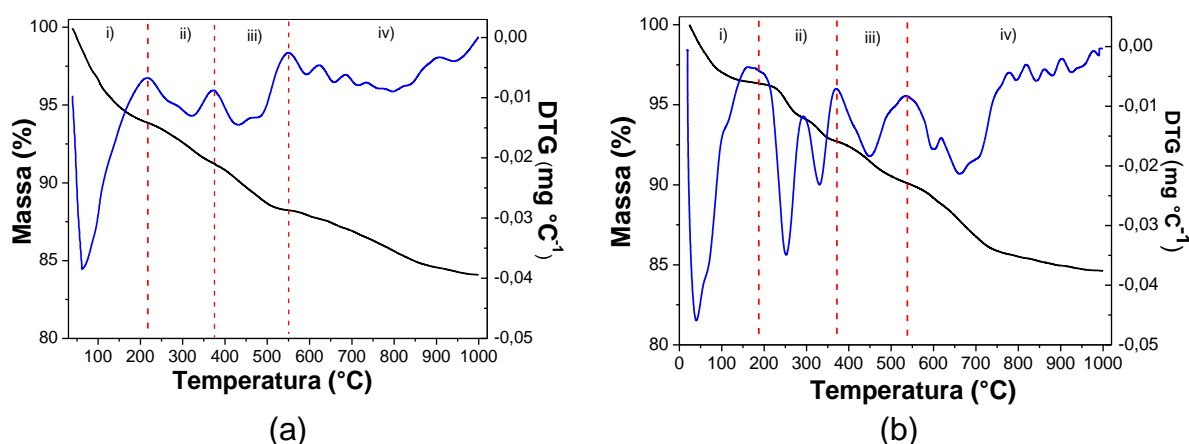
**Figura 20.** Espectroscopia na região do infravermelho do zeólito ferrierita obtido usando piridina e n-butilamina como agentes direcionadores com razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 22, 24, 27, 102$  e  $106$

A banda em aproximadamente  $1500 \text{ cm}^{-1}$  é referente à deformação angular da ligação N-H dos agentes direcionadores de estrutura, a banda em  $530 \text{ cm}^{-1}$  resulta da deformação angular referente a presença da molécula de piridina.

## 5.4 TERMOGRAVIMETRIA TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (TG/DTG)

### 5.4.1 Zeólito ferrierita sintetizado em meio hidróxido

As análises termogravimétricas das amostras recém-sintetizadas com razões  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 13$  e  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 18$  obtidos com etilenodiamina são apresentadas na Figura 21.



**Figura 21** Termogravimetria do zeólito ferrierita obtido com etilenodiamina nas razões  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 13$  (a) e 18 (b). Condições:  $\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$ , vazão de  $\text{N}_2 = 50 \text{ mL min}^{-1}$  e massa de amostra  $\approx 10 \text{ mg}$ .

**Tabela 4.** Distribuição de perda de massa relativa do zeólito FER obtido com etilenodiamina nas razões  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 13$  e 18.

Amostra	Perda de Massa (%)				Total
	i) $< 220^\circ\text{C}$	ii) $200 - 370^\circ\text{C}$	iii) $370 - 550^\circ\text{C}$	iv) $550^\circ\text{C}$	
FER (13)	6,01	2,60	3,00	4,15	15,76
FER (18)	3,59	3,66	2,61	5,46	17,32

A partir da análise termogravimétrica do zeólito ferrierita com razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 13$  e 18 apresentada na Figura 21 e da distribuição de perdas da Tabela 4 pode-se observar perdas nas seguintes faixas de temperatura: i)  $< 220^\circ\text{C}$  atribuída a perda de água e agente direcionador na superfície externa; ii)  $220 - 370^\circ\text{C}$  referentes a remoção do agente direcionador dentro dos poros acessados por anéis de 10



membros; iii) 370 – 550°C referentes a remoção do agente direcionador na superfície interna do zeólito dentro dos poros ou cavidade acessadas pelos anéis de 8 membros, o evento com perda na região iv) acima de 550°C corresponde a remoção de produtos da decomposição do agente direcionador e da desidroxilação dos grupos silanóis da estrutura do zeólito<sup>66,70</sup>.

Como observado na Tabela 3 a perda de massa total para o zeólito ferrierita com razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 18$  é maior que para a razão 13, quando se esperava que este último material tivesse maior perda devido a maior quantidade de direcionador orgânico na forma catiônica compensando cargas da estrutura. Isto pode ser explicado devido a maior presença de direcionador ocluída nos poros do zeólito ferrierita obtido com razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 18$ , uma vez que este material apresenta uma cristalinidade relativa maior.

#### **5.4.2 Zeólito ferrierita sintetizado em meio fluoreto com piridina**

A Figura 22 apresenta as análises termogravimétrica dos materiais obtidos com razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 35, 37$  e 62 das amostras sintetizadas em meio fluoreto, empregando piridina como agente direcionador de estrutura.

Com base nos eventos apresentados na Figura 22 e nas distribuições da Tabela 5, pode-se observar pequenas perdas referentes a quatro regiões: (i) perda de moléculas de água e agente direcionador presentes na superfície externa do zeólito; (ii) queima do agente direcionador de estrutura piridina presentes nos poros na superfície interna do zeólito; (iii) perdas referentes ao direcionador na forma protonada que compensa a carga do zeólito; e (iv) acima da temperatura de 770°C referentes à descarboxilação dos silanóis presentes na estrutura e resíduos carbonáceos provenientes da decomposição térmica do agente direcionador<sup>73,74</sup>.

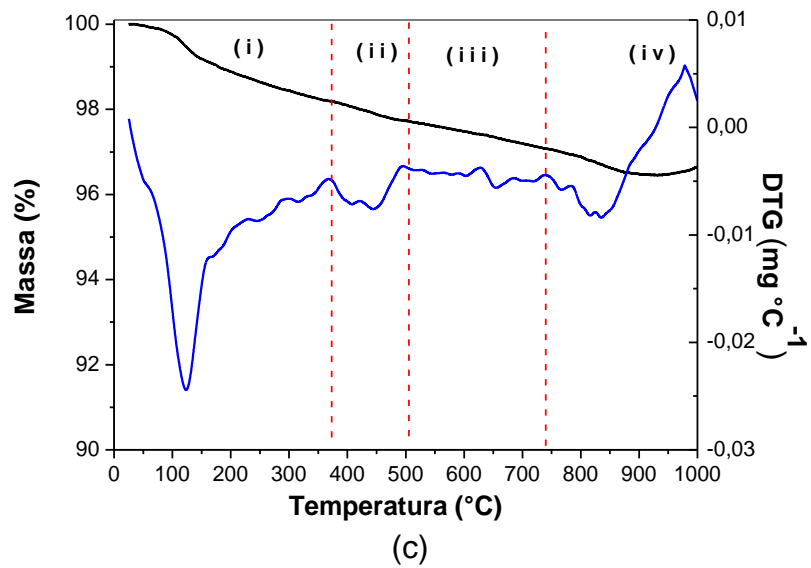
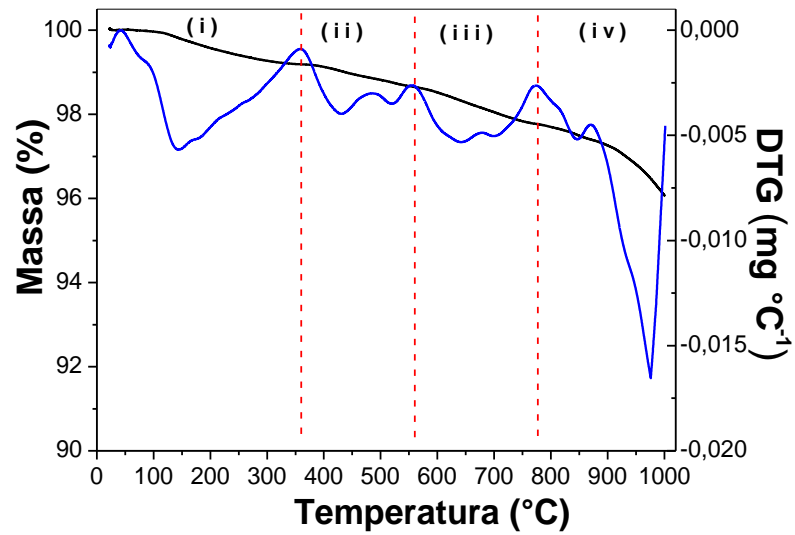
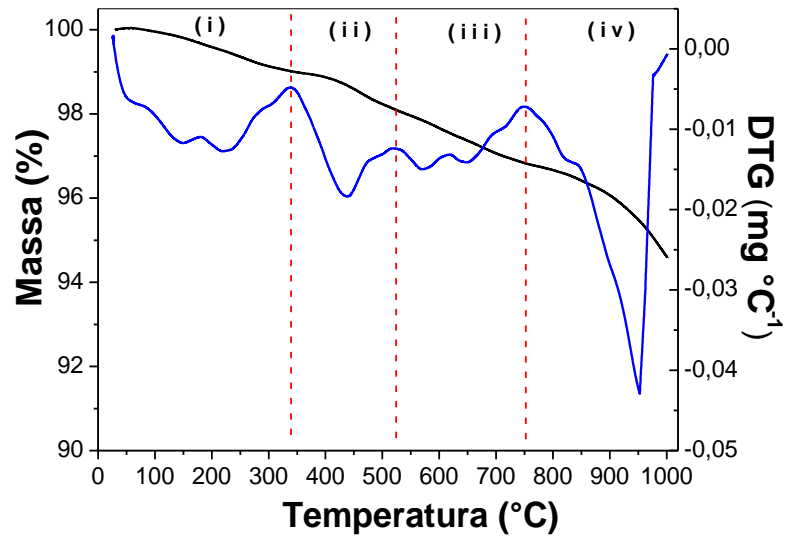


Figura 22. Termogravimetria do zeólito ferrierita obtido usando piridina nas razões  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10$  (a), 15 (b) e 30 (c).

Como pode ser observado na Tabela 5, a medida que a razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  aumenta de 35 para 37, observa-se uma diminuição da percentagem de perda devido a presença de água fisisorvida e agente direcionador presente na superfície externa do material. Por outro lado, quando se aumenta a razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  para 62 esta perda é maior devido a maior superfície externa e menor cristalinidade relativa. As perdas nas regiões i e ii resultantes da presença de direcionador orgânico nos poros diminuem com o aumento da razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , uma vez que quanto menor a densidade de alumínio na rede zeolítica, menor a quantidade de íons piridínio necessários para compensar a carga.

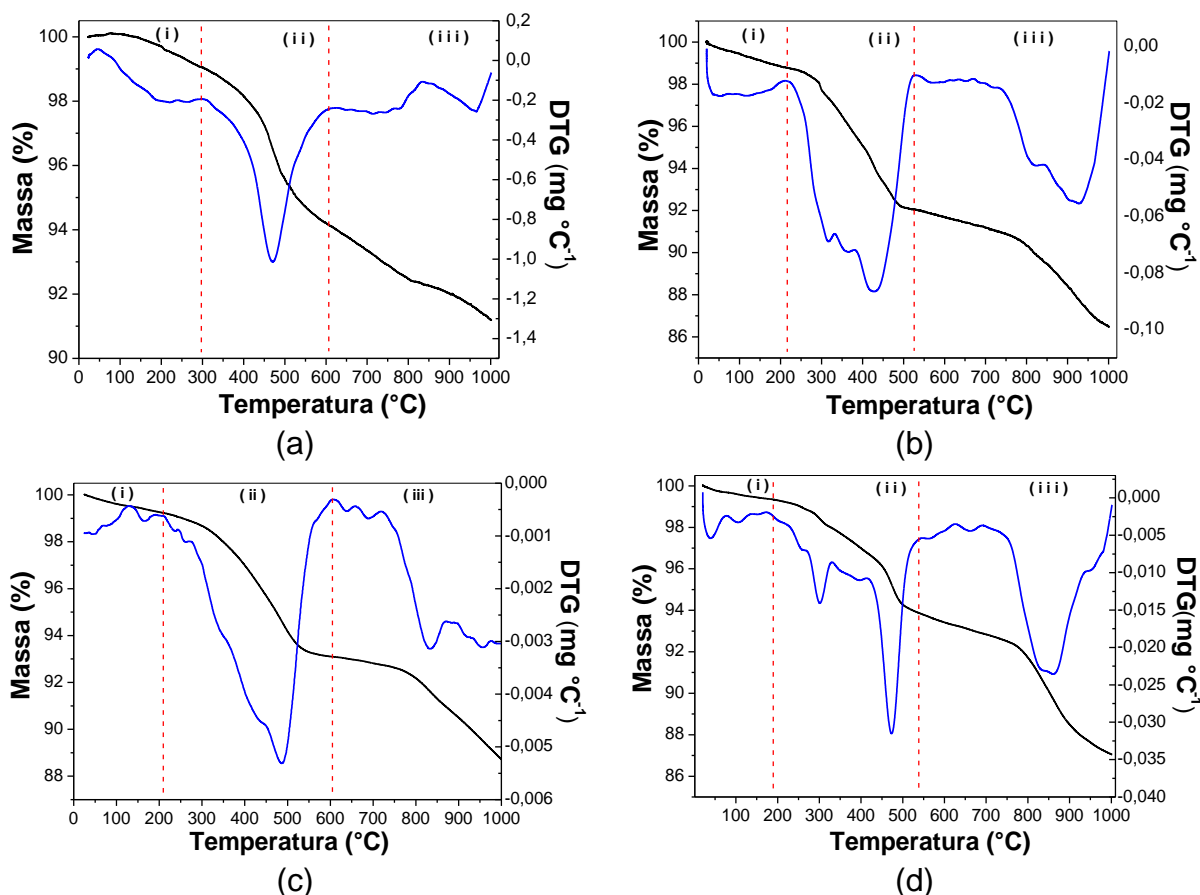
**Tabela 5.** Distribuição de perda de massa relativa do zeólito FER obtido com piridina nas razões  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 35,37$  e 62.

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Perda de Massa (%)				Total
	i) 20 - 360°C	ii) 360 - 550°C	iii) 550 - 770°C	iv) >770°C	
35	0,99	0,92	1,27	2,25	5,43
37	0,82	0,54	0,88	1,71	3,95
62	1,83	0,46	0,62	0,46	3,37

A perda na região iii também diminui com o aumento da razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , sugerindo que a desidroxilação e o teor de resíduos carbonáceos é tanto maior, quanto maior a densidade de alumínio na rede.

#### 5.4.3 Zeólito ferrierita sintetizado em meio $\text{F}^-$ com piridina e $n\text{-BuNH}_2$

As análises termogravimétricas dos materiais obtidos com piridina e  $n$ -butilamina são apresentadas na Figura 23.



**Figura 23** Termogravimetria do zeólito ferrierita obtido usando piridina e n-butilamina com razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 102$  (a), 22 (b), 24 (c) e 27 (d).

Observam-se para as amostras, três regiões de perdas de massa: (i) na faixa  $<250^\circ\text{C}$  referente à presença de água na superfície externa e nos poros do zeólito. (ii) na faixa de 215 a  $600^\circ\text{C}$ , perda de massa resultante da queima de piridina e n-butilamina nos poros do material; e na região (iii) perdas de massa na faixa de temperatura acima de  $600^\circ\text{C}$  referentes à degradação de fragmentos dos agentes direcionadores e da descarboxilação dos silanóis da estrutura do zeólito.

As perdas de massa em cada uma das três regiões foram quantificadas e os resultados são apresentados na Tabela 6.

A medida que se aumenta a razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 22 para 24 e sucessivamente para 27, observa-se uma diminuição na quantidade de água fisisorvida devido à menor hidrofiliabilidade da rede zeolítica à medida que a

quantidade de alumínio diminui. Provavelmente, a amostra com razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 102$ , apresenta uma maior percentagem de perda devido a sua maior cristalinidade relativa.

**Tabela 6.** Distribuição de perda de massa relativa do zeólito FER obtido com piridina e n-butilamina nas razões  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 22, 24, 27, \text{ e } 102$ .

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Perda de Massa (%)			Total
	i) 25 – 215°C	ii) 215 – 600°C	iii) >600°C	
22	1,22	6,73	5,55	13,50
24	0,73	6,17	4,32	11,22
27	0,68	5,45	6,81	12,94
102	0,96	4,89	2,97	8,82

As perdas de massa na região ii, diminui com o aumento da razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , resultante da menor quantidade de agente direcionador como cátion compensador de carga. As perdas de massa na região iii estão intimamente relacionadas à força dos sítios ácidos, que será discutida posteriormente com base nos resultados de dessorção termoprogramada de amônia (item 5.6)

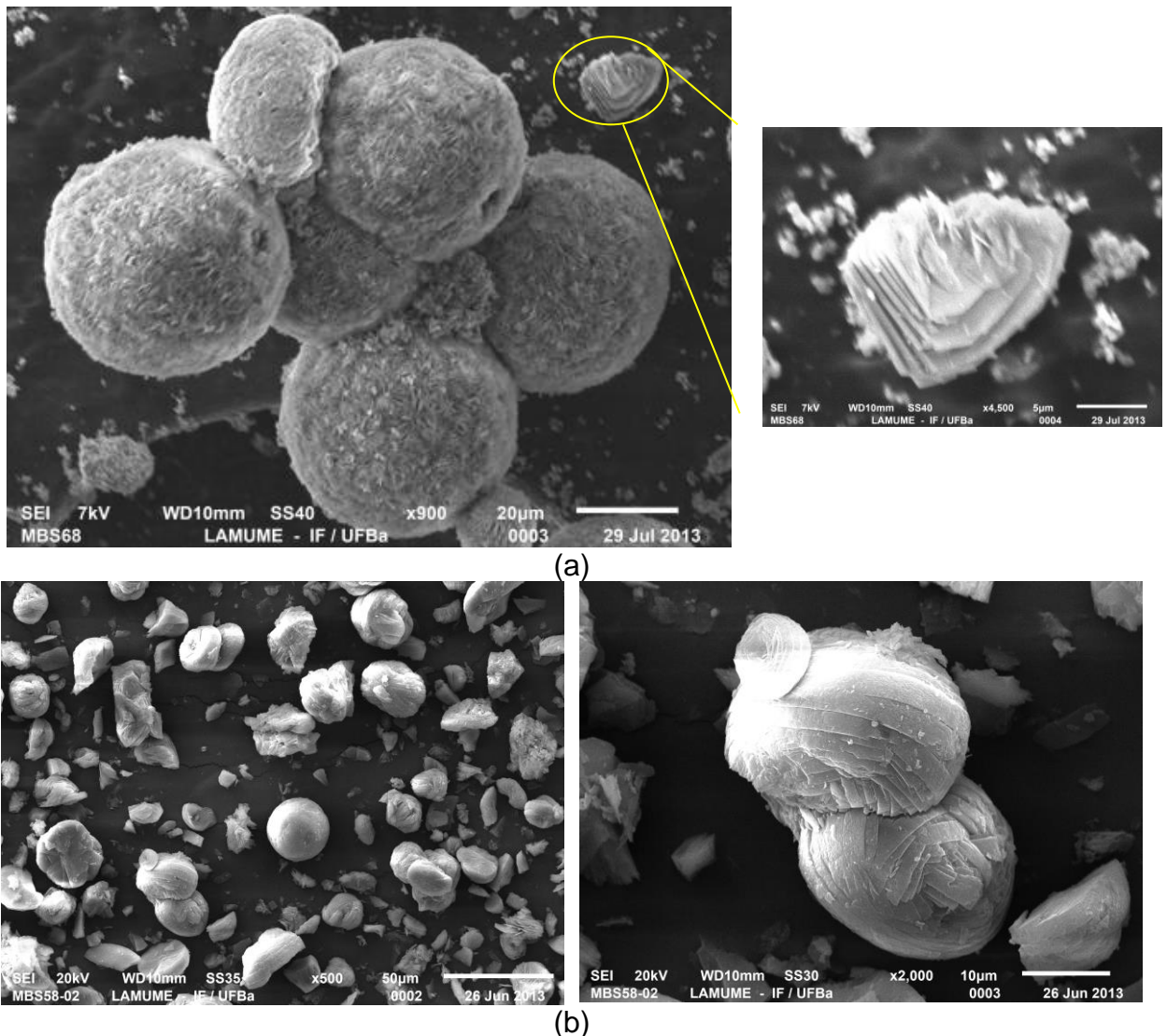
## 5.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

### 5.5.1 Zeólito ferrierita sintetizado em meio hidróxido

A morfologia do zeólito ferrierita obtido no meio hidróxido com etilenodiamina, foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e as imagens são apresentadas nas Figuras 24.

Os zeólitos ferrierita obtidos com etilenodiamina e razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 13$  e 18 Figura 24(a) e (b), respectivamente, são formados por aglomerados de

crystalitos em forma de placas enroladas, que estão empacotadas uma sobre a outras, formando partículas aproximadamente esféricas<sup>73,74</sup>. Observa-se também que os cristalitos do material obtido com razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 13$  formam esferas regulares, com diâmetros médios de aproximadamente  $45 \mu\text{m}$ , formada por placas pequenas e com superfície irregular, onde se podem ver pequenas frestas (rachaduras).



**Figura 24.** Microscopia eletrônica de varredura do zeólito ferrierita obtido com etilenodiamina com razões  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 13$  e aumentos de 900x e 4500x (a) e  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 18$  com 500x e 2000x (b).

No material com razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ , as placas aparentam estar mais empacotadas, sendo a superfície dos aglomerados mais lisas. As diferenças de

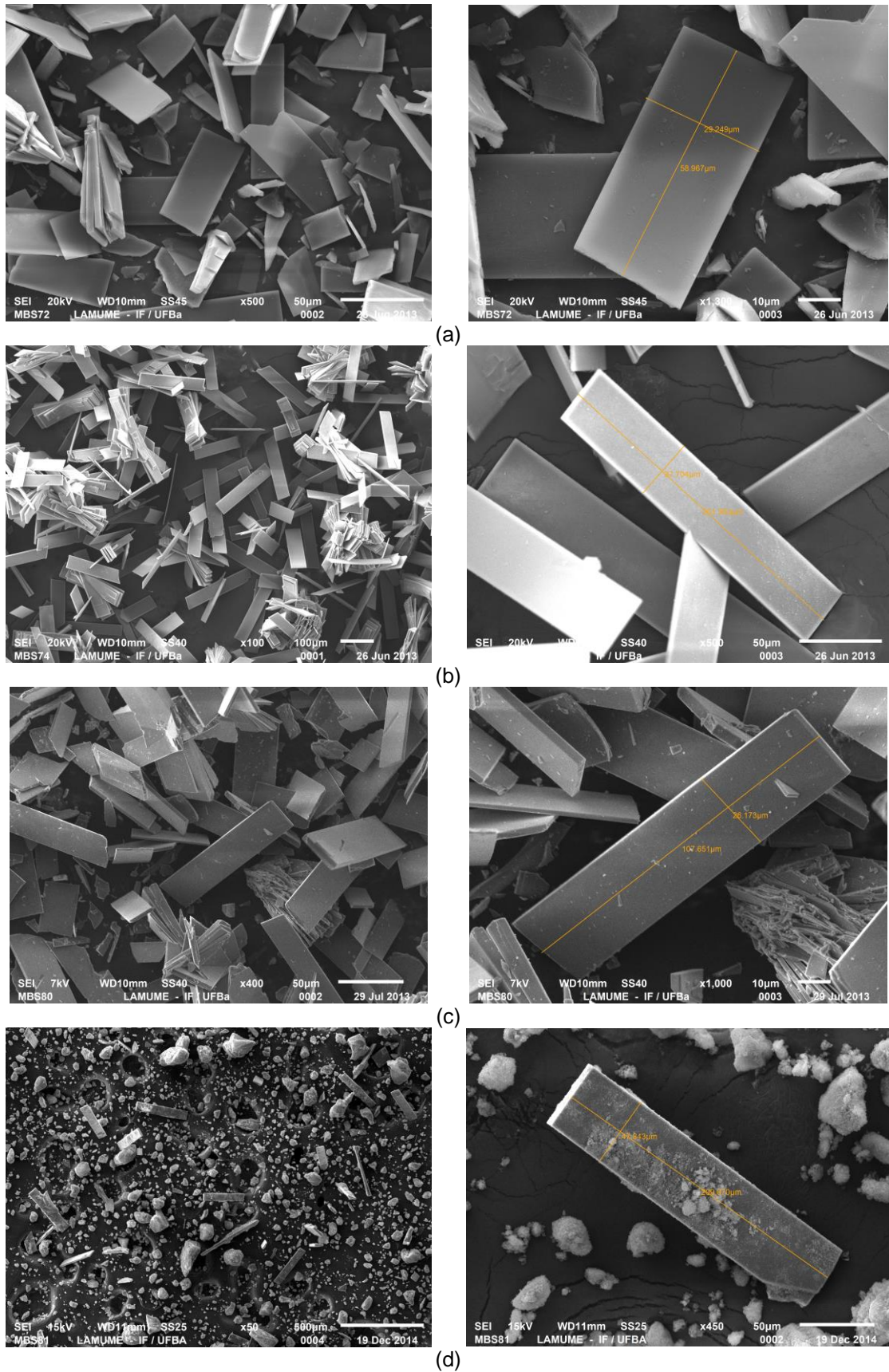
morfologia dos materiais ocorrem devido ao efeito do grau de hidratação, uma vez que, com a diminuição do teor de alumínio na rede do zeólito, há uma diminuição nas cargas parciais negativas geradas e um aumento na densidade dos grupos silanóis, favorecendo a maior compactação do material com razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  maior. Nesta amostra, os agregados elipsoidais são polidispersos, isto é, com tamanhos variados e diâmetros médios entre 17 e 20  $\mu\text{m}$ .

### **5.5.2 Zeólito ferrierita sintetizado em meio fluoreto com piridina**

A microscopia eletrônica de varredura para os materiais obtidos com piridina como agente direcionador é apresentada na Figura 25. Observa-se que todas as amostras apresentam morfologias semelhantes, com cristalitos em formas de placas ortorrômbicas alongadas e, em alguns casos, as placas se agregam umas sobre as outras<sup>60</sup>. Quando se analisa o zeólito ferrierita obtido com razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 35$  em diferentes tempos de tratamento hidrotérmico (Figura 25.a e b) se observa um aumento no comprimento das placas ao longo da direção cristalográfica [001]<sup>60,76</sup>. Os cristalitos da amostra preparada com 15 dias de tratamento hidrotérmico apresentam tamanho de 29,3 x 59,0  $\mu\text{m}$ , enquanto que a amostra preparada após 18 dias possui placas de 37,7 x 201,6  $\mu\text{m}$  de dimensão. Estes resultados estão coerentes com o aumento de cristalinidade relativa observado por raios X.

Comparando as micrografias dos zeólitos obtidos com diferentes razões molares  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (Figura 25), observa-se que o comprimento médio das placas aumenta à medida que o teor de alumínio diminui. Para a amostra com razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 37$  as dimensões médias dos cristalitos são: 26,2 x 107,7  $\mu\text{m}$ .





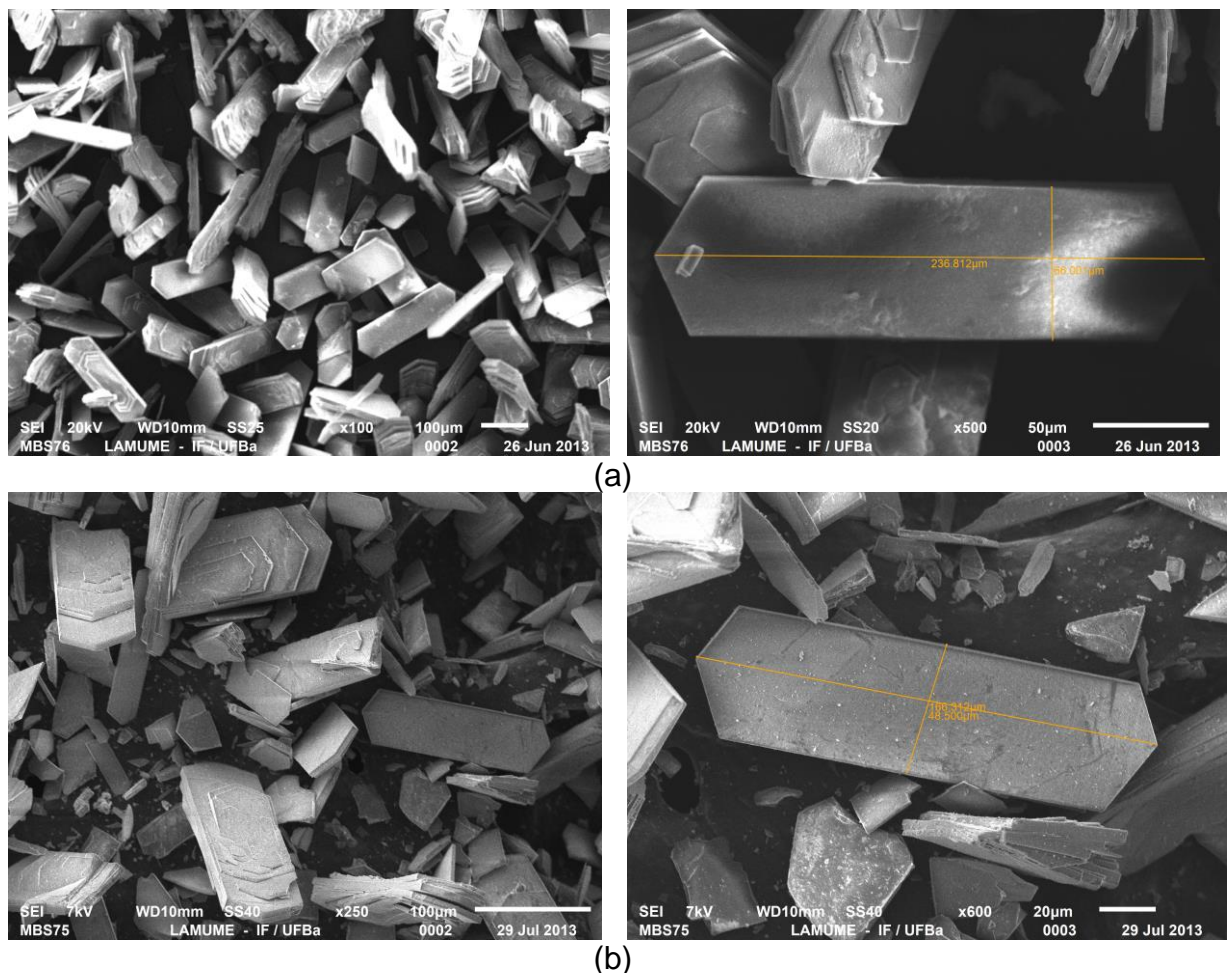
**Figura 25.** Microscopia eletrônica de varredura do zeólito ferrierita obtido usando piridina como agente direcionador com razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 35$ , com 15 dias (a) e 18 dias (b) de tratamento hidrotérmico e com razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 37$  e 18 dias (c) e  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 62$  e 15 dias (d) de tratamento hidrotérmico.



Quando se aumenta a razão molar para 62 observam-se placas maiores, mais ásperas, com tamanhos médios de 47,8 x 209,9  $\mu\text{m}$ . Porém há uma menor formação destes cristais em forma de placa e se observam agregados de forma irregular, coerente com a baixa cristalinidade relativa deste material.

### 5.5.3 Zeólito ferrierita sintetizado em meio $\text{F}^-$ com piridina e $\text{n-BuNH}_2$

As morfologias dos materiais obtidos por efeito cooperativo dos direcionadores piridina/n-butilamina, com razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 22, 24, 27, 102$  e  $106$ , são apresentadas na Figura 26 e 27.



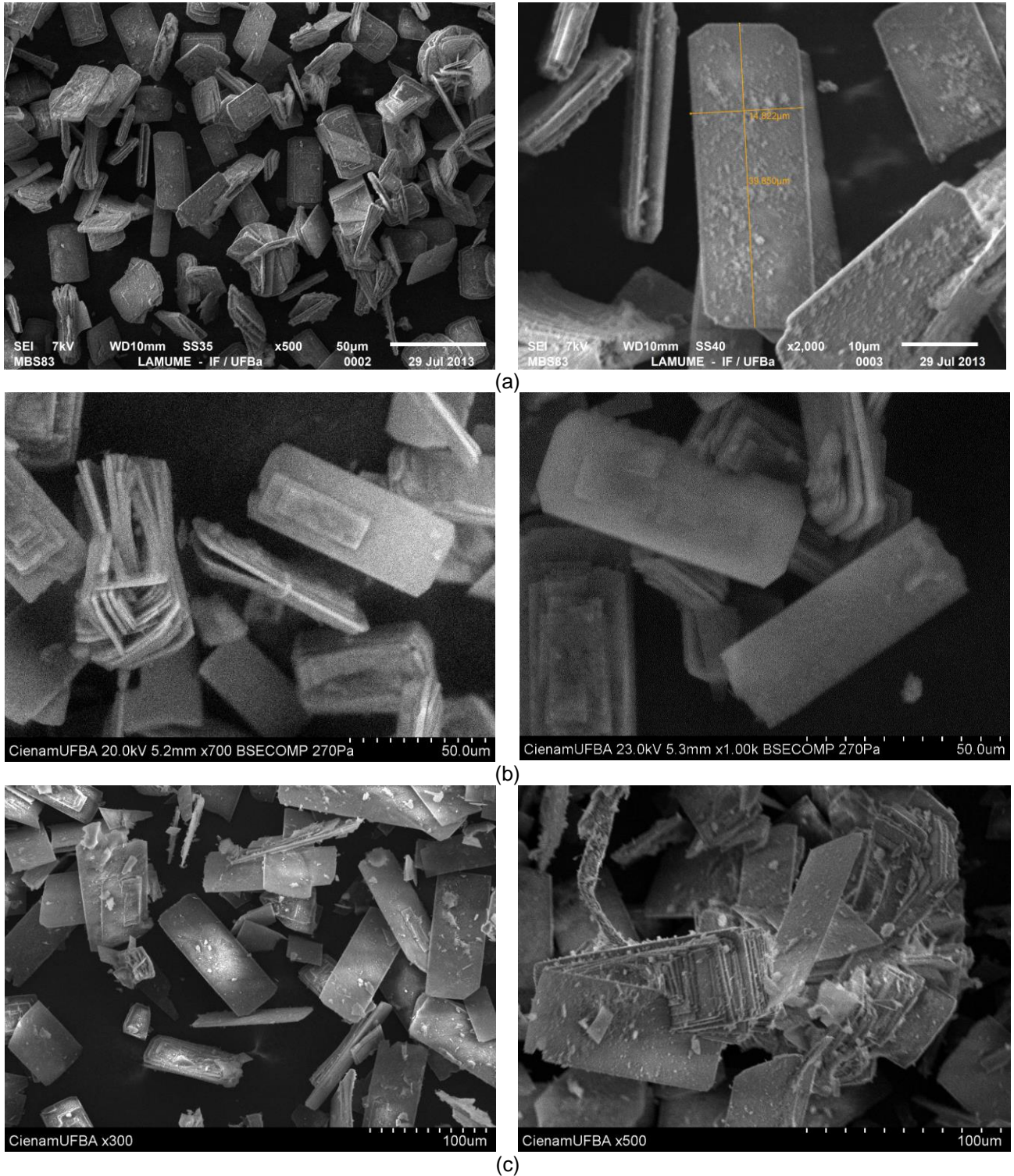
**Figura 26.** Microscopia eletrônica de varredura zeólito ferrierita obtido usando piridina e  $\text{n}$ -butilamina com razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 102$  e 18 dias (a) e  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 106$  com 28 dias (b).

A microscopia eletrônica de varredura do zeólito ferrierita obtido com razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 102$  e  $106$  com tratamento hidrotérmico de 18 e 28 dias (Figura 26) apresenta morfologia dos cristalitos em forma de placas hexagonais prismáticas alongadas, com tamanho de  $48,5 \times 166,3 \mu\text{m}$  e  $66,0 \times 236,8 \mu\text{m}$ , respectivamente. Estas morfologias estão de acordo com o observado por Rakoczi *et al.*<sup>60</sup>. Assim como nos zeólitos obtidos somente com piridina, observa-se que a cristalinidade e tamanho dos cristalitos são maiores com o aumento do tempo de tratamento hidrotérmico. Além disso, as placas estão compactadas umas sobre as outras, formando agregados.

A inserção de alumínio na rede do zeólito modifica a morfologia das placas. Da razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 102$  para a  $22$ , as arestas menores das placas são diminuídas, de forma que, o vértice que liga estas arestas é achatado formando uma placa mais retangular. Este resultado foi primeiramente relatado por Rakoczi *et al.*<sup>60</sup> para o zeólito ferrierita obtido com razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = \infty$ , porém utilizando o efeito cooperativo entre a piridina e a n-propilamina.

As morfologias dos materiais em função da razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  são apresentados na Figura 27. Observa-se um aumento na dimensão dos cristalitos a medida que se aumenta a razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Além disso, as arestas menores das placas são diminuídas, de forma que os cristalitos dos materiais com razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 27$  são praticamente retangulares.

A amostra com razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 22$  apresenta placas com tamanho médio de  $39,8 \times 14,8 \mu\text{m}$ . Quando se aumenta a razão molar para  $24$  observa-se cristalitos com tamanhos médios iguais a  $66,7 \times 22,2 \mu\text{m}$ , enquanto que o material com razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 27$  apresenta dimensões de  $90 \times 37,5 \mu\text{m}$ .

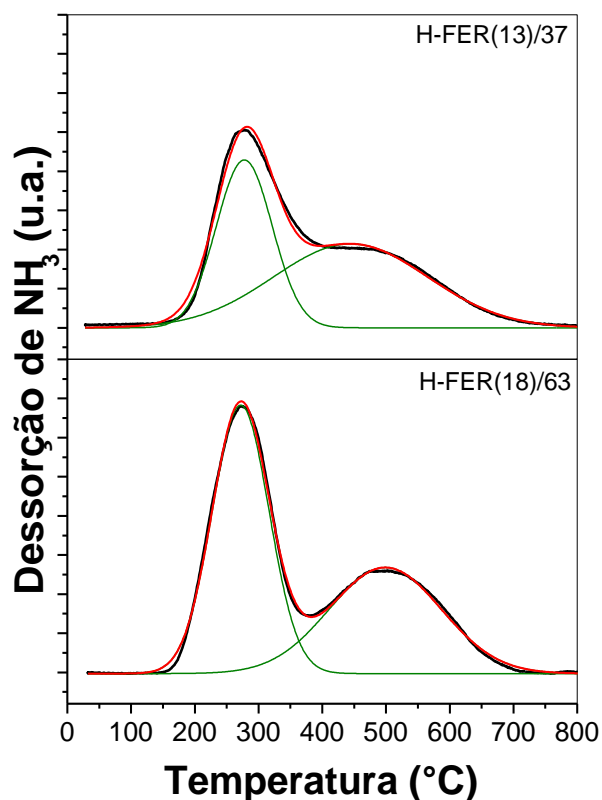


**Figura 27.** Microscopia eletrônica de varredura zeólito ferrierita obtido usando piridina e n-butilamina com razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 22$  (a),  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 24$  (b) e  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 27$  (c).

Pode-se concluir que não somente a utilização de diferentes alquilaminas modifica a morfologia das placas, como observado por Racokzi *et al.*<sup>60</sup>, mas também a substituição isomorfa com alumínio e a variação da razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## 5.6. DESSORÇÃO TERMOPROGRAMADA NH<sub>3</sub>

Os perfis de dessorção termoprogramada de NH<sub>3</sub> (TPD-NH<sub>3</sub>) coletados para os catalisadores são apresentados nas Figuras 28 e 29. Os perfis foram deconvoluídos considerando coeficientes de correlação  $r^2 \geq 0,999$  e os sítios ácidos foram quantificados utilizando um padrão de NH<sub>3</sub> certificado. Os resultados quantitativos são apresentados na Tabela 7.

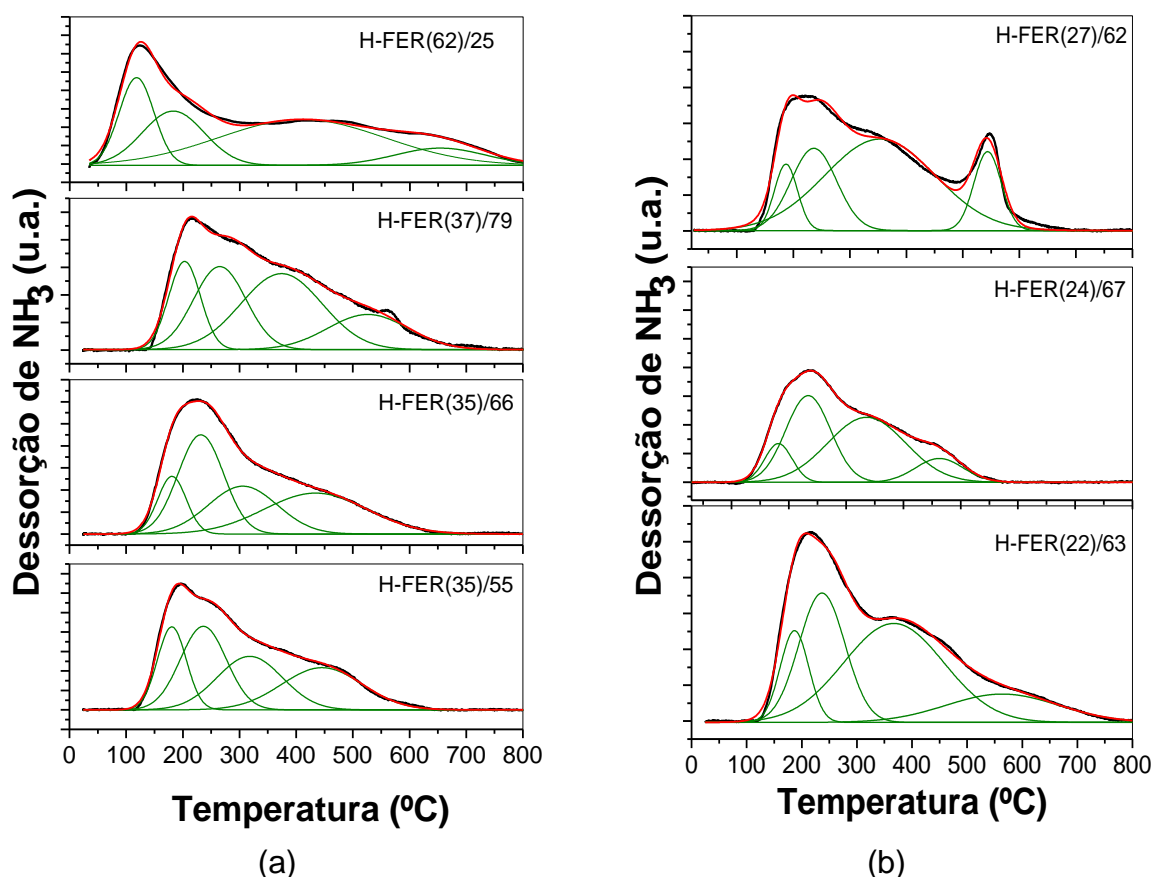


**Figura 28.** Perfis de dessorção termoprogramada de amônia dos zeólitos ferrierita obtido com etilenodiamina nas razões SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 13 e 18. As curvas experimentais estão em preto, as curvas deconvoluídas em verde e a curva simulada em vermelho.

Observam-se para os dois catalisadores obtidos com etilenodiamina (Figura 28) dois tipos de sítios ácidos, um na faixa de temperatura de 150 a 400°C, sítios de força moderada e, sítios fortes na faixa de 400 a 700°C<sup>10,76</sup>. Quando se avalia a



razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  observa-se uma maior densidade total de sítios para o zeólito ferrierita com razão molar igual a 13, o que está de acordo com os resultados da análise elementar, uma vez que quanto menor a razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  maior a quantidade de alumínio na rede do zeólito e, com isso, maior a quantidade de prótons compensando a carga parcial negativa gerada.



**Figura 29.** Perfis de dessorção termoprogramada de amônia dos zeólitos ferrierita obtidos com piridina (a) ou com piridina e n-butilamina (b). As curvas experimentais estão em preto, as curvas deconvoluídas em verde e a curva simulada em vermelho.

Os zeólitos obtidos em meio fluoreto por outro lado, apresentam em seus perfis de TPD- $\text{NH}_3$ , quatro eventos de dessorção (Figura 29). Os picos de baixa temperatura ( $T_m \leq 500^\circ\text{C}$ ) podem estar associados à força da interação da amônia com os sítios ácidos, considerados fracos ( $T_m < 250^\circ\text{C}$ ), moderados ( $250 < T_m < 350^\circ\text{C}$ ), e fortes ( $T_m > 350^\circ\text{C}$ ). O pico de alta temperatura ( $T_m > 500^\circ\text{C}$ ) é atribuído à interação da amônia com sítios ácidos originários da formação de espécies de

alumínio fora da rede<sup>78</sup>. No entanto, não foi possível coletar espectros de RMN de <sup>27</sup>Al para confirmar esta atribuição.

As densidades de sítios ácidos totais para os zeólitos obtidos tanto com piridina, quanto com piridina e n-butilamina, são menores do que as obtidas para os zeólitos ferrierita preparados em meio hidróxido. Estes resultados estão de acordo com os valores calculados com base nas respectivas razões molares SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Tabela 7.** Tipos de sítios ácidos, temperaturas e densidade de sítios do zeólito ferrierita.

Amostra	Tipo de sítio	T (°C)	Densidade de sítios ácidos (x 10 <sup>-3</sup> mol.g <sup>-1</sup> )	
			Parcial	total
H-FER(13)/37	Moderado	272	0,590 (54%)	1,051
	Forte	449	0,461 (46%)	
H-FER(18)/63	Moderado	277	0,364 (42%)	0,866
	Forte	444	0,502 (58%)	
H-FER(35)/55	Fraco	181	0,079(18%)	0,434
	Moderado	236	0,127(29%)	
	Moderado	318	0,115(27%)	
	Forte	446	0,112(26%)	
H-FER(35)/66	Fraco	181	0,037(9%)	0,308
	Moderado	232	0,102(21%)	
	Moderado	306	0,074(58%)	
	Forte	434	0,095(12%)	
H-FER(37)/79	Fraco	203	0,047(17%)	0,270
	Moderado	265	0,073(27%)	
	Forte	374	0,103(38%)	
	Forte	527	0,047(18%)	
H-FER(62)/25	Fraco	118	0,048(19%)	0,245
	Fraco	183	0,053(22%)	
	Forte	409	0,120(49%)	
	EFAL <sup>a</sup>	654	0,024(10%)	
H-FER(22)/63	Fraco	186	0,076(11%)	0,666
	Moderado	233	0,174(26%)	
	Forte	363	0,273(41%)	
	EFAL <sup>a</sup>	540	0,143(22%)	
H-FER(24)/67	Fraco	182	0,036(10%)	0,373
	Moderado	234	0,130(35%)	
	Moderado	336	0,169(45%)	
	Forte	463	0,038(10%)	
H-FER(27)/62	Fraco	187	0,039(9%)	0,448
	Moderado	236	0,096(21%)	
	Forte	353	0,258(58%)	
	EFAL <sup>a</sup>	544	0,055(12%)	

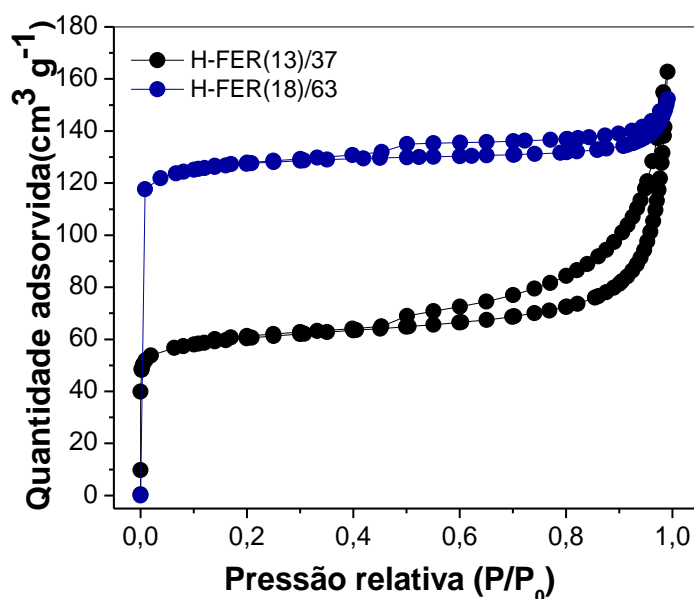
<sup>a</sup> Sítios ácidos associados a espécies de alumínio fora da rede (do inglês *Extraframework Aluminium*)

A densidade de sítios ácidos totais decresce com o aumento da razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , o que está de acordo com a quantidade de alumínio na rede zeolítica. No entanto observa-se que o pico na região de baixa temperatura tende a se deslocar para temperaturas mais baixa, enquanto que os picos na região de temperatura mais alta tendem a se deslocar para temperaturas mais altas<sup>10</sup>.

## 5.7. ANÁLISE TEXTURAL POR FISSISORÇÃO DE $\text{N}_2$ .

### 5.7.1 Zeólito ferrierita sintetizado em meio hidróxido

As isotermas de adsorção de  $\text{N}_2$  dos zeólitos sintetizados em meio hidróxido são apresentadas na Figura 30.



**Figura 30.** Isotherma de adsorção do zeólito ferrierita obtido com etilenodiamina nas razões  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 13$  e 18.

Observa-se isotermas do tipo I, característica de materiais microporosos, com um grande volume de  $\text{N}_2$  adsorvido em baixas pressões relativas<sup>79</sup>, com *loop* de histerese H3, característico de mesoporos secundários em forma de fendas, formados pelo empilhamento de cristais em forma de placa.

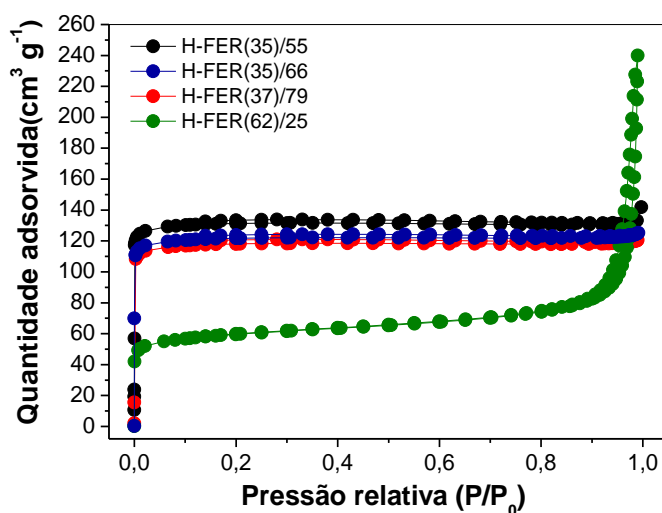
Com base na isoterma de adsorção e nas propriedades texturais dos zeólitos apresentada na Tabela 8, observa-se que o zeólito com razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 13$  apresenta uma menor área superficial específica, menor volume de microporos e um maior volume de mesoporos que o zeólito com razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 18$ . Estes resultados estão de acordo com a cristalinidade relativa dos materiais, uma vez que, o material com razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 18$  é mais cristalino que o zeólito H-FER(13)/37, que apresenta um pequeno halo amorfo.

### 5.7.2 Zeólito ferrierita sintetizado em meio fluoreto

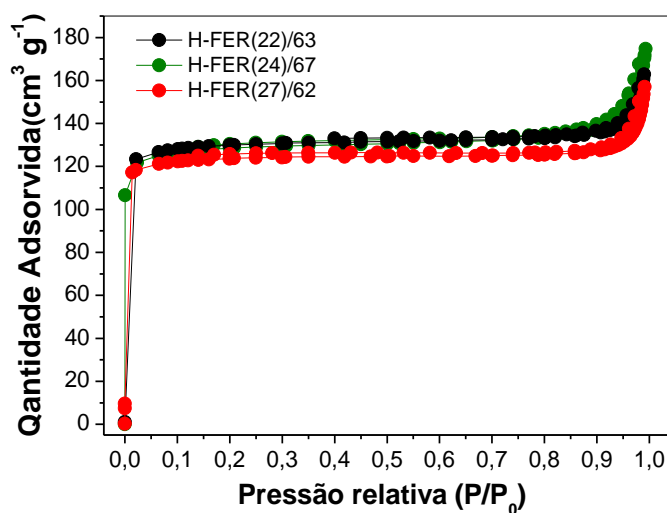
As isotermas dos materiais obtidos em meio fluoreto são apresentadas na Figura 31.a e b. Assim como as obtidas em meio hidróxido, são isotermas do tipo I, característica de materiais microporosos, mas para a maioria destas isotermas não são observados o *loop* de histerese, devido à pequena quantidade de mesoporos secundário, de forma que o preenchimento dos poros ocorre, praticamente, em baixas pressões relativas<sup>80</sup>. A forma da isoterma da amostra H-FER(62)/25 é bastante diferente das demais amostras, com a quantidade adsorvida tendendo ao infinito em valores de altas pressões relativas  $P/P_0$ , com contribuições de micro, meso e macroporos<sup>81</sup>.

As amostras sintetizadas com piridina apresentam elevados valores de área superficial específica e volume de microporo, exceto para a amostra de baixa cristalinidade relativa (Tabela 8). As áreas superficiais de microporos obtidas pelo método Dubinin-Radushkevich também são apresentadas na Tabela 8, uma vez que a equação de BET apresenta limitações para sistemas microporosos<sup>82</sup>. Os valores destas áreas são maiores que a áreas superficiais específicas obtidas pelo método BET e do que a área de microporos estimada pelo método t-plot.





(a)



(b)

**Figura 31.** Isotherma de adsorção dos zeólitos ferrierita obtidos com piridina (a) ou com piridina e n-butilamina (b).

**Tabela 8.** Propriedades texturais dos zeólitos ferrierita.

Amostra	$S_{BET}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$S_{micro}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ ) <sup>a</sup>	$S_{externa}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ ) <sup>a</sup>	$V_{micro}$ ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ ) <sup>a</sup>	$V_{meso}$ ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ ) <sup>b</sup>	$S_{micro.DR}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ ) <sup>c</sup>
H-FER(13)/37	194,18	139,20	54,98	0,0745	0,1300	261,01
H-FER(18)/63	391,78	336,23	55,55	0,1731	0,0559	556,91
H-FER(35)/55	412,21	384,63	27,58	0,1912	0,0167	574,74
H-FER(35)/66	382,32	353,23	29,09	0,1758	0,0011	532,17
H-FER(37)/79	370,91	343,34	27,58	0,1854	0,0021	516,84
H-FER(62)/25	192,89	127,59	65,30	0,0638	0,3041	254,85
H-FER(22)/63	401,51	356,43	45,09	0,1814	0,0603	567,87
H-FER(24)/67	397,15	348,07	49,07	0,1776	0,0817	562,15
H-FER(27)/62	388,98	355,57	33,40	0,1769	0,0554	540,99

<sup>a</sup> Métodos BET e t-plot

<sup>b</sup> Método BJH

<sup>c</sup> Método Dubinin-Radushkevich

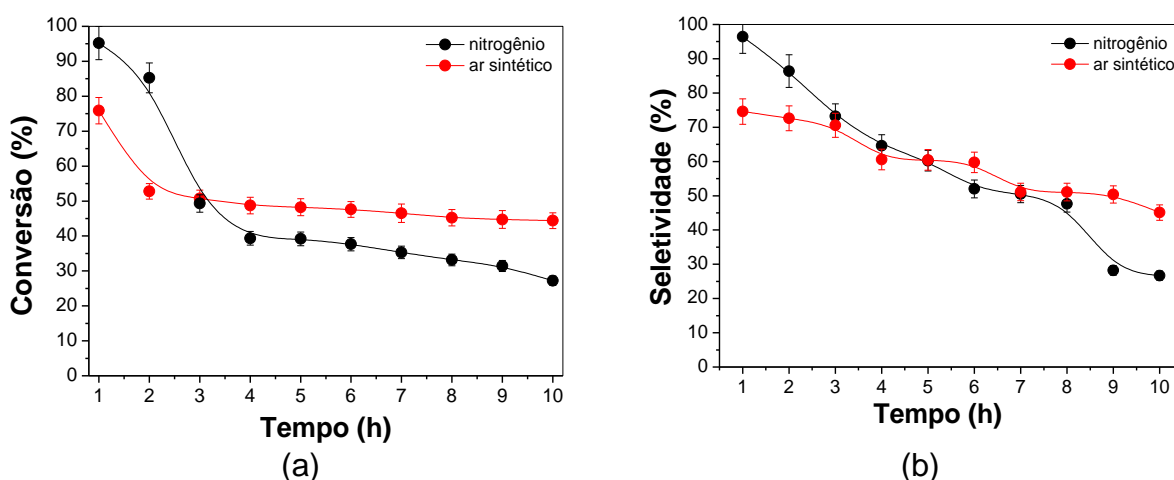
## 5.8 AVALIAÇÃO CATALÍTICA

Após a caracterização, todos os catalisadores foram avaliados cataliticamente na reação de desidratação do glicerol à acroleína em fase gasosa.

### 5.8.1 Ferrierita obtida em meio hidróxido com etilenodiamina

#### 5.8.1.1 Efeito do gás de arraste

Os resultados de conversão de glicerol e seletividade a acroleína para o zeólito H-FER(13)/37 obtido em meio hidróxido, utilizando N<sub>2</sub> ou ar sintético como gás de arraste, são apresentados na Figura 32.



**Figura 32.** Conversão de glicerol (a) e seletividade a acroleína (b) em nitrogênio e ar sintético, na reação de desidratação do glicerol em fase gasosa sobre o catalisador H-FER(13)/37 na temperatura de 320°C e razão W/F = 39,7 g s mmol<sup>-1</sup>.

Em atmosfera de N<sub>2</sub> o catalisador H-FER(13)/37 apresentou altas conversões de glicerol e seletividades a acroleína nas primeiras horas de reação. Ao longo de 10 h de reação, observa-se uma perda progressiva de conversão e seletividade, que sugere desativação por formação de depósitos carbonáceos.

A utilização de ar sintético como gás de arraste resulta em uma melhora na conversão de glicerol e seletividade a acroleína, embora inicialmente ambas sejam menores que aquelas observadas quando se utiliza N<sub>2</sub>, provavelmente devido a reações competitivas. O uso da atmosfera oxidante resulta na manutenção da conversão e seletividade através da regeneração dos sítios ácidos pela queima do coque. A conversão diminui até a terceira hora de reação, porém a partir desse tempo se obtém conversões praticamente constantes até as 10 h de corrida.

Os resultados de conversão de glicerol e seletividade aos produtos após 2 h (cromatograma Anexo A) e 10 h de reação são apresentados na Tabela 9.

**Tabela 9.** Seletividade aos produtos, conversão de glicerol e rendimento a acroleína na desidratação do glicerol: Influência do gás de arraste.

<b>Temperatura</b>	<b>320°C</b>	
	<b>Gás de arraste</b>	<b>nitrogênio</b> <b>ar sintético</b>
Catalisador	H-FER(13)/37	
Conversão (%)	85,2 (27,2)	52,8 (44,4)
Rendimento a acroleína (%)	74,0 (6,4)	38,4 (20,0)
<i>Seletividade (%)</i>		
Acroleína	86,8 (23,6)	72,6 (45,1)
Acetol	1,1 (2,2)	1,1 (0,7)
Propionaldeído	0 (0)	1,7 (0,7)
Acetaldeído	0 (0)	11,0 (7,0)
Ácido Acético	4,0 (1,7)	1,2 (1,0)
Álcool alílico	2,7 (0,9)	0 (0)
Ácido propiônico	3,0 (1,1)	3,0 (1,6)
Ácido Acrílico	2,3 (1,2)	9,2 (4,7)
Outros	0,2 (69,3)	0,2 (39,2)
Coque <sup>a</sup> (%)	5,2	6,1

\* Os valores de conversões e seletividades em duas horas de teste são apresentados fora do parêntese e dentro os valores da décima hora de teste.

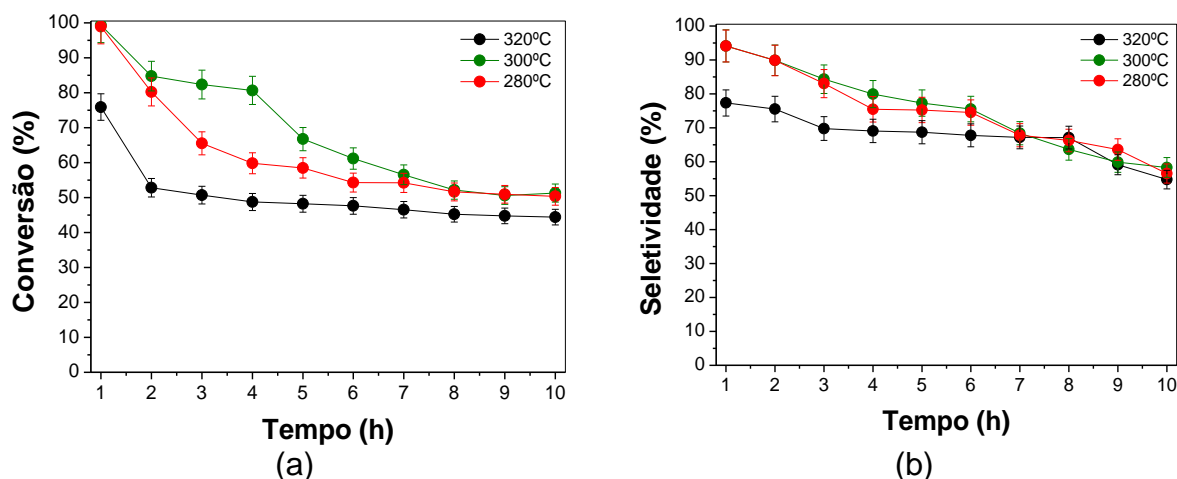
<sup>a</sup> Determinado pela perda de massa no TG entre 400 e 1000°C, em atmosfera oxidante, após 10 h de teste.

Como mostrado na Tabela 9, a acroleína é o principal produto da reação, sendo também identificados outros produtos minoritários de desidratação, como o acetol; subprodutos de decomposição térmica, como o acetaldeído; subprodutos de oxidação, como os ácidos acético, propiônico e acrílico, e de hidrogenação, como o álcool alílico. Vale destacar que à medida que o tempo de reação aumenta, os balanços de massa vão se tornando progressivamente mais pobres, o que pode resultar do bloqueio dos sítios pelo coque. O teor de coque ao final da corrida foi de cerca de 5% quando se utilizou N<sub>2</sub> e 6% na presença de ar sintético. Isto significa que a presença de oxigênio no meio reacional não inibe a formação de coque, apenas facilita a remoção do coque termicamente instável depositados sobre os sítios na temperatura de reação.

Podemos concluir que apesar da perda de conversão nas horas iniciais, o uso de ar sintético favorece à menor desativação, sem perda significativa da seletividade a acroleína. Os principais subprodutos em atmosfera oxidante foram o acetaldeído e ácido acrílico. Nesta condição não foi observada a formação de álcool alílico.

#### *5.8.1.2 Efeito da temperatura de reação*

O estudo do efeito da temperatura de reação na desidratação do glicerol a acroleína em fase vapor foi avaliado utilizando ar sintético como gás de arraste sobre o catalisador H-FER(13)/37 nas temperaturas de 280°C, 300°C e 320°C (Figura 33).



**Figura 33.** Conversão de glicerol (a) e seletividade a acroleína (b) nas temperaturas de 320°C, 300° e 280°, na reação de desidratação do glicerol em fase gasosa, em ar sintético, sobre o catalisador H-FER(13)/37 e razão W/F = 39,7 g s mmol<sup>-1</sup>.

Observa-se a partir dos perfis de conversão e seletividade que a diminuição da temperatura de reação de 320°C para 300°C, resulta numa melhora na conversão de glicerol e na seletividade a acroleína, nas primeiras horas de reação. Como discutido anteriormente, a conversão decresce com o tempo, em decorrência da formação de coque, e após 10 h de reação não se observam diferenças significativas nas conversões ou seletividades para as diferentes temperaturas estudadas. A conversão de glicerol permanece constante, entre 50 e 60%, com 60% de seletividade a acroleína.

A diminuição da temperatura reacional de 300°C para 280°C causa uma diminuição da conversão de glicerol entre a 2<sup>a</sup> e a 6<sup>a</sup> hora, sugerindo que na temperatura mais alta esteja ocorrendo reações paralelas, que são suprimidas na temperatura mais baixa. No entanto, a seletividade a acroleína permanece inalterada.

Os resultados de conversão de glicerol e seletividade aos produtos após 2 e 10 h de reação são apresentados na Tabela 10.

**Tabela 10.** Seletividade aos produtos, conversão de glicerol e rendimento a acroleína na desidratação do glicerol estudo da temperatura de reação sobre o zeólito H-FER(13)/37.

Catalisador	H-FER(13)/37		
	280	300	320
Temperatura (°C)	280	300	320
Conversão (%)	80,2 (50,3)	84,8 (51,3)	52,8 (44,4)
Rendimento a acroleína (%)	72,1 (28,4)	76,2 (29,9)	38,3 (20,0)
<i>Seletividade (%)</i>			
Acroleína	89,8 (56,5)	89,9 (58,3)	72,6 (45,1)
Acetol	0,6 (1,5)	0,6 (1,4)	1,1 (0,7)
Propionaldeído	0,6 (2,2)	0,4 (2,4)	1,7 (0,7)
Acetaldeído	4,8 (6,8)	4,7 (12,9)	11,0 (7,0)
Ácido Acético	0,4 (1,1)	0,5 (1,2)	1,2 (1,0)
Álcool alílico	0,1 (0,2)	0,2 (0,1)	0,0 (0,0)
Ácido propiônico	1,1 (4,1)	0,5 (7,8)	3,0 (1,6)
Ácido Acrílico	2,5 (10,0)	2,9 (12,4)	9,2 (4,7)
Outros	0,2 (17,5)	0,3 (3,6)	0,2 (39,2)
Coque <sup>a</sup> (%)	6,1	6,9	6,1

\* Os valores de conversões e seletividades em duas horas de teste são apresentados fora do parêntese e dentro os valores da décima hora de teste.

<sup>a</sup> Determinado pela perda de massa no TG entre 400 e 1000°C, em atmosfera oxidante, após 10 h de teste.

A seletividade ao produto de interesse, a acroleína é alta nas temperaturas de 280 e 300°C, e um pouco menor na temperatura de 320°C. Os produtos acetaldeído e ácido acrílico também foram observados nos efluentes reacionais. O acetaldeído é favorecido nas primeiras horas na temperatura de 320°C, enquanto nas temperaturas mais baixas sua formação parece ser mais favorecida nas últimas horas de corrida. A mesma tendência foi observada para a formação de ácido acrílico.

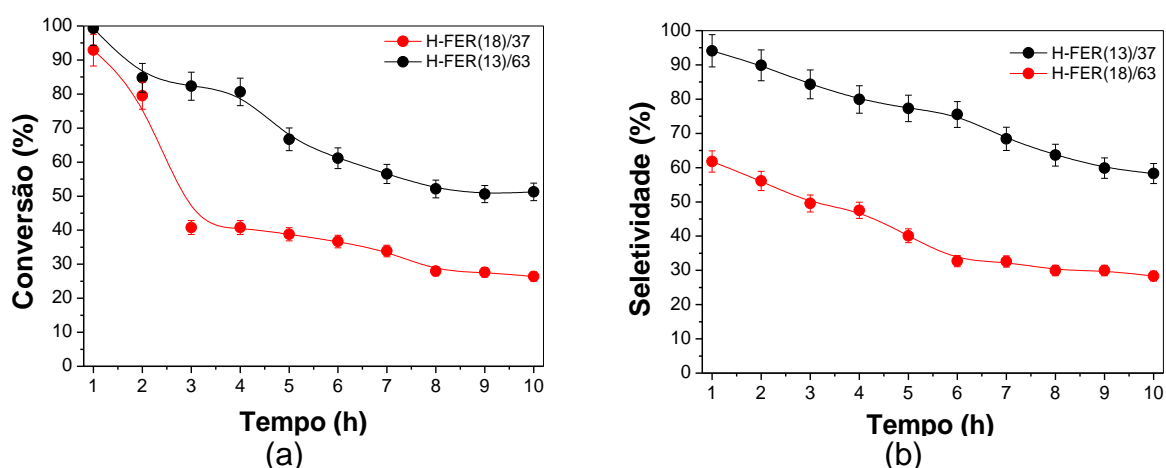
A temperatura de 300°C foi escolhida como melhor condição para a reação devido as maiores conversões de glicerol, e por não haver grandes alterações na seletividade a acroleína e devido aos melhores balanços de massa.

### 5.8.1.3 Efeito da razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

A desidratação de glicerol sobre o zeólito ferrierita com razões molares  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 13$  e 18 foi avaliada e os perfis de conversão e seletividade a acroleína são apresentados na Figura 34.

Os catalisadores apresentaram altas conversões de glicerol nas duas primeiras horas de reação, porém devido a deposição de coque estas conversões diminuem no decorrer das 10 h de reação. Esta diminuição é mais acentuada para o zeólito ferrierita com maior razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , que na última hora de reação apresenta apenas 26% de conversão. Este comportamento é atribuído à maior fração de sítios ácidos fortes na amostra H-FER(18)/63, conforme discutido no item 5.6.

Por outro lado, para o catalisador H-FER(13)/37 a conversão de glicerol é menos acentuada no decorrer da reação, pois apesar de apresentar uma maior densidade de sítios ácidos totais, uma maior fração destes sítios ácidos são de força moderada, que favorece a uma maior seletividade a acroleína é obtida durante as 10 h de corrida<sup>11</sup>.



**Figura 34.** Conversão de glicerol (a) e seletividade a acroleína (b) a 300°C na reação de desidratação do glicerol em fase gasosa, em ar sintético, sobre os catalisadores H-FER (13)/37 e H-FER(18)/63, razão W/F = 39,7 g s mmol<sup>-1</sup>.

Como observado na Tabela 11, o aumento da razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  resulta numa diminuição da seletividade a acroleína, porém não altera significativamente a seletividade aos outros produtos obtidos. Por outro lado, a fração de produtos não quantificados aumenta, resultando em um menor balanço de massa e maior teor de coque. Os teores de coque foram de 6 e 7% como relatado na literatura<sup>10</sup>, sendo maior para o material com razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , que apresentou maior fração de sítios ácidos fortes.

**Tabela 11.** Seletividade aos produtos, conversão de glicerol e rendimento a acroleína na desidratação do glicerol estudo da razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre os zeólitos H-FER(13)/37 e H-FER(18)/63.

Catalisador	H-FER(13)/37	H-FER(18)/63
Temperatura (°C)	300	
Conversão (%)	84,8 (51,3)	79,5 (26,4)
Rendimento a acroleína (%)	76,2 (29,9)	44,6 (7,5)
<i>Seletividade (%)</i>		
Acroleína	89,9 (58,3)	56,1 (28,3)
Acetol	0,6 (1,4)	0,4 (0,5)
Propionaldeído	0,4 (2,4)	0,4 (0,8)
Acetaldeído	4,7 (12,9)	1,8 (3,0)
Ácido Acético	0,5 (1,2)	0,7 (1,9)
Álcool alílico	0,2 (0,1)	0,0 (0,1)
Ácido propiônico	0,5 (7,8)	2,7 (5,8)
Ácido Acrílico	2,9 (12,4)	1,9 (1,2)
Outros	0,3 (3,6)	35,8 (58,3)
Coque <sup>a</sup> (%)	6,9	6,4

\* Os valores de conversões e seletividades em duas horas de teste são apresentados fora do parêntese e dentro os valores da decima hora de teste.

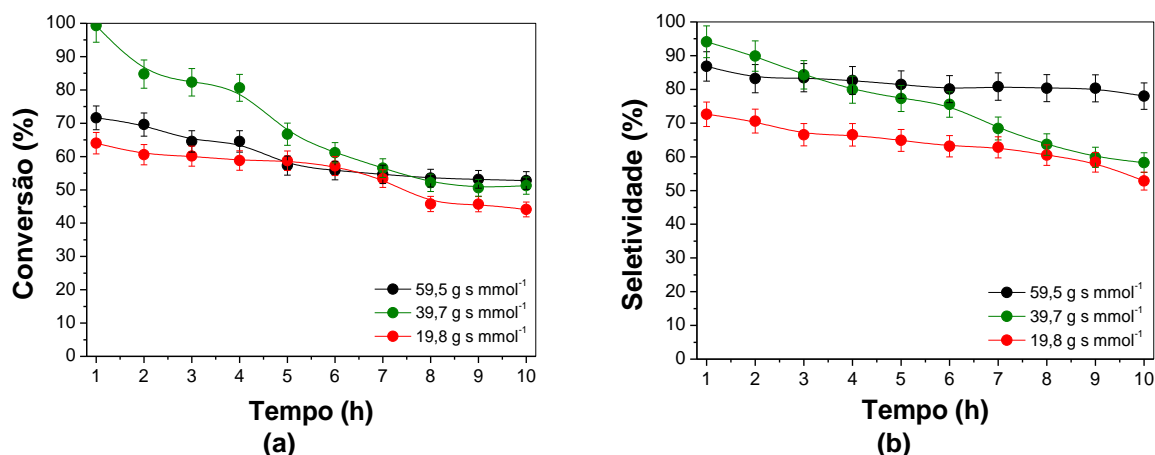
<sup>a</sup> Determinado pela perda de massa no TG entre 400 e 1000°C, em atmosfera oxidante, após 10 h de teste.

#### 5.8.1.4 Efeito da razão WF

O estudo do tempo espacial foi realizado modificando a massa de catalisador no microrreator entre 50 -150 mg, mantendo constante a vazão da solução 36,6% de



glicerol. As conversões de glicerol e seletividade a acroleína são apresentados na Figura 35 e a distribuição de produtos após 2 e 10 h de reação são mostrados na Tabela 12.



**Figura 35.** Conversão de glicerol (a) e seletividade a acroleína (b) na temperatura de 300°C, na reação de desidratação do glicerol em fase gasosa, em ar sintético, sobre o catalisador H-FER(13)/37 com massas de 50, 100 e 150 mg de catalisador e W/F = 19,8, 39,7 e 59,5 g s mmol<sup>-1</sup>, respectivamente.

A diminuição do tempo espacial de 39,7 para 19,8 g s mmol<sup>-1</sup>, resulta numa diminuição da conversão de glicerol e seletividade a acroleína, como observado por Kim *et al.*<sup>10</sup>. Quando se aumenta o tempo espacial para 59,5 g s mmol<sup>-1</sup>, a conversão de glicerol também diminui, indicando que o máximo de conversão deve ocorrer em torno do valor da razão W/F = 39,7 g s mmol<sup>-1</sup>. No entanto, no tempo espacial maior, a seletividade a acroleína permanece praticamente constante, em torno de 80% o que favorece a utilização em processos industriais uma vez que pode se utilizar um leito maior.

Como mostrado na Tabela 12 o rendimento a acroleína também é melhor para a maior razão W/F chegando a 41,18% na última hora de teste. Estes resultados sugerem que a formação de acroleína é favorecida com o aumento da razão W/F<sup>10</sup>. Além disso, o balanço de massa melhora com o aumento do tempo

espacial e que o teor de coque permanece em torno de 6% o que torna a maior razão W/F como melhor parâmetro.

**Tabela 12.** Seletividade aos produtos, conversão de glicerol e rendimento a acroleína na desidratação do glicerol estudo da razão W/F sobre o zeólito H-FER(13)/37.

<b>Catalisador</b>	<b>H-FER(13)/37</b>		
W/F (g s <sup>-1</sup> mmol)	19,8	39,7	59,5
Conversão (%)	60,6 (44,1)	84,8 (51,3)	69,6 (52,8)
Rendimento a acroleína (%)	42,7 (23,3)	76,2 (29,9)	57,9 (41,2)
<i>Seletividade (%)</i>			
Acroleína	70,6 (52,8)	89,9 (58,3)	83,2 (78,0)
Acetol	0,6 (1,2)	0,6 (1,4)	1,52(1,20)
Propionaldeído	1,6 (3,2)	0,4 (2,4)	2,0 (2,1)
Acetaldeído	5,5 (5,6)	4,7 (12,9)	4,3 (6,8)
Ácido Acético	0,9 (1,6)	0,5 (1,2)	0,5 (1,1)
Álcool alílico	0,1 (0,2)	0,2 (0,1)	0,2 (0,2)
Ácido propiônico	3,7 (4,1)	0,5 (7,8)	2,6 (4,0)
Ácido Acrílico	4,3 (4,6)	2,9 (12,4)	5,6 (6,1)
Outros	12,7 (26,6)	0,3 (3,6)	0,2 (0,5)
Coque <sup>a</sup> (%)	6,3	6,9	6,0

\* Os valores de conversões e seletividades em duas horas de teste são apresentados fora do parêntese e dentro os valores da decima hora de teste.

<sup>a</sup> Determinado pela perda de massa no TG entre 400 e 1000°C, em atmosfera oxidante, após 10 h de teste.

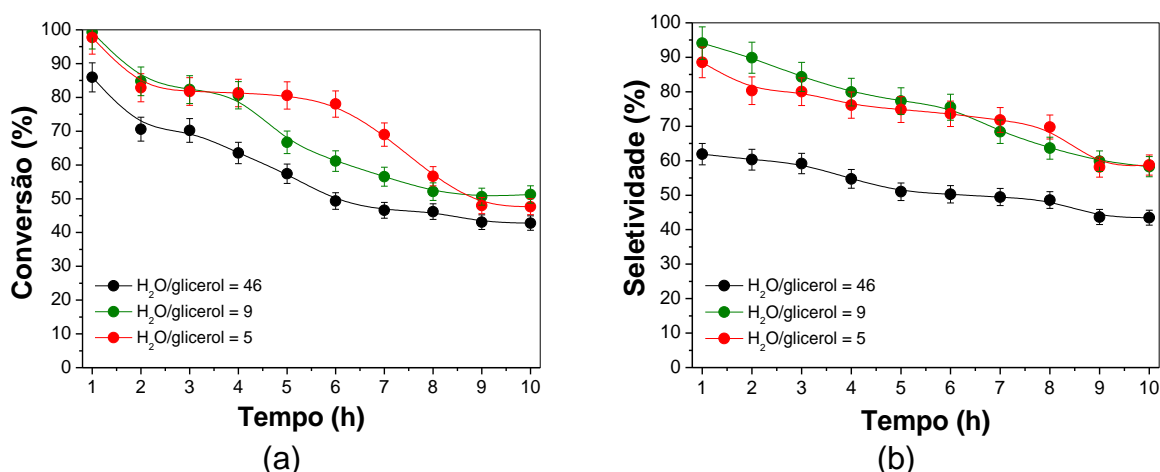
#### 5.8.1.5 Efeito da razão molar H<sub>2</sub>O/glicerol

O estudo da variação da razão molar H<sub>2</sub>O/glicerol foi avaliado com soluções de glicerol a 10% (H<sub>2</sub>O/glicerol = 46), 36,6% (H<sub>2</sub>O/glicerol = 9) e 50% (H<sub>2</sub>O/glicerol = 5) adequando a massa de catalisador entre 0,025 – 0,150 g para manter a mesma razão W/F de 39,7 g s mmol<sup>-1</sup>. As conversões de glicerol e seletividade a acroleína são apresentados na Figura 36.

A partir das conversões de glicerol e seletividades a acroleína apresentados na Figura 36, observa-se que quando se aumenta a razão H<sub>2</sub>O/glicerol se obtém menores conversões de glicerol e seletividades a acroleína. Este resultado parece

estar em desacordo com o observado por Kim *et al.*<sup>10</sup>, mas é preciso considerar que estes autores não avaliaram o desempenho do zeólito ferrierita empregando soluções de concentração menor que 32%.

A condição que favorece as maiores conversões de glicerol e seletividade a acroleína é aquela com concentração de glicerol de 36,6%. Porém, surpreendentemente mesmo com aumento da concentração de glicerol para 50% a perda de seletividade a acroleína é pequena. Este resultado sugere a possibilidade de agregar valor e sustentabilidade, pois dispensaria o consumo de água para ajustar a concentração do glicerol na glicerina bruta, proveniente da produção do biodiesel.



**Figura 36.** Conversão de glicerol (a) e seletividade a acroleína (b) na temperatura de 300°C, na reação de desidratação do glicerol em fase gasosa, em ar sintético, sobre o catalisador H-FER(13)/37 com concentrações de glicerol de 10% (a), 36,6% (b) e 50% e W/F = 39,7 g s mmol<sup>-1</sup>.

A diminuição da razão H<sub>2</sub>O/glicerol, em relação a razão 49, resulta não apenas no aumento da conversão de glicerol e da seletividade a acroleína, mas também no aumento da seletividade da maioria dos subprodutos, como pode ser visto na Tabela 13, com exceção dos ácidos acético, acrílico e propiônico. Uma vez que a vazão de ar sintético foi mantida constante, a razão molar O<sub>2</sub>/glicerol diminui à medida que a concentração de glicerol na solução aumenta, tornando menos efetiva

a contribuição das reações paralelas de oxidação. Os teores de coque após o teste permanecem constantes.

**Tabela 13.** Seletividade aos produtos, conversão de glicerol e rendimento a acroleína na desidratação do glicerol estudo da razão H<sub>2</sub>O/glicerol sobre o zeólito H-FER(13)/37.

<b>Catalisador</b>	<b>H-FER(13)/37</b>		
H <sub>2</sub> O/glicerol	46	9	5
Conversão (%)	70,6 (42,8)	84,8 (51,3)	82,87(47,66)
Rendimento a acroleína (%)	42,6 (18,6)	76,2 (29,9)	66,56(28,00)
<i>Seletividade (%)</i>			
Acroleína	60,3 (43,5)	89,9 (58,3)	80,3 (58,8)
Acetol	0,5 (0,4)	0,6 (1,4)	2,0 (0,5)
Propionaldeído	2,1 (1,2)	0,4 (2,4)	3,4 (1,4)
Acetaldeído	5,6 (3,7)	4,7 (12,9)	6,2 (9,6)
Ácido Acético	0,5 (0,8)	0,5 (1,2)	0,7 (0,7)
Álcool alílico	0,1 (0,1)	0,2 (0,1)	0,2 (0,1)
Ácido propiônico	4,0 (4,0)	0,5 (7,8)	1,7 (3,3)
Ácido Acrílico	1,1 (0,8)	2,9 (12,4)	2,8 (3,4)
Outros	25,8 (45,5)	0,3 (3,6)	2,6 (22,3)
Coque <sup>a</sup> (%)	6,4	6,9	6,3

\* Os valores de conversões e seletividades em duas horas de teste são apresentados fora do parêntese e dentro os valores da decima hora de teste.

<sup>a</sup> Determinado pela perda de massa no TG entre 400 e 1000°C, em atmosfera oxidante, após 10 h de teste.

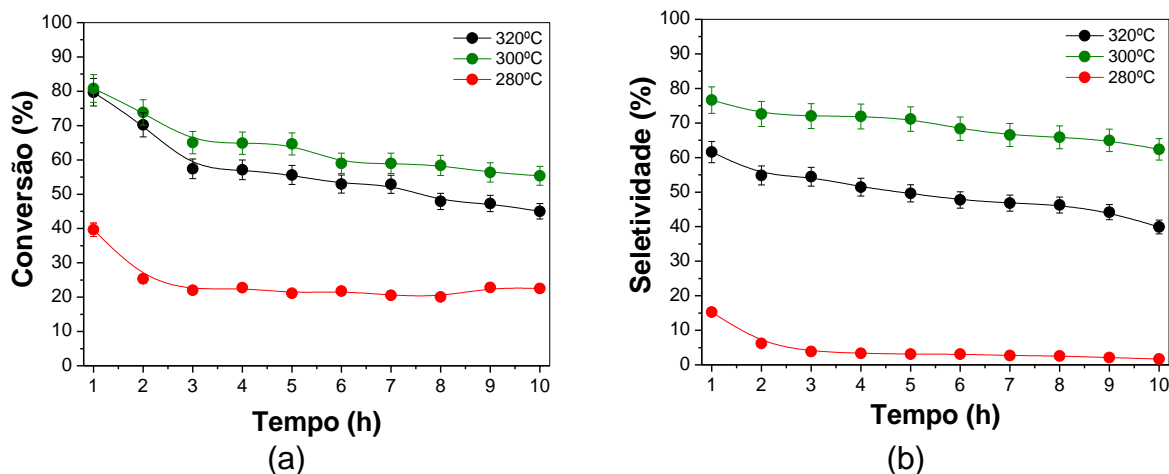
### 5.8.2 Zeólito ferrierita obtido em meio fluoreto

No item 5.8.1 o sistema catalítico foi otimizado para emprego na desidratação catalítica de glicerol a acroleína, em fase vapor, assistida por oxigênio para o catalisador H-ferrierita, preparado por síntese hidrotérmica em meio hidróxido. Apesar de já existirem alguns relatos na literatura<sup>10</sup> para este catalisador, os resultados encontrados neste trabalho são superiores. Neste item serão apresentados os resultados obtidos com zeólitos ferrierita preparados por síntese

hidrotérmica em meio fluoreto, para os quais não existem relatos de uso como catalisador nesta reação. Ademais, como mostrado nos itens 5.1 a 5.7, as propriedades físico-químicas dos materiais obtidos no meio fluoreto são bastante diferentes daquelas obtidas para o meio hidróxido, em especial, a morfologia, o tamanho das partículas e as propriedades ácidas.

### 5.8.2.1 Efeito da temperatura de reação

A fim de observar o efeito da temperatura de reação no desempenho catalítico do zeólito ferrierita obtido em meio fluoreto, foram realizados testes utilizando o catalisador com razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 24$ . As conversões de glicerol e seletividades a acroleína nas temperaturas de 280°C, 300°C e 320°C são apresentadas na Figuras 37 e Tabelas 14.



**Figura 37.** Conversão de glicerol (a) e seletividade a acroleína (b) nas temperaturas de 320°C, 300° e 280°, na reação de desidratação do glicerol em fase gasosa, em ar sintético, sobre o catalisador H-FER(24)/67, 0,1 g e razão W/F = 39,7 g s mmol<sup>-1</sup>.

Os melhores resultados de conversão de glicerol e seletividade a acroleína foram observados quando se fixou a temperatura reacional em 300°C. Estes resultados são semelhantes aos obtidos com o catalisador H-FER(13)/37, preparado em meio hidróxido. Porém, a atividade deste material aparenta uma dependência

maior com a temperatura reacional, uma vez na temperatura de 280°C o catalisador é pouco ativo e seletivo, e os balanços de massa são muito pobres.

De forma geral o zeólito obtido em meio fluoreto não tem grande perda de atividade por depósitos carbonáceos, uma vez que não apresenta grandes variações no perfil de conversão. A quantificação do coque por termogravimetria ratifica tal proposta, uma vez o teor de coque depositado ao final de 10 h de reação é cerca de metade do valor obtido com o zeólito preparado em meio hidróxido.

Sobre o catalisador H-FER(24)/67 o principal subproduto reacional é o acetaldeído, cuja formação pode-se dar por decomposição do intermediário de reação 3-hidroxi propionaldeído<sup>8,83</sup>, por clivagem catalítica da ligação C-C do acetol<sup>84</sup> ou do propionaldeído<sup>85</sup>.

**Tabela 14.** Seletividade aos produtos, conversão de glicerol e rendimento a acroleína na desidratação do glicerol da temperatura de reação sobre o zeólito H-FER(24)/67.

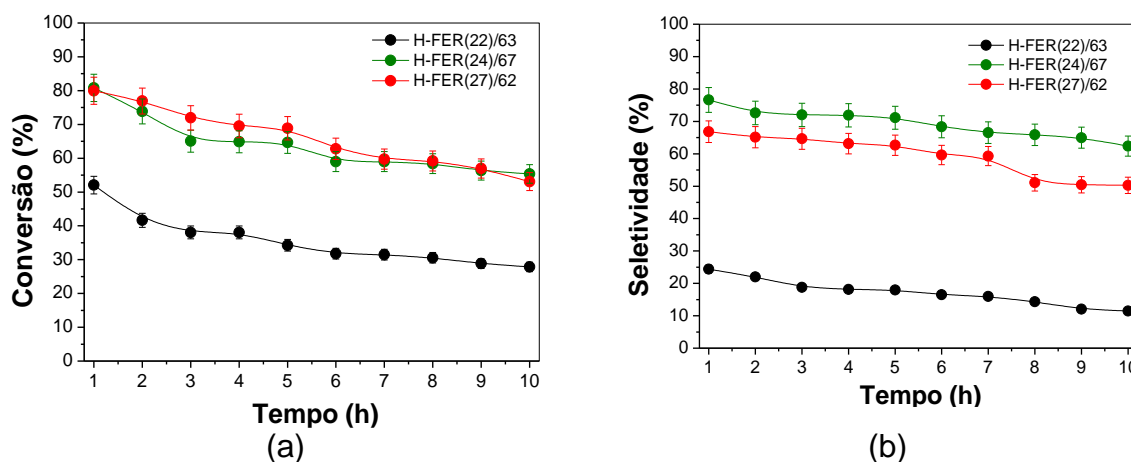
Catalisador	H-FER(24)/67		
	280	300	320
Temperatura (°C)	280	300	320
Conversão (%)	25,4 (22,5)	76,8 (55,3)	70,2 (45,0)
Rendimento a acroleína (%)	1,6 (0,4)	55,8 (34,5)	38,5 (18,0)
<i>Seletividade (%)</i>			
Acroleína	6,2 (1,7)	72,6 (62,4)	54,8 (39,9)
Acetol	0,2 (0,0)	1,8 (3,4)	0,7 (2,5)
Propionaldeído	0,5 (0,0)	4,4 (4,4)	2,1 (3,9)
Acetaldeído	1,3 (0,2)	15,0 (16,7)	8,2 (11,7)
Ácido Acético	2,5 (0,9)	1,8 (2,7)	2,0 (2,7)
Álcool alílico	0 ( 0 )	0,2 (0,3)	0,7 (0,2)
Ácido propiônico	3,1 (0,7)	1,9 (3,7)	2,3 (2,8)
Ácido Acrílico	0,1 ( 0 )	1,7 (4,7)	3,8 (6,4)
Outros	86,1 (95,9)	0,6 (1,7)	26,4 (29,9)
Coque <sup>a</sup> (%)	0,9	2,8	2,3

\* Os valores de conversões e seletividades em duas horas de teste são apresentados fora do parêntese e dentro os valores da decima hora de teste.

<sup>a</sup> Determinado pela perda de massa no TG entre 400 e 1000°C, em atmosfera oxidante, após 10 h de teste.

### 5.8.2.2 Efeito da razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ para os zeólitos ferrierita obtidos com piridina e *n*-butilamina.

A fim de avaliar a influência da razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , os catalisadores obtidos com razão molar 22, 24 e 27 foram avaliados na desidratação do glicerol. Os perfis de conversão de glicerol e seletividade a acroleína são apresentados na Figura 38 e os dados de seletividade aos produtos estão sumarizados na Tabela 15.



**Figura 38.** Conversão de glicerol (a) e seletividade a acroleína (b) a 300°C, na reação de desidratação do glicerol em fase gasosa, em ar sintético, efeito da razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  e razão  $W/F = 39,7 \text{ g s mmol}^{-1}$ .

Apesar da pequena variação na razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , os catalisadores que apresentam maiores razões molares  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  são aqueles com melhores conversões de glicerol e seletividades a acroleína. Entretanto, não foi possível estabelecer com clareza uma relação entre conversão e densidade total de sítios ácidos, ou entre seletividade a acroleína e fração de sítios ácidos de força moderada. Alguma correlação pôde ser estabelecida entre a conversão de glicerol e a seletividade a acroleína com a área externa estimada pelo método *t-plot*, sugerindo que o tamanho dos cristais de ferrierita e a concentração de sítios ácidos na superfície externa podem desempenhar um papel importante no desempenho destes catalisadores.

A distribuição de produtos é semelhante àquela descrita anteriormente, na qual, além da acroleína, o subproduto principal é o acetaldeído.

**Tabela 15.** Seletividade aos produtos, conversão de glicerol e rendimento a acroleína na desidratação do glicerol da temperatura de reação sobre o zeólitos efeito da razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

<b>Catalisador</b>	<b>H-FER(22)/63</b>	<b>H-FER(24)/67</b>	<b>H-FER(27)62</b>
Temperatura (°C)		300	
Conversão (%)	41,6 (27,9)	76,8 (55,3)	76,9 (53,1)
Rendimento a acroleína (%)	9,1 (3,2)	55,8 (34,5)	50,1 (26,7)
<i>Seletividade (%)</i>			
Acroleína	22,0 (11,4)	72,6 (62,4)	65,1 (50,24)
Acetol	0,4 (0,4)	1,8 (3,4)	0,5 (3,0)
Propionaldeído	0,2 (0,7)	4,4 (4,4)	2,6 (0,4)
Acetaldeído	2,2 (2,2)	15,0 (16,7)	11,2 (15,8)
Ácido Acético	1,2 (1,9)	1,8 (2,7)	0,7 (2,9)
Álcool alílico	0,0 (0,1)	0,2 (0,3)	0,1 (0,2)
Ácido propiônico	1,6 (1,9)	1,9 (3,7)	1,5 (3,1)
Ácido Acrílico	0,3 (0,5)	1,7 (4,7)	1,7 (6,5)
Outros	72,1 (80,9)	0,6 (1,7)	16,5 (17,8)
Coque <sup>a</sup> (%)	0,8	2,8	2,7

\* Os valores de conversões e seletividades em duas horas de teste são apresentados fora do parêntese e dentro os valores da decima hora de teste.

<sup>a</sup> Determinado pela perda de massa no TG entre 400 e 1000°C, em atmosfera oxidante, após 10 h de teste.

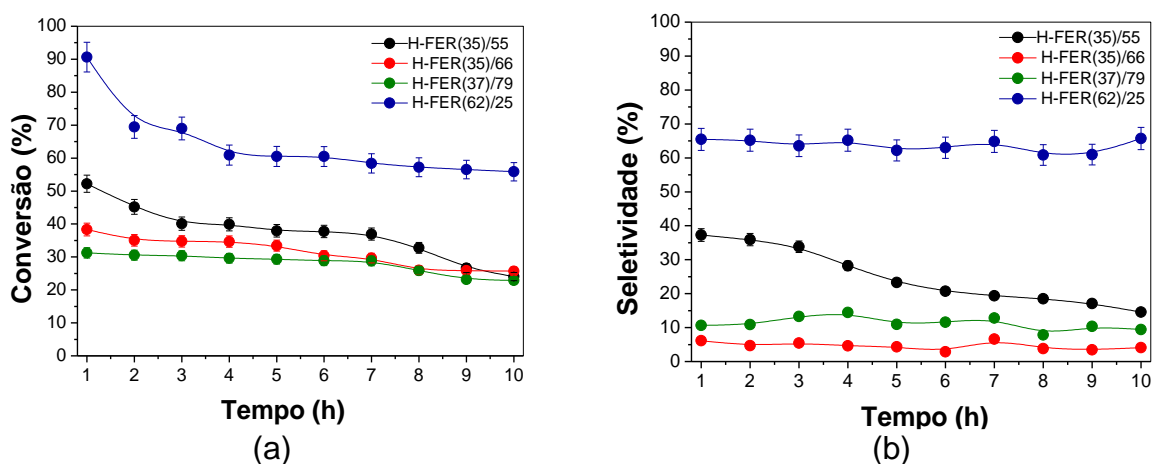
### 5.8.2.3 Efeito da razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ para os zeólitos ferrierita obtidos com piridina.

Os catalisadores obtidos com piridina em meio fluoreto foram avaliados na desidratação de glicerol a acroleína em fase gasosa a 300°C e utilizando ar sintético como gás de arraste. Os perfis de conversão de glicerol e seletividade a acroleína são apresentadas na Figura 39.

A conversão de glicerol segue a seguinte ordem: H-FER(35)/55 > H-FER(35)/66 > H-FER(37)/79. Como as razões molares  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  destas amostras



são todas muito parecidas, pode-se explicar este comportamento com base na densidade total de sítios ácidos, que decresce na mesma ordem (Tabela 7). Entretanto, não foi possível encontrar uma correlação que incluísse a amostra H-FER(62)/25, cuja conversão é superior às das demais amostras. Para esta amostra, especificamente, observa-se uma menor densidade de sítios ácidos totais ( $0,245 \text{ mmol g}^{-1}$ ). O comportamento catalítico anômalo desta amostra é semelhante àquele observado por Kim *et al.*<sup>10</sup> para uma amostra de ferrierita comercial com razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 55$ , e pode ser explicado pela distribuição da força dos sítios ácidos nesta amostra. No caso da H-FER(62)/25 observa-se uma fração de sítios ácidos bem mais fracos (10%), bem como o surgimento de uma fração de sítios ácidos muito fortes, atribuídos a espécies de alumínio fora da rede, os quais podem resultar no comportamento observado.



**Figura 39.** Conversão de glicerol (a) e seletividade a acroleína (b) utilizando os zeólitos sintetizados com piridina a  $300^\circ\text{C}$ , efeito da razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  na reação de desidratação do glicerol em fase gasosa, em ar sintético, massa de  $0,1 \text{ g}$  e razão  $W/F = 39,7 \text{ g s mmol}^{-1}$ .

Como observado na Tabela 16, os balanços de massa para as amostras H-FER(35)/55, H-FER(35)/66, H-FER(37)/79 são pobres ao tempo em que o balanço da amostra H-FER(62)/25 é bem melhor. Para esta amostra os subprodutos principais são o acetaldeído e o ácido acrílico, este último, produto da oxidação da acroleína, mesmo na ausência de um sítio metálico redox<sup>37</sup>.

**Tabela 16.** Seletividade aos produtos, conversão de glicerol e rendimento a acroleína na desidratação do glicerol a 300°C sobre os zeólitos H-FER(35)/55, H-FER(35)/66, H-FER(37)/79 e H-FER(62)/25.

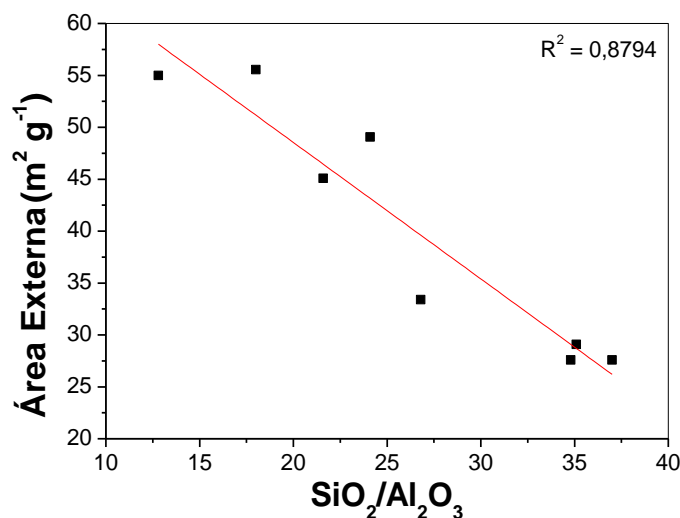
Catalisador	H-FER(35)/55	H-FER(35)/66	H-FER(37)/79	H-FER(62)/25
Temperatura (°C)	300			
Conversão (%)	45,2 (24,0)	35,0 (25,7)	30,6 (22,9)	69,4 (55,9)
Rendimento a acroleína (%)	16,8 (3,5)	1,6 (1,0)	3,3 (2,2)	45,3 (36,7)
<i>Seletividade (%)</i>				
Acroleína	37,3 (14,6)	4,7 (4,1)	10,9 (9,4)	65,2 (65,7)
Acetol	0,4 (0,9)	0,0 (0,1)	0,2 (0,2)	1,5 (1,8)
Propionaldeído	0,8 (1,5)	0,2 (0,1)	0,5 (0,4)	2,1 (3,1)
Acetaldeído	3,2 (5,5)	0,5 (0,3)	1,3 (1,1)	12,0 (10,1)
Ácido Acético	1,9 (5,0)	0,5 (0,6)	1,3 (1,4)	1,2 (1,8)
Álcool alílico	0,0 (0,1)	0,0 (0,0)	0,0 (0,0)	0,3 (0,3)
Ácido propiônico	1,7 (3,1)	0,7 (0,9)	2,1 (1,3)	2,4 (3,0)
Ácido Acrílico	0,6 (2,3)	0,1 (0,1)	0,5 (0,3)	15,0 (13,0)
Outros	54,0 (67,0)	93,2 (93,7)	83,3 (85,7)	0,1 (1,0)
Coque <sup>a</sup> (%)	1,9	0,5	0,5	2,4

\* Os valores de conversões e seletividades em duas horas de teste são apresentados fora do parêntese e dentro os valores da decima hora de teste.

<sup>a</sup> Determinado pela perda de massa no TG entre 400 e 1000°C, em atmosfera oxidante, após 10 h de teste.

### 5.8.3 Estrutura, propriedades e atividade dos catalisadores

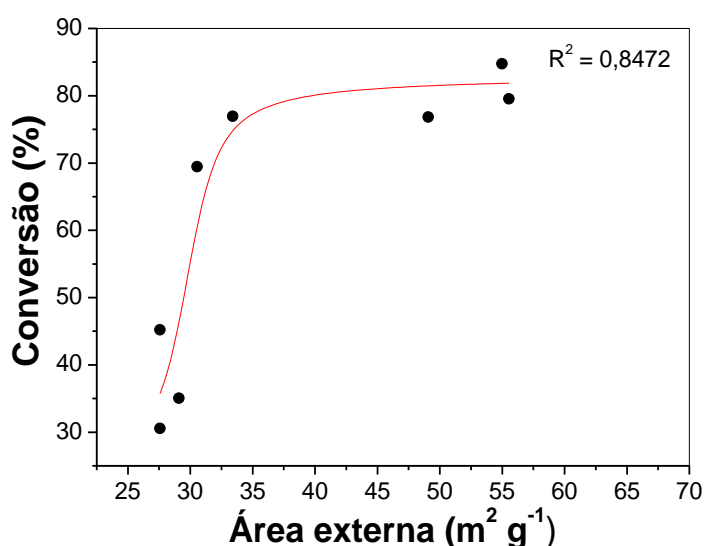
O estudo da razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  com as propriedades texturais dos materiais está ilustrado na Figura 40.



**Figura 40.** Relação área externa pela razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Observa-se que ao retirar a amostra H-FER(62)/25 que apresenta comportamento distinto das demais amostras, a exemplo da baixa cristalinidade, ao aumentar a razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  a área externa do zeólito ferrierita diminui proporcionalmente.

Ao relacionar a conversão de glicerol com a área externa (Figura 41) observou-se que um pequeno aumento na área externa de aproximadamente 27 para 35 altera significativamente a conversão. Por outro lado, a partir deste valor de área externa não é observado grande variação da conversão que segue alta.



**Figura 41.** Relação conversão vs área externa dos catalisadores

As propriedades ácidas foram relacionadas com a seletividade (Figura 42). Observa-se que com o aumento da fração dos sítios ácidos de força moderada há um aumento da seletividade a acroleína confirmando a influência da força ácida na seletividade uma vez que o zeólito apresenta mesma topologia.

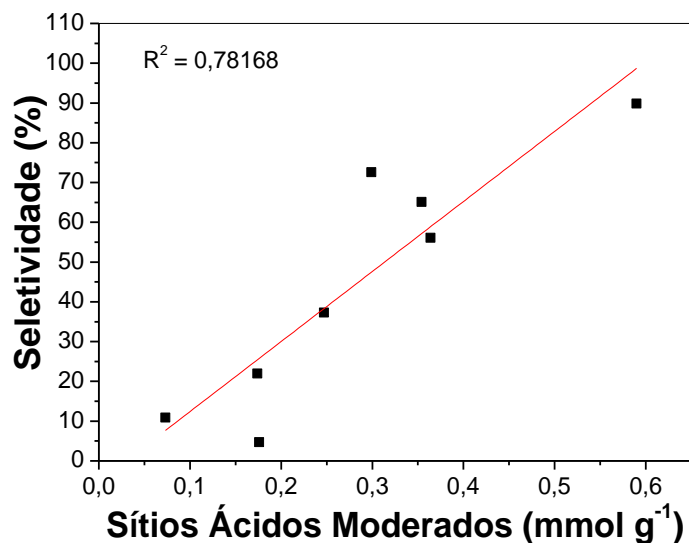
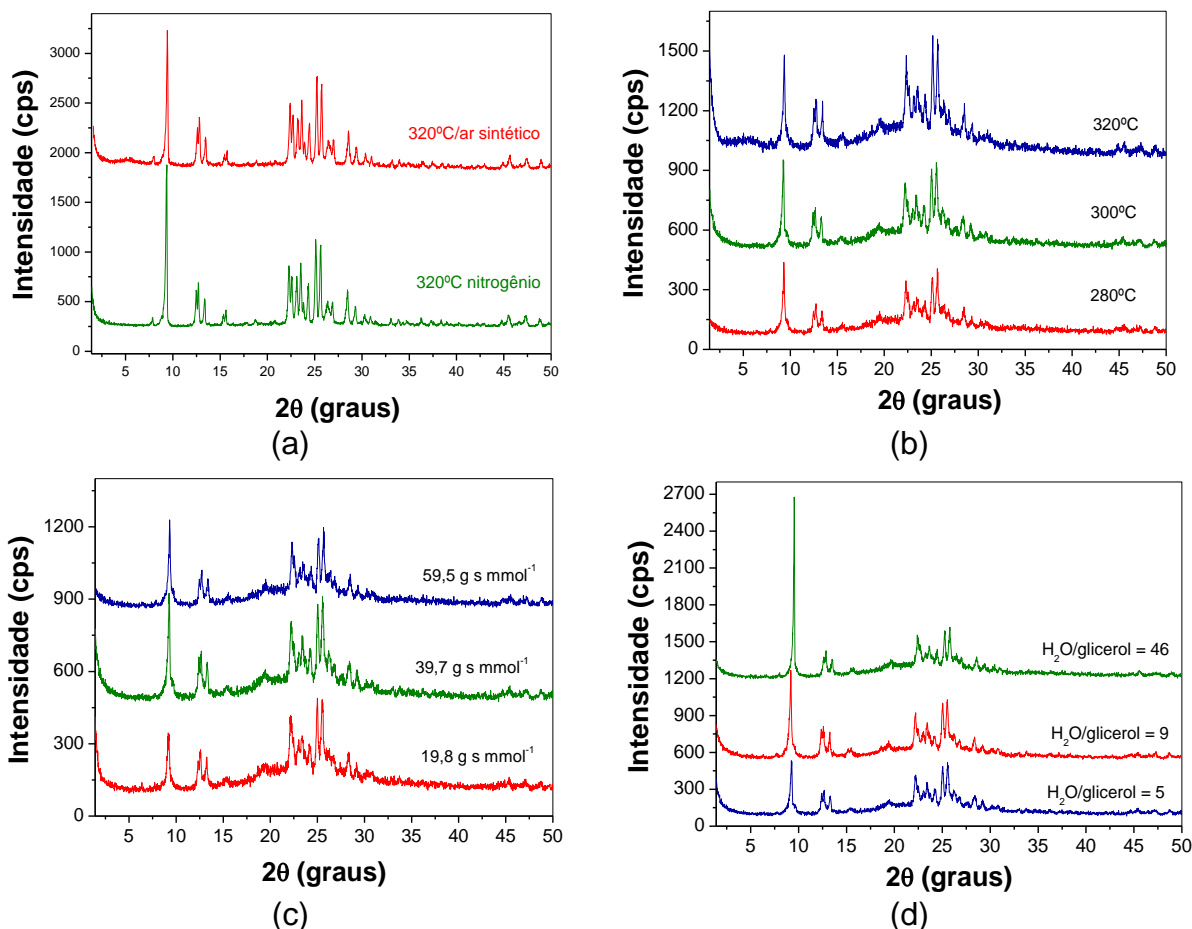


Figura 42. Seletividade por sítios ácidos de força moderada.

### 5.8.3 Caracterizações dos catalisadores pós-teste

Como foi observado na aplicação catalítica do zeólito ferrierita, a conversão de glicerol e seletividade a acroleína diminuem com o decorrer da reação, devido a formação de coque nos canais e cavidades do catalisador. A fim de investigar as possíveis mudanças na estrutura dos materiais, bem como a quantidade de depósitos carbonáceos formados, foram realizadas as análises de difração de raios-X e termogravimetria dos materiais pós-teste.

Os difratogramas de raio X dos materiais pós-teste são apresentados na Figuras 43 e 44.

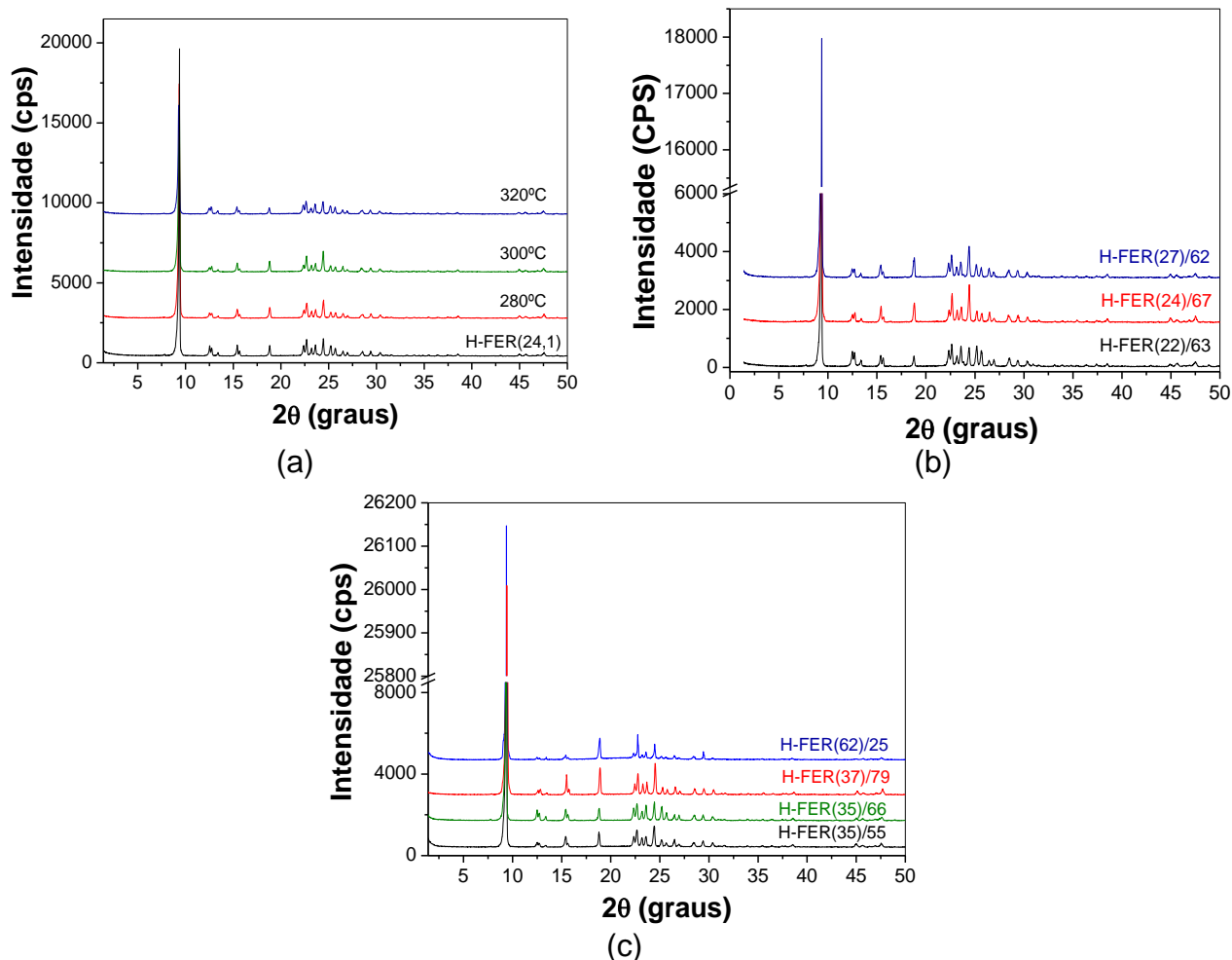


**Figura 43.** Difração de raios-X do catalisador H-FER(13)/37 após 10 h de teste catalítico avaliando os efeitos dos seguintes parâmetros: (a) natureza do gás de arraste; (b) temperatura de reação; (c) tempo espacial, razão W/F; e (d) razão molar  $\text{H}_2\text{O}$ /glicerol.

Não foram observadas grandes modificações nos padrões de difração de raios X, indicando que a estrutura do zeólito ferrierita permanece praticamente inalterada após as 10 h de teste catalítico. Em alguns casos há uma variação da intensidade dos picos em baixo ângulo, devido à reidratação da estrutura, ou leves mudanças na intensidade do halo amorfo, que pode estar associada à formação de coque não cristalino.

Os difratogramas de raios X para os zeólitos obtidos em meio fluoreto após 10 h de teste catalítico são apresentados na Figura 38. Não são observadas mudanças significativas no padrão de difração de raios X, nem alterações nas intensidades dos picos, sugerindo que a estrutura dos materiais obtidos em meio fluoreto é mais

estável. Não se percebe a formação de halo amorfo referente a depósitos carbonáceos, porque como mostrado anteriormente a formação de coque é menor sobre estes materiais.

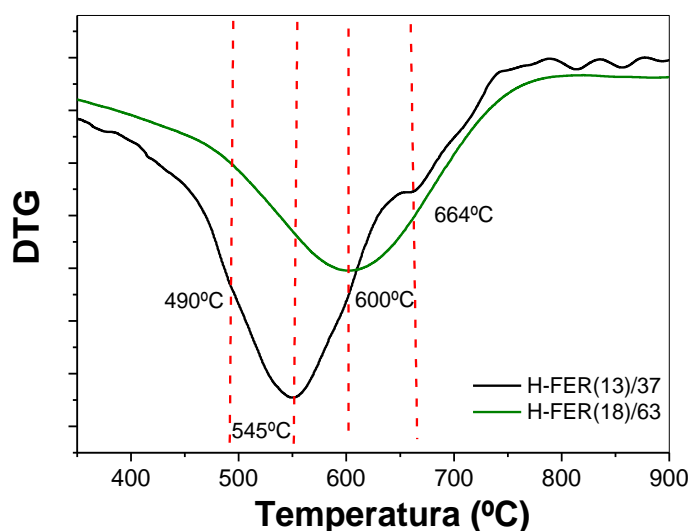


**Figura 44.** Difração de raios-X dos catalisadores obtidos em meio fluoreto, efeito da temperatura H-FER(24)/67 (a), obtidos com piridina e n-butilamina (b) e com piridina (c) efeito da razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  após teste catalítico.

A análise termogravimétrica dos materiais após 10 horas de reação foi realizada em atmosfera oxidante a fim de caracterizar a natureza e a quantidade de coque formado na reação. Os dados quantitativos foram apresentados nas Tabelas 9 a 16. As curvas termogravimétricas derivadas são mostradas na Figura 45 e 46.

A partir da análise da Figura 45 observa-se para o catalisador H-FER(13)/37 três eventos de perda de coque<sup>10</sup>. O ombro na temperatura de 490°C resultante da

presença de coque instável, provavelmente formado na superfície externa dos cristalitos. O evento em 545°C de maior intensidade presente nos poros com acesso pelos anéis de 10 membros presentes nesta topologia zeolítica e o ombro e 664°C que pode ser resultante do coque mais estável ou de mais difícil remoção presentes nos poros com aberturas de dois membros, bem como nas cavidades ferrierita que são formadas pelas intersecções dos poros com abertura de oito e seis membros.

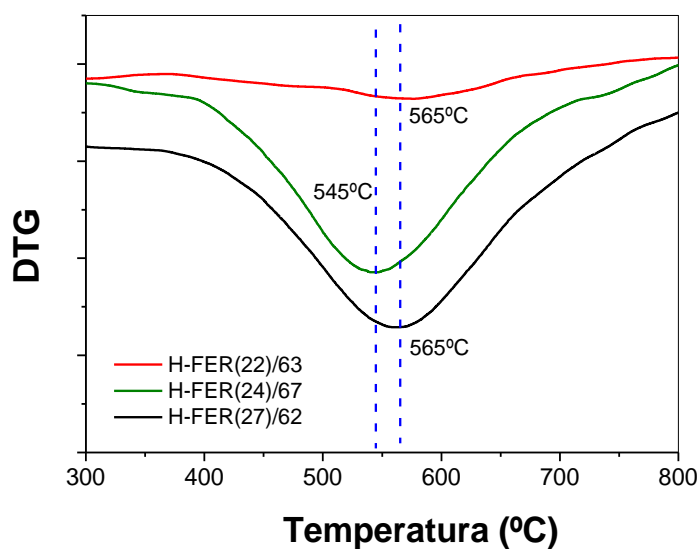


**Figura 45.** Termogravimetria dos catalisadores H-FER(13)/37 e H-FER(18)/63, obtidos em meio hidróxido após 10 h de teste catalítico realizado a 300°C sob o fluxo de ar sintético.

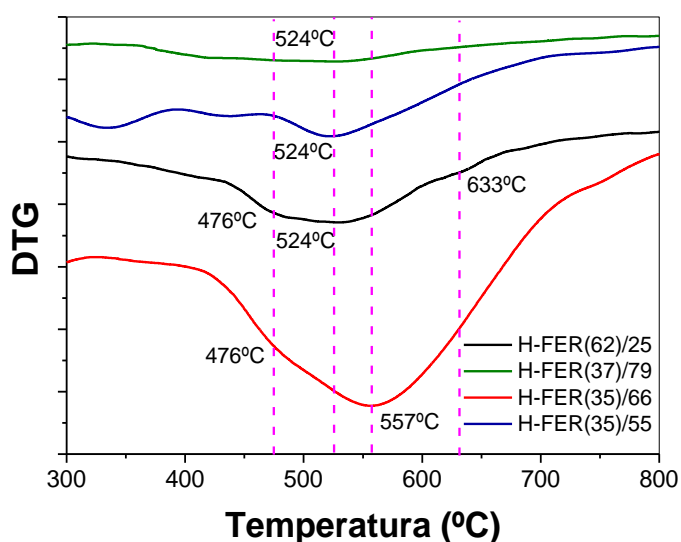
O catalisador H-FER(18)/63 por outro lado, apresenta apenas um dos picos de romorção de coque. Localizado na temperatura de 600°C este evento pode estar relacionado ao coque depositado nos poros do zeólito, portanto, apresentando um deslocamento para região de temperatura mais alta. Este resultado sugere que a maior cristalinidade e área de microporos deste catalisador dificulte uma maior remoção deste coque o que está de acordo com a maior perda de conversão durante as 10 h de corrida quando comparado com o catalisador H-FER(13)37.

As análises de DTG para os catalisadores sintetizados em meio fluoreto após 10 h de teste catalítico apresentados na Figura 46 a e b.

Observa-se as para os catalisadores H-FER(22)/63, H-FER(24)/67 e H-FER(27)/62 sintetizados com piridina e n-butilamina o evento de queima do coque dentro dos poros de acesso pelos anéis de 10 membros (Figura 46 a). Os demais eventos de queima são suprimidos devido a maior faixa de temperatura do evento em torno de 565°. As intensidades das perdas também estão de acordo com os valores de perdas quantificadas após 10 h apresentadas na Tabela 15.



(a)



(b)

**Figura 46.** Termogravimetria dos catalisadores obtidos em meio fluoreto, obtidos com piridina e n-butilamina (a) e com piridina (b) após teste catalítico.



Os eventos de perdas do coque para os catalisadores obtidos com piridina após 10 h de teste apresentados na Figura 46 b. São observados os três tipos de coque presnetes na estrutura do zeólito, sendo que estes são mais bem observados para o catalisador H-FER(62)/25.

Observa-se que tanto para o catalisador sintetizado em meio hidróxido como fluoreto a utilização de oxigênio não é o suficiente para queimar o coque que é depositado no catalisador. Porém, além das conversões de glicerol e seletividade a acroleína serem maiores do que as apresentadas na literatura para esta reação, a utilização consegue remover partes dos sítios necessários ara que a reação continue ocorrendo. Além disso, o coque formado pode ser queimado a partir de um tratamento a 500°C sob atmosfera de ar sintético durante uma hora e com isso o material pode ser reavaliado na desidratação de glicerol por mais vezes<sup>37</sup>.

#### **5.8.4. Comparação dos catalisadores mais ativos**

A Tabela 17 apresenta a conversão de glicerol e seletividade a acroleína após a 2ª e 10ª hora de teste para os catalisadores mais ativos avaliados na desidratação do glicerol a acroleína e catalisadores relatados na literatura atentando par a comparação em mesmas condições experimentais. Observa-se que a maioria dos catalisadores avaliados neste trabalho apresentaram conversões de glicerol iguais ou superiores aos encontrados na literatura na 2ª hora de corrida. Além disso, estes materiais se destacaram ainda mais nas últimas horas de reação, por obter altas conversão de glicerol e seletividades a acroleína. O catalisador H-FER(13)/37 quando avaliado utilizando nitrogênio como gás de arraste já apresentava conversões de glicerol e seletividade a acroleína comparáveis as encontradas por

Kim *et al*<sup>10</sup>. Ao inserir a atmosfera oxidante e variar os parâmetros experimentais se obteve altas conversões não somente nas horas iniciais bem como nas últimas horas de reação.

**Tabela 17.** Comparação do desempenho catalítico dos catalisadores mais ativos na desidratação do glicerol a acroleína em fase gasosa.

Catalisador	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	T (°C)	W/F (g s mmol <sup>-1</sup> )	χ <sub>glycerol</sub> (%)	S <sub>acroleína</sub>	Refs.
H-ZSM-5	23	315	46,2	36,3 (20,6)	45,8 (41,6)	10
H-ZSM-5	150	315	46,2	75,8 (26,5)	63,8 (43,6)	9
H-β	27	315	46,2	74,8 (34,0)	46,7 (39,5)	10
H-β	25	315	46,2	76,4 (28,9)	45,8 (34,1)	10
H-ferrierita	20	315	46,2	42,0 (19,8)	40,7 (37,5)	10
H-ferrierita	55	315	46,2	45,6 (11,6)	59,0 (46,8)	10
H-MCM-22	30	320	41,6	99,8 (20,2)	50,1 (21,3)	37
H-FER(13)	13	320	39,7	84,8 (44,8)	89,9 (58,3)	-
H-FER(13)	13	300	39,7	82,8 (47,6)	80,3 (58,8)	-
H-FER(62)	62	300	39,7	69,5 (55,9)	65,2 (65,7)	-
H-FER(24)	24	300	39,7	76,8 (55,3)	72,6 (62,4)	-
H-FER(27)	27	300	39,7	76,9 (53,1)	65,1 (50,2)	-
H-FER(24)	24	300	39,7	84,8 (51,3)	89,9 (58,3)	-
H-FER(13)	13	300	59,5	69,6 (52,8)	83,2 (78,0)	-
H-FER(18)	18	300	39,7	79,5 (26,4)	56,1 (28,3)	-
H-FER(13)	13	280	39,7	80,2 (50,3)	89,8 (56,5)	-
H-FER(13)♠	13	320	39,7	85,2 (27,2)	86,8 (23,6)	-
H-FER(13)	13	320	39,7	52,8 (44,4)	72,6 (45,1)	-

\* Os valores de conversões e seletividades em duas horas de teste são apresentados fora do parêntese e dentro os valores da decima hora de teste.

♠ utilizando nitrogênio como gás de arraste.

Os resultados de seletividade a acroleína também foram mais altas para o zeólito ferrierita sintetizados em meio fluoreto, com razões molares SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 24, 27 e 62. Porém há ainda uma necessidade de melhor conhecimento do comportamento destes catalisadores que não são muito explorados na literatura. Dentre eles o zeólito H-FER(24)/67 foi o que apresentou melhor desempenho sendo um excelente catalisador pois além da atividade, apresenta baixo teor de coque formado.

## 7 CONCLUSÕES

O zeólito ferrierita foi sintetizado com sucesso tanto em meio hidróxido, quanto em meio fluoreto, resultando em materiais com diferentes morfologias e tamanhos de cristalitos.

Não foi possível obter grande variação na razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , devido à dificuldade de incorporação de Si ou de Al nos diferentes agentes mineralizantes.

Os catalisadores apresentaram altas conversões de glicerol e seletividade a acroleína, inclusive com desempenhos iguais e superiores aos encontrados na literatura.

A utilização de ar sintético como gás de arraste promove a queima do coque termoinstável, regenerando parcialmente a atividade do catalisador.

O desempenho dos catalisadores é favorecido em temperaturas de  $300^\circ\text{C}$ , razões molares  $\text{H}_2\text{O}/\text{glicerol}$  baixas e tempos espaciais (W/F) menores.

A maior densidade de sítios ácidos totais favorece maiores conversões de glicerol em meio hidróxido, enquanto uma maior fração de sítios moderados favorece a seletividade a acroleína em ambos os meios.

Apesar de apresentar menores densidades de sítios ácidos totais, os catalisadores obtidos em meio fluoreto obtiveram altas conversões de glicerol e seletividade à acroleína, sugerindo uma correlação com área externa dos cristalitos e conversão.

O zeólito ferrierita obtido em meio fluoreto apresenta a vantagem de desativar menos por formação de coque sobre os sítios ativos.

Os subprodutos de reação são compostos oxigenados interessantes do ponto de vista industrial.

## PERSPECTIVAS

- Realizar a determinação de acidez por adsorção de piridina (FTIR – piridina) dos catalisadores para uma melhor identificação dos sítios de Brönsted e Lewis.
- Analisar os materiais por Ressonância Magnética Nuclear de  $^{29}\text{Si}$  e  $^{27}\text{Al}$  (RMN de  $^{29}\text{Si}$  e  $^{27}\text{Al}$ ) dos catalisadores pré e pós-teste a fim de identificar os tipos de coordenação de alumínio presente e a razão molar Si/Al, principalmente para os zeólitos obtidos em meio fluoreto.
- Estudo da adsorção de glicerol sobre o zeólito ferrierita assistida por espectroscopia na região do infravermelho.

## 8. REFERÊNCIAS

1. TALEBIAN-KIAKALAEH, A.; AMIN N. A. S; HEZAVEH, H. Glycerol for renewable acrolein production by catalytic dehydration, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 40, 28 – 59, 2014.
2. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. **BOLETIM MENSAL DO BIODIESEL**, Dez./2014. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/?pg=73584&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1421084723497>> Acessado em: 12/jan./2015.
3. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. **RESOLUÇÃO ANP Nº 02/2011**. Disponível em: <[\\$3.0\\$q=\\$x=\\$nc=9362](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2011/janeiro/ranp%20%20-%202011.xml?f=templates$fn=documentframe.htm)>, Acessado em: 12/jan./2015.
4. MOTA, C., DA SILVA, C. GONÇALVES, V. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da Glicerina de produção de biodiesel, **Química Nova**, v. 32, 639. 2009.
5. KATRYNIOK, B.; PAUL, S.; DUMEIGNIL, F.; Recent developments in the field of catalytic dehydration of glycerol to acrolein, **American Chemical Society**, 3, 1819 – 134, 2013.
6. OECD-FAO Agricultural Outlook 2014 – 2023. Disponível em: <[http://stats.oecd.org/Index.aspx?datasetcode=HIGH\\_AGLINK\\_2014&lang=en#](http://stats.oecd.org/Index.aspx?datasetcode=HIGH_AGLINK_2014&lang=en#)> Acessado em: 30/dez./2014.
7. PAGLIARO, M.; CIRIMINNA, R; KIMURA, H; ROSSI M.; DELLA PINA C. From Glycerol to Value-Added Products, **Angew. Chem. Int**, v. 46, p. 4434–4440, Ed. 2007.

8. CHAI, S. H.; WANG, H. P.; LIANG, Y.; XU, B. Q., Sustainable production of acrolein: investigation of solid acid-base catalysts for gas-phase dehydration of glycerol. **Green Chemistry**, 9, (10), 1130-1136, 2007.
9. KIM, Y. T.; JUNG, K. D.; PARK, E. D., Gas-phase dehydration of glycerol over ZSM-5 catalysts. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.131, (1-3), 28-36. 2010.
10. KIM, Y. T.; Jung K. D.; Park E. D. A comparative study for gas-phase dehydration of glycerol over H-zeolites **Appl. Catal. A**, v. 393, p. 275-287, 2011.
11. JIA, C. J.; LIU, Y.; SCHMIDT, W.; LU, A. H.; SCHUTH, F. Small-sized HZSM-5 zeolite as highly active catalyst for gas phase dehydration of glycerol to acrolein. **Journal of Catalysis**, 269, (1), 71-79, 2010.
12. PHILIP A. VAUGHAN, The Crystal Structure of the Zeolite Ferrierite, *Acta Cryst.* V. 21, p 983-990, 1966.
13. A. KUPERMAN, S.; NADIMI, S.; OLIVER, G.A.; OZIN, J.M.; GARCES,; Olken, MM. Non-aqueous synthesis of giant crystals of zeolites and molecular sieves. **Nature**, 365, 239-242, 1993.
14. CAULLET P.; PAILLAUD, J-L.; SIMON-MASSERON, A.; SOULARD, M.; PATARIN, J. L. The fluoride route: a strategy to crystalline porous materials, **C. R. Chimie** 8, p. 245–266, 2005.
15. RAHMAT, N.; ABDULLAH, A. Z.; MOHAMED, A. R. Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: A critical review, **Renewable and sustainable energy reviews**, 14, 987–1000, 2010.

- 16.KAWASHIMA, A.; MATSUBARA, K.; HONDA, K., Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 99, (9), p. 3439-3443, 2008.
- 17.ZHOU, C. H. C.; BELTRAMINI, J. N.; FAN, Y. X.; LU, G. Q. M., Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. **Chemical Society Reviews** v. 37, (3), p. 527-549, 2008.
- 18.BERH, A.; EILTING, J.; IRAWADI, K.; LESCHINSKI, J.; LINDNER, F. Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol. **Green Chemistry**, 10, (1), 13-30, 2007.
- 19.KATRYNIOK, B.; PAUL, S.; BELLIERE-BACA, V.; REY, P.; DUMEIGNIL, F. Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol, **Green Chem.**, 12, 2079–2098, 2010.
- 20.CALLAM, C.S.; SINGER, S. J.; LOWARY, T. L.; HADAD, C. M. **J. Am. Chem. Soc.**, 123, 11743–11754, 2001.
- 21.NIMLOS, M. R.; BLANKSBY, S. J.; QIAN, X. H.; HIMMEL, M. E.; JOHNSON, D. K. Mechanisms of glycerol dehydration. **Journal of Physical Chemistry A**, 110, (18), 6145-6156, 2006.
- 22.TSUKUDA, E.; SATO, S.; TAKAHASHI, R.; SODESAWA, T. Production of acrolein from glycerol over silica-supported heteropoly acids. **Catalysis Communications**, 8, (9), 1349-1353, 2007.
- 23.DELEPLANQUE, L.; 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**, 157, 351–358, 2010.

24. EISUKE YODA, AYAKO OOTAWA, Dehydration of glycerol on H-MFI zeolite investigated by FT-IR, **Applied Catalysis A**, 360, 66–70, 2009.
25. SCHERING-KAHLBAUM FR695931, 1930
26. GROLL, H.; HEARNE, G. (SHELL), US 2042224, 1936.
27. HOYT, H.; MANNINEM, T. (US IND. CHEMICALS. INC.) US 2558520.
28. NEHER, A.; HAAS, T.; ARNTZ, D.; KLENK, H.; GIRKE, W. (DEGUSSA), DE 4238493, 1994.
29. NEHER, A.; HAAS, T.; ARNTZ, D.; KLENK, H.; GIRKE, W. (DEGUSSA), US 5387720, 1995.
30. DUBOIS, J.; DUQUENNE, C.; HOELDERICH, W.; KERVENNAL, J. WO2006087084-A2, 2006.
31. ALHANASH, A.; KOZHEVNIKOVA, E. F.; KOZHEVNIKOV, I. V. Gas-phase dehydration of glycerol to acrolein catalysed by caesium heteropoly salt. **Applied Catalysis a-General**, 378, (1), 11-18, 2010.
32. CARRIÇO, C.S.; CRUZ, F.T.; SANTOS, M.B.; PASTORE, H.O., ANDRADE, H.M.C.; MASCARENHAS, A.J.S, Efficiency of zeolite MCM-22 with different SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molar ratios in gas phase glycerol dehydration to acrolein, **Microporous and Mesoporous Materials** v. 181 p. 74–82, 2013.
33. LI, X. Z., (SHANGHAI HUAYI ACRYLIC ACID CO) CN 101070276, 2007.
34. ZHUANG, A.; ZHANG, C.; WEN, S.; ZHAO, X.; WU, T. (SHANGHAI HUAYI ACRYLIC ACID CO) CN 101225039, 2008.
35. OKUNO, M.; MATSUNAMI, E.; TAKAHASHI, T.; KASUGA, H.; (NIPPON CATALYTIC CHEM. IND.), WO 2007132926, 2007.



36. WANG, Z.; WANG, L.; JIANG, Y.; HUNGER, M.; HUANG, J. Cooperativity of Brønsted and Lewis Acid Sites on Zeolite for Glycerol Dehydration, **American Chemical Society**, 4, 1144–1147, 2014.
37. GU, Y. L.; CUI, N. Y.; YU, Q. J.; LI, C. Y.; CUI, Q. K. Study on the influence of channel structure properties in the dehydration of glycerol to acrolein over H-zeolite catalysts. **Applied Catalysis A-General**, 429, 9-16, 2012.
38. DALLA COSTA, B.O.; PERALTA, M. A.; QUERINI, C. A. Gas phase dehydration of glycerol over, lanthanum-modified beta-zeolite, **Applied Catalysis A: General**, 472, 53–63, 2014.
39. MASCARENHAS, A.J.S.; Oliveira, E.C.; PASTORE, H.O. *Peneiras moleculares: selecionando as moléculas por seu tamanho*, **Química Nova na Escola: Cadernos Temáticos**, p.25-34, 2001.
40. BARRER, R. M.; DENNY, P. J. **J. Chem. Soc**, 971, 1961.
41. Santi Kulprathipanja, **Zeolites in Industrial Separation and Catalysis**. Edited by Copyright © WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim ISBN: 978-3-527-32505-4, 2010.
42. MICHEL GUISET, *Zeólitos um nanomundo ao serviço da catálise, fundações calouste gulbenkian*, 2004.
43. RUSSELL E. MORRIS, SCOTT J. WEIGEL.F, The synthesis of molecular sieves from non-aqueous solvents, **Chemical Society Reviews**, v. 26 p. 309–317, 1997.
44. RUREN XU, WENQIN PANG, *-Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials\_ Synthesis and Structure –Interscience*, 2007.

45. ALMUDENA GARCÍA SÁNCHEZ, **tese de doutorado Computational Study of Adsorption and Diffusion in Zeolites with Cations**, Seville Spain November 2011.
46. JIRI CEJKA-Zeolites and Ordered Mesoporous Materials\_ **Progress and Prospects\_ The 1st FEZA School on Zeolites**, Prague, Czech Republic, August 20-21, 2005.
47. ADÃO BENVINDO DA LUZ, **Zeólitas: propriedades e usos industriais**, Rio de Janeiro: **CETEM/CNPq**, 1995.
48. CARDOSO D., **Apostila do curso Peneiras Moleculares: Propriedades e aplicações**, Prof. Dr. Dilson. Professor Titular do Departamento de Engenharia Química da UFSCar, São Paulo, Brasil, 2013.
49. LOK, B.M.; CANNAN T.R.; MESSINA, C.A., **The role of organic molecules in molecular sieve synthesis**, **Zeolites**, v.3, p.282-291, 1983.
50. GIANNETTO, G., **Zeolitas, Caract., Prop. y Aplicaciones Industriales**. Venezuela, p.170, 1990.
51. NYVIT, J.; HOSTOMSKY. J.; GIULIETTI, M., **Cristalização**, Ed. UFSCar, p160, 2001.
52. LE PAGE J.F. et al, **Catalyse de contact**, Ed. **Technip**, p.622, 1978
53. MARTÍNEZ, C.; PÉREZ-PARIENTE, J. **Zeolites and ordered porous solids: fundamentals and applications**. 3<sup>rd</sup> FEZA school on zeolites valencia spain, july 8-9, 2011.
54. FLANIGEN, E.M.; BEKKUM, H. V.; JANSEN J.C., **Introduction to Zeolite Science and Practice** , Vol. 58, 1991.
55. LUNA FERNANDO J. **Modificação de zeólitas para uso em catálise**, **Quim. Nova**, Vol. 24. 6, 885-892, 2001.

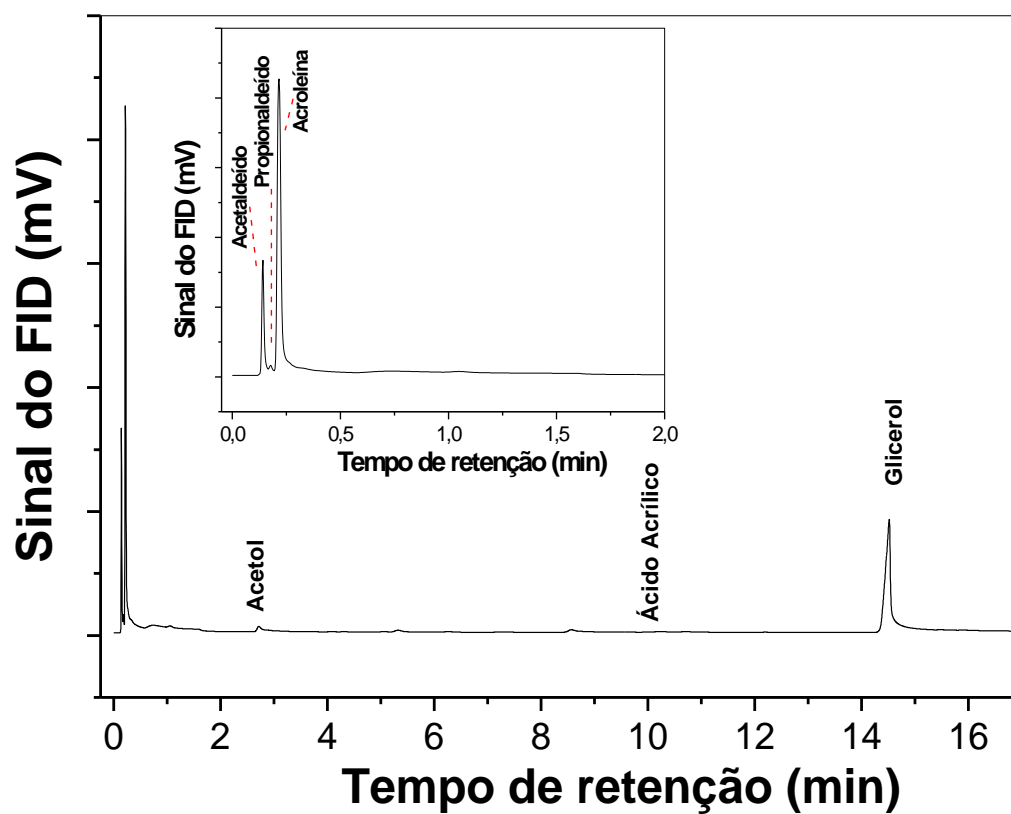
56. INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION Disponível em: <<http://www.iza-structure.org/databases.>>. Acesso em: 27 dez. 2014.
57. FJELLVAG, H.; LILLERUD, K.P.; NORBY, P.; SORBY, K. Structural properties of some ferrierite-type zeolites, **Zeolites**, v. 9, 152-158, March, 1989.
58. KIM, T. J.; AHN A, W.S.; HONG, S. B.; Synthesis of zeolite ferrierite in the absence of inorganic cations, **Microporous Materials** v. 7 p. 35-40, 1996.
59. SCHREYECK, L.; CAULLET, P.; MOUGENEL, J. C.; GUTH, J. L. MARLER, B. PREFER: a new layered (alumino) silicate precursor of FER-type zeolito, **Microporous Materials** v.6, p.259-271, 1996.
60. RAKOCZY, R. A.; TRA, Y.; KORTUNOV, P.; VASENKOV, S.; KARGER, J.; WEITKAMP, J.; Synthesis of large crystals of all-silica zeolite ferrierite, **Microporous and Mesoporous Materials**, v.104, p.179–184 2007.
61. JACOBS, P.A.; MARTENS, J.A.; **Stud. Surf. Sci. Catal.** v. 33, p. 217, 1987.
62. BARRER, R. M.; MARSHALL, D. J.; **J. Chem.Soc.** p. 485 1964.
63. GIES, H.; GUNAWARDANE, R.P.; One-step synthesis, properties and crystal structure of aluminium-free ferrierite, **Butterworth & Co. (Publishers) Ltd**, p. 442-445 1987.
64. HIDEYUKI OKA; HIROSHI OHKI. **The Japan Society for Analytical Chemistry**, v. 26, p. 411–416, 2010.
65. PINAR, A. B.; GOMEZ-HORTIGUELA, L.; PEREZ-PARIENTE, J.; Cooperative Structure Directing Role of the Cage-Forming Tetramethylammonium Cation and the Bulkier Benzylmethylpyrrolidinium in the Synthesis of Zeolite Ferrierite, **Chem. Mater.** 19, 5617-5626, 2007.
66. MÁRQUEZ-ALVAREZ, C.; PINAR, A. B.; GARCÍA, R.; GRANDE-CASAS, M.; PÉRES-PARIENTE, J.; Influence of Al distribution and defects concentration

- of ferrierite catalysts synthesized from Na-free gels in the skeletal isomerization of n-butene, **Top Catal.**, 52, 1281–1291, 2009.
67. CAÑIZARES, P.; CARRERO, A.; Dealumination of ferrierite by ammonium hexafluorosilicate treatment: characterization and testing in the skeletal isomerization of n-butene, **Applied Catalysis A: General** 248 227–237.
68. DOMOKOS, L.; LEFFERTS, L.; SESHAN, K.; LERCHER, J. A.; The importance of acid site locations for n-butene skeletal isomerization on ferrierite, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** v. 162, p. 147–157 2000.
69. GUO, J.; CHENG, X-W.; ZHOU, W-Z.; LONG, Y-C.; Studies on crystallography, stability, acidity and skeletal isomerization of C5 olefins of THF-FER zeolite, **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 79 p. 319–328, 2005.
70. AFONSO, J. C.; LIMA, T. S.; CAMPOS, P. C.; PINHEIRO, A. A. de S. Recuperação de metais de catalisadores mássicos e monometálicos. **Química Nova**, vol.26, n.6, pp. 924-930, 2003.
71. AHEDI, R. K.; KOTASTHANE, A. N.; Studies in the Crystallization of Ferrierite (FER) Type Zeolites in Presence of Promoting Medium, **Journal of Porous Materials** 4, p.171–179 1997.
72. SHI, Z.; MENG, Y. W. C.; LIU, X. Hydrothermal conversion of magadiite into mordenite in the presence of cyclohexylamine, **Microporous and Mesoporous Materials** 176 p.155–161, 2013.
73. GOGEBAKAN, Z.; YÜCEL, H.; CULFAZ, A.; Crystallization Field and Rate Study for the Synthesis of Ferrierite, **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 46. P. 2006-2012, 2007.

74. PEREGO, G.; BELLUSSI, G.; MILLINI, R.; ALBERTI, A.; ZANARDI, S.; B-containing molecular sieves crystallized in the presence of ethylenediamine. Part II: crystal structure of as-synthesized B-MFI, **Microporous and Mesoporous Materials** 58, 213–223, 2003.
75. CANDAMANO, S.; FRONTERA, P.; KORA'NYI, T.I.; MACARIO, A.; CREA, F.; NAGY, J.B. Characterization of (Fe,Al)FER synthesized in presence of ethylene glycol and ethylene diamine, **Microporous and Mesoporous Materials**, 127, 9–16, 2010.
76. MARTHALA, V. R. R.; HUNGER, M.; KETTNER, F.; KRAUTSCHEID, H.; CHMELIK, C.; KÄRGER, J.; WEITKAMP, J. Solvothermal synthesis and characterization of large-crystal all-silica, aluminum-, and boron-containing ferrierite zeolites. **Chemistry of Materials**, 23, 2521–2528, 2011.
77. ASENSI, M. A.; MARTÍNEZ, A. Selective isomerization of n-butenes to isobutene on high Si/Al ratio ferrierite in the absence of coke deposits: implications on the reaction mechanism. **Applied Catalysis A: General**, 183 155–165, 1999.
78. PEIXOTO, D. P. B.; MENEZES, S. M. C.; SILVA, M. I. P. Influence of different processes of dealumination on acid properties of an H-ferrierite zeolite, **Materials Letters**, 57, 3933–3942, 2003.
79. BALBUENA, P. B.; GUBBINS, K. E. Theoretical interpretation of adsorption behavior of simple fluids in slit pores, **Langmuir**, 9, 1801 – 1814, 1993.
80. Kamimura, Y.; Kowenje, C.; Yamanaka, K.; Itabashi, K.; Endo, A.; Okubo, T. Synthesis of hydrophobic siliceous ferrierite by using pyridine and sodium fluoride, **Microporous and Mesoporous Materials**, 181, 154 – 159, 2013.

81. FUENTES-ORDÓÑEZ, E.G.; SALBIDEGOITIA, J.A.; AYASTUY, J.L.; GUTIÉRREZ-ORTIZ, M.A.; GONZÁLEZ-MARCOS, M.P.; GONZÁLEZ-VELASCO, J.R. High external surface Pt/zeolite catalysts for improving poly styrene hydrocracking, **Catalysis Today**, 227, 163 – 170, 2014.
82. SCHMAL, M. Catálise Heterogênea. Rio de Janeiro: **Synergia**, p.193. 2012.
83. 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.
84. SUPRUN, W.; LUTECKI, M.; HABER, T.; PAPP, H. Acidic catalysts for the dehydration of glycerol: activity and deactivation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 309, p. 71-78, 2009.
85. MARTINUZZI, I.; AZIZI, Y.; DEVAUX, J.-F.; TRETJAK, S.; ZAHRAA, O.; LECLERC, J.-P. Reaction mechanism for glycerol dehydration in the gas phase over a solid acid catalyst determined with on-line gas chromatography. **Chemical Engineering Science**, v. 116, p. 118-127, 2004.

## APÊNDICE

APÊNDICE A - Cromatogramas obtidos por CG

**Figura 47.** Cromatograma obtido na análise de cromatografia a gás dos produtos condensáveis.



