



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



AVALIAÇÃO DE CATALISADORES NA REAÇÃO DE DESIDRATAÇÃO DO GLICEROL

Uberlândia - MG - Brasil

2011



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



Avaliação de catalisadores na reação de desidratação do glicerol

Ana Flávia Pinheiro de Campos

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Uberlândia - MG

2011

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 29/07/2011.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Ricardo Reis Soares
Orientador (PPG-EQ/UFU)

Prof. Dr. Cláudio Mota
(IQ-UFRJ)

Dr. Marcelo Rosmaninho
(DQ/UFMG)

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, pelo amor, paciência, confiança e apoio em todos os momentos da minha vida.

A minha irmã, Ana Vitória, pela extrema paciência, ajuda e por todas as noites que estive comigo no laboratório (risos).

Ao Rodrigo Batista Borrás pelas palavras de incentivo, força, amizade e todo amor sempre.

Aos amigos do Laboratório de Processos Catalíticos, Leandro, Leandra, Douglas, Marcos, Marcelo, Wayler e Wender, pelo apoio, ajuda e pelos vários momentos felizes. Este trabalho, sem dúvidas é constituído pela ajuda de cada um de vocês.

Aos meus amigos e alunos de Iniciação Científica, Laura e Rafael.

Ao orientador pela grande oportunidade de trabalho e vivência!

Aos amigos, Izabela, Fabrício, Roberta, Renata, Ricardo Pires, Moilton, Marcos Barrozo e Carlos Henrique Ataíde, pelo apoio, carinho, compreensão, conversas e momentos de grande alegria.

E por fim, a Deus. Sem dúvidas, meu mestrado representou muito mais que uma simples experiência acadêmica em minha vida. Além de todas as dificuldades e todo conhecimento técnico adquirido, meu mestrado trouxe experiências e amizades que levarei por toda minha vida e carreira profissional.

Muito obrigada a todos!

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	i
LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE SÍMBOLOS	x
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xiv
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Glicerol	9
2.1.1 Aplicações do Glicerol	11
2.2 Desidratação do Glicerol	14
2.2.1 Desidratação do glicerol em fase gasosa	18
2.2.1.1 Catalisadores a base de alumina e nióbio	18
2.2.1.2 Catalisadores a base de zeólitas	29
2.3 Mecanismos reacionais da reação de desidratação do glicerol para formação de acroleína	37
2.4 Técnicas de Caracterização	47

2.4.1	Isotermas de adsorção – Técnica de Brunauer, Emmett e Teller (BET)	47
2.4.1.1	Isotermas de adsorção	48
2.4.1.2	Histerese	48
2.4.2	Difratometria de raio-X (XRD)	49
2.4.3	Dessorção a temperatura programada de isopropilamina (TPD-IPA)	53
2.4.4	Oxidação a temperatura programada (TPO)	57
3.	TESTES CATALÍTICOS DA REAÇÃO DE DESIDRATAÇÃO DO GLICEROL PARA PRODUÇÃO DE ACROLEÍNA	60
3.1	Materiais e Métodos	60
3.1.1	Gases e Reagentes Utilizados nos Testes Catalíticos e nas Técnicas de Caracterização Catalítica	60
3.1.2	Equipamentos Utilizados no Sistema Reacional e Caracterização dos Catalisadores	61
3.2	Procedimento experimental	62
3.2.1	Preparação dos catalisadores	62
3.2.2	Procedimento para os testes catalíticos	64
3.3	Análise dos produtos da reação	65
3.3.1	Análise dos Produtos da Reação – Fase Gasosa	66

3.3.2	Análise dos Produtos da Reação – Fase Condensada	68
3.3.3	Metodologia dos Cálculos dos Calores de Reação e Constante de Equilíbrio das Reações Isoladas	71
3.4	Caracterização dos catalisadores	72
3.4.1	Técnica de adsorção de nitrogênio - Método BET	72
3.4.2	Difratometria de Raios-X (XRD)	73
3.4.3	Dessorção a temperatura programada de isopropilamina (TPD-IPA)	73
3.4.4	Oxidação a temperatura programada (TPO)	74
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	76
4.1	Análise Termodinâmica do Processo de Desidratação do Glicerol	76
4.1.1	Fundamentos Termodinâmicos do Equilíbrio Químico	76
4.1.2	Análise termodinâmica das reações	79
4.1.2.1	Influência da Pressão	79
4.1.2.2	Influência de Inertes	81
4.1.2.3	Influência da Temperatura	82
4.1.2.3-a	Constante de Equilíbrio em Função da Temperatura	82

4.1.2.3-b	Calores de Reação em Função da Temperatura	84
4.2	Caracterização dos catalisadores	88
4.2.1	Isotermas de Fisissorção de Nitrogênio	88
4.2.2	Difratometria de Raio-X	94
4.2.3	Dessorção a temperatura programada de isopropilamina (TPD-IPA)	100
4.3	Testes Catalíticos	106
4.3.1	Conversão de glicerol em função do período e da temperatura reacional	106
4.3.2	Oxidação a Temperatura Programada (TPO)	113
4.3.3	Seletividade dos produtos em função da temperatura reacional e do tipo de catalisador	121
4.3.3.1	Isoconversão de Glicerol superior a 95 %	122
4.3.3.2	Isoconversão de Glicerol de 50 %	123
4.3.3.3	Isoconversão de Glicerol de 40 %	124
4.3.3.4	Isoconversão de Glicerol de 35 %	126
4.3.3.5	Isoconversão de Glicerol de 25-30 %	126
4.3.3.6	Isoconversão de Glicerol inferior a 10 %	127

4.3.4	Energia de ativação e Frequências reacionais	128
5.	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	131
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	135
APÊNDICE A:	Propriedades Termodinâmicas	145
APÊNDICE B:	Análise dos Produtos de Reação	149
APÊNDICE C:	Cálculos de Dessorção a Temperatura Programada de Isopropilamina (TPD-IPA)	153
APÊNDICE D:	Cálculos de Oxidação a Temperatura Programada (TPO) ..	156
APÊNDICE E:	Equação de Arrhenius	158

Lista de Tabelas

- 2.1: Propriedades físico-químicas do glicerol puro. Modificada de LIDE et al. 2006 apud ARAUJO; LIMA 2011.
- 2.2: Diversas aplicações do glicerol. Modificada de RAHMAT et al. 2010.
- 2.3: Propriedades texturais dos catalisadores de Nb_2O_5 calcinados sob diferentes temperaturas. Modificada de CHAI et al. 2007b.
- 2.4: Propriedades físicas dos catalisadores sólidos ácidos.
- 2.5: Influência do tratamento hidrotérmico nas propriedades texturais da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.
- 2.6: Áreas dos picos dos espectros de TPO dos catalisadores de equilíbrio.
- 3.1: Temperatura de calcinação dos catalisadores utilizados.
- 4.1: Reações químicas consideradas na análise termodinâmica.
- 4.2: Constante de equilíbrio das reações em função da temperatura.
- 4.3: Variação de entalpia das reações do glicerol em função da temperatura.
- 4.4: Dados de área superficial BET, tamanho médio e volume dos poros dos catalisadores.
- 4.5: Tamanho médio dos cristalitos dos catalisadores.
- 4.6: Quantidades de sítios ácidos de Lewis e Bronsted e acidez total (milimols de sítios ácidos/grama de catalisador) para os catalisadores, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-350}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-600}$, $\text{NbOPO}_4\text{-350}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-400}$ e ZeFAU-500 .
- 4.7: Resumo dos resultados dos testes catalíticos para os catalisadores comerciais.

- 4.8: Seletividades de carbono em função da temperatura reacional.
- 4.9: Seletividade Global dos produtos identificados (S_i) e não identificados (S_{ni}) sob diferentes temperaturas e catalisadores, Al_2O_3 -350, Al_2O_3 -600 e ZeFAU-500.
- 4.10: Seletividade Global dos produtos identificados (S_i) e não identificados (S_{ni}) sob diferentes temperaturas e catalisadores, $NbOPO_4$ -350 e Nb_2O_5 -400.
- 4.11: Energia de ativação para o glicerol e frequência de consumo de glicerol em função da temperatura reacional e da acidez dos catalisadores comerciais empregados.
- 4.12: Frequência de formação dos compostos acroleína e acetol em função da temperatura reacional e das quantidades de sítios ácidos de Bronsted e Lewis dos catalisadores comerciais empregados.
- A.1: Entalpia padrão de formação, energia de Gibbs padrão de formação e capacidade calorífica das substâncias envolvidas nos cálculos termodinâmicos (REID et al. 1988).
- A.2: Valores dos incrementos do método de contribuição de grupos de JOBACK et al. (1984) para gases ideais.
- A.3: Entalpia padrão de formação, energia livre de Gibbs padrão de formação e capacidade calorífica das substâncias envolvidas nos cálculos termodinâmicos obtidos pelo método de JOBACK.
- A.4: Entalpia padrão de formação ($\Delta H_{r_f}^\circ$), energia de Gibbs padrão de formação ($\Delta G_{r_f}^\circ$) e capacidade calorífica das reações químicas consideradas nos cálculos termodinâmicos.
- B.1: Condições cromatográficas e características da coluna cromatográfica.
- B.2: Fatores de resposta e tempo de retenção obtidos a partir da calibração dos compostos.

B.3: Condições cromatográficas e características da coluna cromatográfica.

B.4: Fatores de resposta e tempo de retenção obtidos a partir da calibração dos compostos.

E.1: Equações obtidas através da linearização dos dados.

Lista de Figuras

2.1: Consumo energético mundial entre os anos 1990-2035 em quadrilhões de Btu. Modificada de IEA, 2010.

2.2: Consumo energético mundial para as principais fontes combustíveis entre os anos de 1990-2035 em quadrilhões de Btu. Modificada de IEA, 2010.

2.3: Projeção da emissão mundial de dióxido de carbono entre os anos de 2007-2035 em bilhões de toneladas métricas. Modificada de IEA, 2010.





2.4: Representação Esquemática da reação de transesterificação para produção do biodiesel. Modificada de KATRYNIOK et al. 2010.

2.5: Comprimentos de ligação (Å) para o glicerol de seu confôrmero de menor energia na fase gasosa (A) e líquida (B), conforme determinado por métodos DFT. Modificada de ARAÚJO; LIMA (2011).

2.6: Mercado do glicerol, volumes e utilizações industriais (ARAUJO; LIMA 2011)

2.7: Desidratação do glicerol (MOTA et al. 2009)

2.8: Transformações de fase da alumina em função da temperatura (FARRAURO 1987 apude BERROCAL 2009).

2.9: Isotermas de fisissorção de nitrogênio do catalisador Nb_2O_5 calcinados a  623 K,  673 K,  773 K,  873 K e 973 K. Modificada de CHAI et al. 2007b.

2.10: Perfis DRX das amostras de Nb_2O_5 calcinadas a (a) 623 K, (b) 673 K, (c) 773 K, (d) 873 K e (e) 973 K. Modificada de CHAI et al. 2007b.

2.11: Perfis de TPD-NH₃ para os vários catalisadores ácidos. (a) H-ferrierite (20), (b) H-ferrierite (55), (c) H-β (25), (d) H-β (27), (e) H-β (38), (f) H-β (350), (g) HZSM-5 (23), (h) H-Y(5,1), (i) H-modernite (20), (j) γ-Al₂O₃ e (k) sílica-alumina.

2.12: Perfis de TPO para os vários catalisadores ácidos. (a) H-ferrierite (20), (b) H-ferrierite (55), (c) H-β (25), (d) H-β (27), (e) H-β (38), (f) H-β (350), (g) HZSM-5 (23), (h) H-Y(5,1), (i) H-modernite (20), (j) γ-Al₂O₃ e (k) sílica-alumina.

2.13: Mecanismo da reação de formação da acroleína proposto por TSUKUDA et al. 2007 e CHAI et al. 2007a.

2.14: Mecanismo da reação de formação da acroleína proposto por CORMA et al. 2008.

2.15: Produtos derivados do 3-hidroxipropanal.

2.16: Produtos derivados do acetol.

2.17: Mecanismo de desidratação do glicerol para produção de acetol proposto por YODA; OOTAWA 2009.

2.18: Mecanismo de desidratação do glicerol para produção de acroleína proposto por YODA; OOTAWA 2009.

2.19: Mecanismo da reação de desidratação do glicerol na presença de oxigênio proposto por DELEPLANQUE et al. 2010.

2.20: Mecanismo reacional da reação de desidratação do glicerol sob sítios ácidos de Lewis, proposto por ALHANASH et al. 2010.

2.21: Mecanismo reacional da reação de desidratação do glicerol sob sítios ácidos de Bronsted, proposto por ALHANASH et al. 2010.

2.22: Tipos principais de histerese de acordo com a IUPAC e respectivos formatos de poros. Modificada de YONAMINE 2010.

2.23: Difração de Bragg para um cristal (CALLISTER 2001 apud YONAMINE 2010).

2.24: Perfis XRD das amostras de γ - Al_2O_3 antes (a) e depois da calcinação (b). (1) γ - Al_2O_3 sem tratamento, (2) γ - Al_2O_3 após tratamento hidrotérmico a 413 K durante 1 hora, (3) 2 horas, (4) 6 horas e (5) 24 horas.

2.25: Taxas de dessorção de propeno durante o TPD de isopropilamina dos catalisadores $\text{SO}_4^-/\text{TiO}_2$, TiO_2 precipitado (P. TiO_2) e Degussa P-25 TiO_2 .

2.26: Taxas de dessorção de isopropilamina durante o TPD de isopropilamina dos catalisadores $\text{SO}_4^-/\text{TiO}_2$, TiO_2 precipitado (P. TiO_2) e Degussa P-25 TiO_2 .

2.27: Taxas de dessorção de amônia durante o TPD-IPA dos catalisadores $\text{SO}_4^-/\text{TiO}_2$, TiO_2 precipitado (P. TiO_2) e Degussa P-25 TiO_2 .

2.28: Taxas de dessorção de piridina durante o TPD de isopropilamina dos catalisadores $\text{SO}_4^-/\text{TiO}_2$, TiO_2 precipitado (P. TiO_2) e Degussa P-25 TiO_2 .

3.1: Representação esquemática da unidade experimental.

3.2: Representação esquemática da montagem do leito catalítico.

4.1: Constante de equilíbrio das reações em função da temperatura reacional.

4.2: Variação da entalpia das reações (kJ mol^{-1}) em função da temperatura.

4.3: Isoterma de fisissorção de nitrogênio do catalisador Al_2O_3 -350.

4.4: Isoterma de fisissorção de nitrogênio do catalisador Al_2O_3 -600.

4.5: Isoterma de fisissorção de nitrogênio do catalisador NbOPO_4 -350.

- 4.6: Isoterma de fisissorção de nitrogênio do catalisador Nb₂O₅-400.
- 4.7: Isoterma de fisissorção de nitrogênio do catalisador ZeFAU-500.
- 4.8: Difratoograma de raio-X dos catalisadores de alumina sem calcinar, Al₂O₃-350 e Al₂O₃-600.
- 4.9: Difratoograma de raio-X dos catalisadores Al₂O₃-350 e Al₂O₃-600. ● γ -Al₂O₃ e ■ γ -AlOOH.
- 4.10: Difratoograma de raio-X do catalisadores, NbOPO₄ sem calcinar e NbOPO₄-350.
- 4.11: Difratoograma de raio-X do catalisador Nb₂O₅ sem calcinar e Nb₂O₅-400.
- 4.12: Difratoograma de raio-X dos catalisadores Nb₂O₅-400 e NbOPO₄-350.
- 4.13: Difratoograma de raio-X do catalisador de zeólita faujasita sem calcinar e ZeFAU-500.
- 4.14: Difratoograma de raio-X do catalisador ZeFAU-500.
- 4.15: TPD-IPA do catalisador Al₂O₃-350.
- 4.16: TPD-IPA do catalisador Al₂O₃-600.
- 4.17: TPD-IPA do catalisador NbOPO₄-350.
- 4.18: TPD-IPA do catalisador Nb₂O₅-400.
- 4.19: TPD-isopropilamina do catalisador ZeFAU-500.
- 4.20: Conversão do glicerol para o catalisador Al₂O₃-350 durante avaliação do efeito da temperatura de reação.

4.21: Conversão do glicerol para o catalisador Al_2O_3 -600 durante avaliação do efeito da temperatura de reação.

4.22: Conversão do glicerol para o catalisador NbOPO_4 -350 e NbOPO_4 -375 durante avaliação do efeito da temperatura de reação.

4.23: Conversão do glicerol para o catalisador NbOPO_4 -350 durante avaliação do efeito da temperatura de reação.

4.24: Conversão do glicerol para o catalisador Nb_2O_5 -400 durante avaliação do efeito da temperatura de reação.

4.25: Conversão do glicerol para o catalisador ZeFAU-500 durante avaliação do efeito da temperatura de reação.

4.26: Perfil de TPO do catalisador Al_2O_3 -350 sob diferentes temperaturas reacionais.

4.27: Perfil de TPO do catalisador Al_2O_3 -600 sob diferentes temperaturas reacionais.

4.28: Perfil de TPO do catalisador NbOPO_4 -350 sob diferentes temperaturas reacionais.

4.29: Perfil de TPO do catalisador NbOPO_4 -350 sob diferentes temperaturas reacionais.

4.30: Perfil de TPO do catalisador Nb_2O_5 -400 sob diferentes temperaturas reacionais.

4.31: Perfil de TPO do catalisador ZeFAU-500 sob diferentes temperaturas reacionais.

A.1: Fórmula estrutural da substância 1,2-propanodiol.

B.1: Representação da curva de calibração de cada composto (fração molar em função da área cromatográfica).

B.2: Espectro Cromatografia Líquida (HPLC) catalisador Al_2O_3 -600.

E.1: Linearização da Equação de Arrhenius para o catalisador Al_2O_3 -350

E.2: Linearização da Equação de Arrhenius para o catalisador Al_2O_3 -600.

E.3: Linearização da Equação de Arrhenius para o catalisador NbOPO_4 -350.

E.4: Linearização da Equação de Arrhenius para o catalisador Nb_2O_5 -400.

E.5: Linearização da Equação de Arrhenius para o catalisador ZeFAU-500.

Lista de Símbolos

- ΔH_r : Variação de entalpia da reação
- A12: Alumina com tamanhos de poros de 12 nm
- A5: Alumina com tamanhos de poros de 5 nm
- AC: Carbono ativado
- Al_2O_3 : Óxido de alumínio (alumina)
- Al_2O_3 -350: Catalisador de alumina calcinado a 350°C
- Al_2O_3 -600: Catalisador de alumina calcinado a 600°C
- BET: *Brunauer, Emmett e Teller*
- CBMM: Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia
- CG: Cromatógrafo a gás
- CsPW: Ácido fosfotúngstico modificado com céσιο
- DAG: Diacetil glicerol
- DHA: Dihidroxiacetona
- DOE: Departamento de energia dos Estados Unidos
- DRIFTS: Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
- DTBG: Di-tert-butil éter de glicerol
- EIA: *Energy Information Administration U.S* (Administração de Informação em Energia dos Estados Unidos)
- FID: *Flame ionization detector* (Detector de ionização de chama)
- FWHM: *Full Width at Half Maximum* (Largura a meia altura)
- GHSV: *Gas Hour Space Velocity* (Velocidade Espacial Horária Gasosa)
- GLYA: Ácido Glicérico
- H₂O: Água
- H₃PO₄/γ-Al₂O₃: Catalisador de ácido fosfórico suportado em gama-alumina
- HA: Indicadores de acidez de *Hammett*
- HPA: Heteropoliácidos
- HPLC: *High-performance liquid chromatography* (Cromatógrafo Líquido de Alta Resolução)
- HPW₂₀: Ácido fosfotúngstico
- HSiW₂₀: Ácido silicotúngstico
- MAG: Monoacetil glicerol

N₂: Gás nitrogênio

Nb₂O₅.nH₂O: Óxido de nióbio hidratado (ácido nióbico)

Nb₂O₅: Óxido de nióbio

Nb₂O₅-400: Catalisador de óxido de nióbio calcinado a 400°C

NbOPO₄: Fosfato de nióbio

NbOPO₄-350: Catalisador de fosfato de nióbio calcinado a 350°C

NbOPO₄-375: Catalisador de fosfato de nióbio calcinado a 375°C

NH₃: Amônia

O₂: Gás oxigênio

OEDC: *Organization for economic cooperation and development* (Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico)

Pd/CsPW: Catalisador de paládio suportado em ácido fosfotúngstico modificado com céσιο

PDA: *Photodiode Array Detector* (Detector de Varredura no UV-vis)

RID: *Refractive Index Detector* (Detector de Índice de Refração)

SAP: Polímeros superabsorventes

Si/Al: Razão sílica-alumina

SO₂: Dióxido de enxofre

SO₃: Trióxido de enxofre

TAG: Triacetil glicerol

TCD: *Thermal Conductivity Detector* (Detector de Condutividade Térmica)

TiO₂: Óxido de titânio

TOF: Turnover Frequency (Frequência reacional)

TPD-IPA: *Isopropilamine Temperature Programmed Desorption* (Dessorção a temperatura programada de isopropilamina)

TPD-NH₃: *Amonium Temperature Programmed Desorption* (Dessorção a temperatura programada de amônia)

TPH: *Temperature Programmed Hydrogenation* (Hidrogenação a temperatura programada)

TPO: *Temperature Programmed Oxydation* (Oxidação a temperatura programada)

TTBG: Tri-tert-butil éter de glicerol

UO₂: Dióxido de urânio

XRD: *X-ray diffraction* (Difratometria de raio-X)

ZeFAU-500: Catalisador de zeólita faujasita calcinada a 500°C.

ZeFAU: Zeólita faujasita

WHSV: *weight hourly space velocity* (Velocidade Espacial Horária Mássica)

RESUMO

Problemas ambientais gerados devido ao uso generalizado de combustíveis fósseis têm levado a busca por novas alternativas energéticas. Nesse contexto, o biodiesel, surge como um combustível de grande interesse. Entretanto, o aumento na produção deste biocombustível acarreta a produção de grandes quantidades de glicerol, que por sua vez, desponta como uma matéria-prima com baixo valor de mercado e de grande funcionalidade para produção de diferentes produtos, tais como a acroleína (atualmente obtido pela oxidação seletiva do propeno), 1,2-propanodiol, entre outros. Neste trabalho, previamente foi realizado um estudo teórico e termodinâmico da reação de formação da acroleína e outras possíveis reações que podem ocorrer no sistema reacional. Testes catalíticos a partir do glicerol sob diferentes catalisadores sólidos ácidos, tais como materiais a base de alumina, nióbio e zeólita, temperaturas entre 275 e 350°C e pressão ambiente foram realizados. Os catalisadores foram caracterizados por fisissorção de nitrogênio, difratometria de raio-x (DRX), dessorção à temperatura programada (TPD) e oxidação à temperatura programada (TPO). O objetivo deste trabalho é a avaliação do desempenho de catalisadores e da influência da temperatura reacional na formação de produtos como a acroleína e acetol, principais produtos da reação de desidratação do glicerol.

Palavras-chave: *glicerol, reação de desidratação do glicerol, acroleína, alumina, nióbio, zeólita.*

ABSTRACT

Environmental problems generated due the widespread use of fossil fuels has led the search for new energy alternatives. In this context, the biodiesel emerged as a product of great interest. However, the increase in the biofuel production leads to the production of large amounts of glycerol, which emerges as a cheap raw material with high functionality to produce different products such acrolein (currently it is obtained by selective propylene oxidation), 1,2-propanediol and others. In this study, previously, was performed a theoretical and thermodynamic study of acrolein production from glycerol and others products. Catalytic tests from glycerol under different acid solid catalysts, such as materials based on alumina, niobium and zeolite, temperatures between 275 and 350°C and atmospheric pressure were performed. The catalysts were characterized by nitrogen physisorption, X-ray diffraction (XRD), temperature programmed desorption (TPD) and temperature programmed oxidation (TPO). The aim of this study is to evaluate the performance of catalysts and reaction temperature influence, in the formation of products as acrolein and acetol, main products of the reaction of dehydration of glycerol.

Keywords: *glycerol, glycerol dehydration reaction, acrolein, alumina, niobium, zeolite.*

INTRODUÇÃO

O século XXI é caracterizado pela exploração de seus recursos naturais decorrente do crescimento econômico vivenciado por algumas regiões em todo mundo, o que leva ao aumento da população mundial, da quantidade dos veículos automotores e conseqüentemente da demanda dos combustíveis fósseis. Atualmente, fontes energéticas, tais como, o petróleo, o carvão mineral e o gás natural representam cerca de 80% da matriz energética mundial (EIA, 2010). Estes recursos energéticos, no entanto, são esgotáveis, não renováveis e representam uma ameaça ao meio ambiente devido ao grande volume de gases poluentes emitidos à atmosfera.

Na intensa busca por fontes energéticas alternativas, fontes renováveis, como a energia solar (sol), hidráulica (rios), eólica (ventos), geotérmica (calor interno do planeta) e a biomassa, vêm ganhando espaço e aceitação no mercado mundial; sendo a última de grande interesse; por ser renovável, abundante, biodegradável e de baixo custo (SUAREZ *et al.* 2009).

Atualmente, existem diversas rotas onde a biomassa pode ser transformada em combustíveis líquidos, sólidos e gasosos (bio-combustíveis); ou outros insumos químicos. Dentre os bio-combustíveis comerciais obtidos atualmente a partir da biomassa, destaca-se o biodiesel, oriundo de óleos e gorduras de origem tanto vegetal como animal (Disponível em: <http://www.planetaorganico.com.br/energiasrenov.htm>. Acessado em 05 de maio de 2011).

O desenvolvimento do mercado do biodiesel produz, entretanto, um impacto na disponibilidade e uso do glicerol, sendo este, subproduto chave, responsável por cerca de 10% de todo produto resultante da fabricação do biodiesel. Em 2010, a produção do glicerol alcançou cerca de 1,2 milhões de toneladas, em todo mundo (MOTA *et al.* 2009), o que faz com a produção dessa matéria-prima, oriunda do biodiesel, transforme-se em um sério problema e um desafio para toda comunidade científica e indústrias do setor. Desta forma, a busca por novas rotas de utilização do volume extra de glicerol produzidos a partir do biodiesel faz-se necessária, para que este subproduto não comprometa a produção e economicidade dos processos de obtenção desse bio-combustível.

Nesse sentido, pesquisas vêm sendo realizadas a cerca da conversão do glicerol através de processos catalíticos, tais como, reações de reforma líquida e gasosa (MARTINS *et al.* 2009), oxidação (ZIOLEK *et al.* 2010), hidrogenólise (YUAN *et al.* 2011), eterificação (XIAO *et al.* 2010), acetalização (MOTA *et al.* 2008), entre outras. Dentre estas, destaca-se a reação de desidratação do glicerol para produção de acroleína. Além dos diversos usos diretos desta (algicida, herbicida, microbicida, entre outros), atualmente, grande parte da produção da acroleína tem sido destinada à produção do ácido acrílico.

O ácido acrílico, além de ser o principal insumo para a produção de tintas, polímeros superabsorventes, acrilatos e produtos de higiene, é uma matéria-prima 100% importada e oriunda de fontes energéticas não renováveis, como o propileno. Com base nestas características, novas rotas de obtenção do ácido acrílico são de grande interesse e necessidade para suprimento do mercado nacional dessa matéria-prima. Sendo assim, a produção de ácido acrílico a partir do glicerol, tendo como intermediário químico a acroleína, representa uma alternativa tanto de utilização do glicerol, como de produção do ácido acrílico.

O processo de formação do ácido acrílico a partir do glicerol, denominado, reação de oxidesidratação do glicerol, possui certa particularidade, uma vez que, a primeira etapa deste processo consiste na reação de desidratação do glicerol para formação da acroleína e é um processo endotérmico, favorecido por altas temperaturas reacionais e a segunda etapa consiste na oxidação da acroleína para formação de ácido acrílico que, por sua vez, é um processo exotérmico e favorecido por baixas temperaturas reacionais. Esse “impasse energético” faz com que a busca por condições operacionais adequadas que favoreçam tanto o consumo de glicerol e acroleína como a produção do ácido acrílico seja de grande importância para valorização e viabilidade desse processo.

Com base nessas informações, o objetivo da presente dissertação consiste na avaliação do desempenho de alguns catalisadores sólidos ácidos e da influência da temperatura reacional na reação de desidratação do glicerol para produção de acroleína. Testes catalíticos foram realizados sob catalisadores sólidos a base de alumina, nióbio e zeólita, pressão ambiente e temperaturas entre 275 e 350°C.

Para melhor entendimento catalítico das reações, algumas análises de caracterização dos catalisadores, bem como, determinação das isotermas de fisissorção de nitrogênio, área superficial BET, difratometria de raio-X (DRX), dessorção a temperatura programada de

isopropilamina (TPD-IPA) foram realizadas. Após a reação foram realizados ainda testes de oxidação a temperatura programada (TPO) dos catalisadores empregados para determinação da quantidade de carbono depositada sobre estes durante período reacional de 12 horas.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Petróleo, gás natural e carvão são os principais insumos energéticos utilizados em todo mundo. O bom desempenho econômico de países emergentes como a China, Índia, entre outros, é um dos principais fatores que levam ao crescimento do consumo destes insumos. O aumento da demanda desses combustíveis fósseis acompanhado pela possível exaustão de suas reservas, juntamente com a instabilidade política vivenciada por parte dos países detentores da produção do petróleo e gás natural, bem como as exigências feitas por grandes órgãos mundiais quanto a redução das emissões de gases causadores do “efeito estufa” geram inúmeras discussões quanto a oferta, utilização e ainda questões econômicas e ambientais relativas aos combustíveis fósseis.

A Figura 2.1 mostra o consumo energético mundial entre os anos de 1990 e 2007 e uma projeção desse consumo até o ano de 2035 (EIA, 2010). Espera-se que o consumo energético mundial aumente cerca de 49 %, entre os anos de 2007 e 2035. Ou seja, estima-se que o consumo energético mundial aumente de 495 quadrilhões de Btu em 2007 para aproximadamente, 590 quadrilhões de Btu em 2020 e 739 quadrilhões de Btu em 2035. (Disponível em: <[http://www.eia.gov/FTP/ROOT/forecasting/0484\(2010\).pdf](http://www.eia.gov/FTP/ROOT/forecasting/0484(2010).pdf)>)

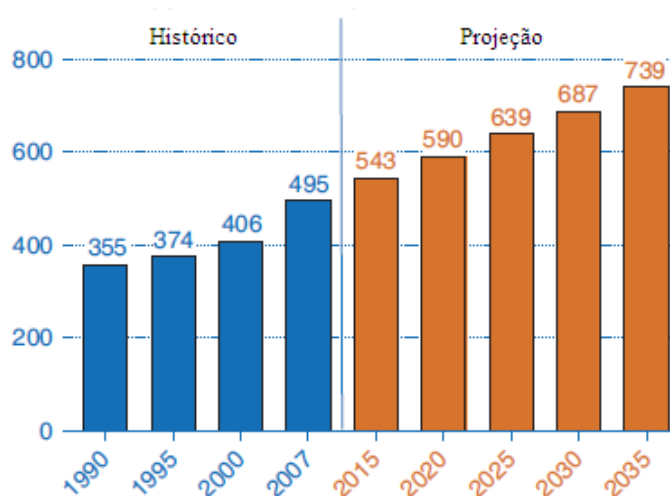


Figura 2.1: Consumo energético mundial entre os anos 1990-2035 em quadrilhões de Btu. Modificada de IEA, 2010.

A Figura 2.2 mostra o crescimento do consumo energético para as principais fontes combustíveis, entre os anos de 1990-2007 e uma projeção desse consumo até o ano de 2035 (EIA, 2010). De acordo com essa projeção, os combustíveis fósseis fornecem e continuarão fornecendo grande parte da energia consumida no mundo. Caso não ocorram mudanças na matriz energética mundial, os combustíveis fósseis representarão cerca de 80% da energia total consumida mundialmente, até 2035.

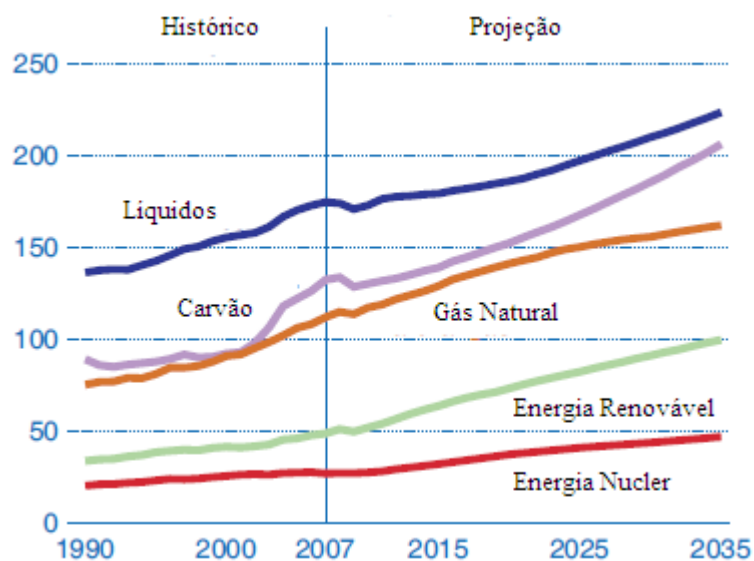
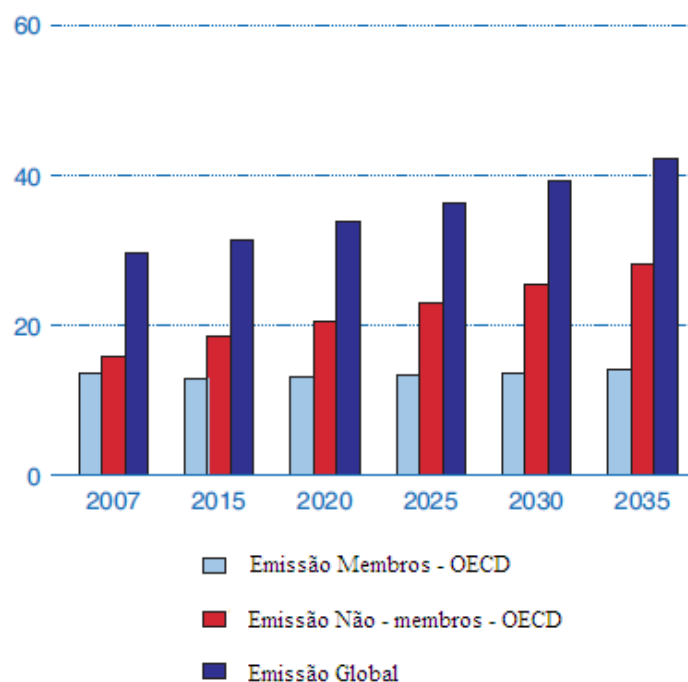


Figura 2.2: Consumo energético mundial para as principais fontes combustíveis entre os anos de 1990-2035 em quadrilhões de Btu. Modificada de IEA, 2010.

A forte dependência mundial de combustíveis fósseis traz consigo sérios problemas ambientais e climáticos associados à crescente emissão de gases poluentes – “gases de efeito estufa”, causados por atividades relativas ao setor industrial, setor dos transportes e ainda setor doméstico. Para se ter idéia, a quantidade mundial de dióxido de carbono emitida no ano de 2007 foi de aproximadamente, 29,7 bilhões de toneladas métricas. Estima-se que nos anos de 2020 e 2035 a quantidade deste emitida aumente para 33,8 e 42,4 bilhões de toneladas métricas, respectivamente. Em outras palavras, espera-se um aumento de cerca de 43 % nas emissões de dióxido de carbono até 2035. A Figura 2.3 mostra uma projeção do crescimento da quantidade de dióxido de carbono emitida pelos países membros, não membros da OEDC (*Organization for economic cooperation and development*) e a emissão mundial total, entre os anos de 2007-2035.



¹ Membros atuais OECD (desde 10 de março, 2010): Canadá, Estados Unidos, México, Áustria, Bélgica, República Checa, Dinamarca, Finlândia, França, Alemanha, Grécia, Hungria, Islândia, Irlanda, Itália, Luxemburgo, Países baixos, Noruega, Polônia, Portugal, Eslováquia, Espanha, Suécia, Suíça, Turquia, Reino Unido, Japão, Coréia do Sul, Austrália e Nova Zelândia e Chile, porém este país não foi considerado pois tornou-se membro somente em 7 de maio de 2010.

Não membros da OECD são: Rússia, China, Índia e Brasil.

Figura 2.3: Projeção da emissão mundial de dióxido de carbono entre os anos de 2007-2035 em bilhões de toneladas métricas. Modificada de IEA, 2010.

Com base nestes dados, atualmente, as políticas energéticas de todo mundo concentram-se no desenvolvimento de tecnologias “verdes” a fim de aumentar a segurança energética e o fornecimento de energia limpa. Nesse contexto surgem os biocombustíveis (biodiesel e etanol), que por serem de origem vegetal promovem um balanço neutro de dióxido de carbono, onde este poluente, gerado na queima desses biocombustíveis é reabsorvido no crescimento da safra seguinte, existindo então um equilíbrio entre a emissão e a absorção de dióxido de carbono. Salienta-se que a queima dos biocombustíveis não provoca a emissão de poluentes como os óxidos de enxofre (SO_2, SO_3), por não possuírem enxofre em sua composição. Estes óxidos são poluentes que comprometem a qualidade do ar além de serem causadores de chuvas ácidas (MOTA *et al.* 2009).

O biodiesel, em especial, é usualmente obtido através de uma reação de transesterificação, onde um triglicerídeo, que pode ser derivado de diversas matérias-primas,

como a soja, canola, milho, girassol entre outros, na presença de um álcool (metanol ou etanol) e de um catalisador básico é convertido em três moléculas ésteres metílicos ou etílicos dos ácidos graxos (biodiesel) e uma molécula de um triálcool, a glicerina, sendo o último, o subproduto de maior formação (Figura 2.4) (MOTA *et al.* 2009).

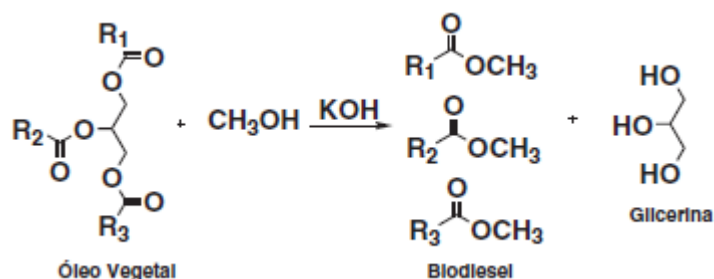


Figura 2.4: Representação esquemática da reação de transesterificação para produção do biodiesel (MOTA *et al.* 2009).

Além de representar uma posição sócio-econômica ambiental, o emprego do biodiesel como substituto ou mesmo com aditivo para o diesel proveniente da indústria petroquímica representa uma posição política. Isso porque vários órgãos questionam que áreas antes destinadas à produção de insumos para a indústria alimentícia seriam agora destinadas à produção de insumos para fins energéticos. Essa discussão envolve não só a substituição de uma finalidade por outra, mas também o desenvolvimento de políticas públicas capazes de distribuir rendas de maneira igualitária além da utilização de tecnologias conscientes para utilização dos recursos naturais como a água, a terra e nutrientes (Disponível em: <http://www.portaldoagronegocio.com.br/conteudo.php?id=23719>. Acessado em: 09 de abril, 2011).

Apesar das especulações existentes, o biodiesel é uma fonte de energia renovável, ambientalmente correta e conseqüentemente o que se observa ao longo dos últimos anos é que a capacidade de produção deste está em contínuo crescimento em todo o mundo. Países pertencentes à União Européia, Estados Unidos, Japão, China, Brasil, entre outros, destacam-se como maiores produtores de biodiesel e incentivadores da utilização deste (LIMA *et al.* 2008).

No Brasil, de acordo com a Secretaria de Produção e Agroenergia do Ministério da Agricultura, espera-se que a produção de biodiesel brasileira tenha aumentado em 2010 cerca de 50 % comparado com a produção de 2009, ou seja, tenha atingido uma produção de

aproximadamente 2,4 bilhões de litros de biodiesel. Esse aumento deve-se principalmente a antecipação do B5, que estabelece a adição de 5% de biodiesel ao diesel, que seria instituído apenas em 2013, porém foi instituído em 2010. (Disponível em: <http://orplase.com.br/index.php/component/content/article/1-latest-news/49-producao-de-biodiesel-no-brasil-deve-crescer-50-em-2010.html>. Acessado em 17 de maio, 2010).

O crescimento da demanda e produção do biodiesel, entretanto, são acompanhados pelo significativo aumento da produção de seu principal subproduto, a glicerina. Sabe-se que para cada 90 m³ de biodiesel produzidos são gerados cerca de 10 m³ de glicerina. Apenas no Brasil, com o cumprimento do B3 (2008), que estabelece a adição de 3% de biodiesel ao diesel, foram gerados 100 mil toneladas de glicerina. Com o B5 (2010), espera-se que esta produção tenha atingido 250 mil toneladas de glicerina. Sendo que o consumo e produção nacionais desta a partir de outras fontes não ultrapassam 30 mil toneladas/ano (MOTA *et al.* 2009).

De acordo com o Departamento de Energia dos Estados Unidos (DOE), espera-se que em até 2010 tenham sido produzidos em todo mundo cerca de 5,8 bilhões de litros de biodiesel, acarretando uma produção de 1,2 milhões de toneladas de glicerol extras acrescentadas ao mercado. Levando-se em conta os principais mercados mundiais (Estados Unidos, Europa, Japão e China), tem-se que a demanda de glicerol soma-se cerca de 480 mil toneladas/ano, ou seja, quantidade de glicerol bastante inferior a quantidade deste produzida atualmente pela produção do biodiesel e que venha a ser produzida caso o B100 (substituição integral do diesel por biodiesel) seja instituído futuramente (ARAUJO; LIMA 2011)

Conseqüentemente, o aumento na produção de glicerol oriundo da produção do biodiesel resulta no declínio de seu valor comercial, tornando-o uma matéria-prima de grande interesse para síntese de químicos com maior valor agregado. Neste aspecto, o desenvolvimento de alternativas para o emprego e valorização do glicerol bruto proveniente do biodiesel é indispensável para que este subproduto não comprometa a produção e economicidade dos processos de obtenção do biodiesel.

2.1 Glicerol

Primeiramente, a glicerina foi preparada pelo químico sueco Carl W. Scheele, em 1779, através do aquecimento do óleo de oliva com litargírio, utilizado na produção de esmalte para cerâmicas. Na lavagem com água, este obteve uma solução adocicada. Ao evaporar a água, obteve-se um líquido viscoso e pesado. Scheele então denominou-o como “o princípio doce das gorduras”. Em 1846, Ascanio Sobrero, químico italiano, produziu pela primeira vez a nitroglicerina e em 1867, Alfred Nobel absorveu-a em diatomita, tornando seu manuseio seguro como dinamite (KATHA 1999 *apude* ARAUJO; LIMA 2011). Desde 1948 então, o glicerol vêm sendo produzido sinteticamente a partir de matérias primas petroquímicas (ARAUJO; LIMA 2011).

A presença de três grupos hidroxila na estrutura da molécula de glicerol é responsável por sua solubilidade em água, por sua natureza higroscópica e flexibilidade, sendo capaz de formar ligações de hidrogênio intra e intermoleculares (ARAUJO; LIMA 2011). A Tabela 2.1 apresenta algumas propriedades físico-químicas do glicerol puro. O termo glicerol aplica-se somente ao componente químico puro 1,2,3-propanotriol. O termo glicerina aplica-se aos produtos comerciais purificados, contendo pelo menos 95% de glicerol (MOTA *et al.* 2009).

Tabela 2.1: Propriedades físico-químicas do glicerol puro. Modificada de LIDE *et al.* 2006 *apude* ARAUJO; LIMA 2011.

Fórmula Química	C ₃ H ₈ O ₃
Massa Molecular	92,09 g mol ⁻¹
Densidade	1,261 g cm ³
Viscosidade	1,5 Pa s
Ponto de Fusão	18,2 °C
Ponto de Ebulição	290 °C
Ponto de Fulgor	160 °C
Tensão Superficial	64,00 mN m ⁻¹

De acordo com os métodos de teoria de densidade funcional (DFT), existem 126 possíveis confôrmeros para o glicerol e as contribuições entálpicas e entrópicas para a energia livre de Gibbs são de suma importância para uma determinação precisa das preferências conformacionais e energéticas do glicerol. No confôrmero de menor energia, denominado de *gG'g,g'Gg(gg)*, os grupos hidroxila formam uma estrutura cíclica com três ligações de hidrogênio internas, com os comprimentos de ligação indicados na Figura 2.5 (A). Esta geometria fornece o ponto de partida para mecanismos de várias reações químicas com

aplicações práticas. Na fase aquosa, a molécula de glicerol é estabilizada por uma combinação de ligações de hidrogênios intramoleculares e solvatação intermolecular das hidroxilas. Levando em conta a solvatação, o confôrmero com duas ligações de hidrogênio intramolecular, mostrado à direita da Figura 2.5 (B), é o mais estável energeticamente (ARAÚJO, LIMA 2011).

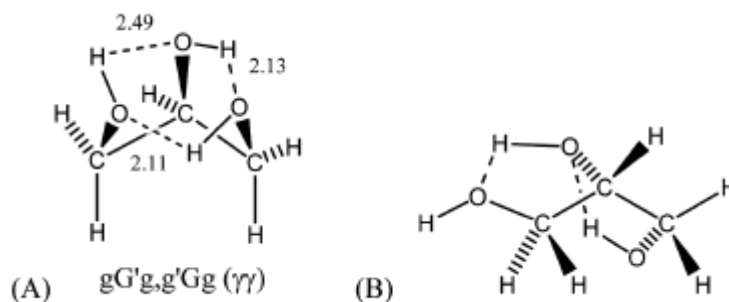


Figura 2.5: Comprimentos de ligação (Å) para o glicerol de seu confôrmero de menor energia na fase gasosa (A) e líquida (B), conforme determinado por métodos DFT. Modificada de ARAÚJO; LIMA 2011.

A glicerina bruta ou glicerina loira (MOTA *et al.* 2009) proveniente da produção do biodiesel apresenta cerca de 20 % de impurezas e naturalmente, seu preço varia de acordo com o seu grau de pureza. Em 2008, o preço da glicerina bruta era de R\$ 105,00/tonelada, a glicerina bidestilada (96%) era de R\$ 2.100,00/tonelada e a glicerina farmacêutica ($\geq 99,5\%$) era de R\$ 2.500,00/tonelada. As impurezas contidas na glicerina bruta são alcoóis, ácidos graxos, sais, água e catalisador. Tais impurezas dependem do tipo da oleaginosa empregada na produção do biodiesel, além do tipo de catálise utilizada para produção deste. (ARAÚJO; LIMA 2011)

A purificação da glicerina bruta pode ser feita através de processos de destilação a pressão reduzida, resultando num produto transparente. Além desse processo, uma solução mais econômica para purificação desta seria a utilização de eletrodialise (membranas) e nanofiltros, fornecendo um líquido transparente e com baixo teor de sais. Esta, parcialmente purificada, pode ser purificada ainda mais através de resinas de troca iônica, obtendo-se uma glicerina com mais de 99,5 % de pureza (PAGLIARO; ROSSI 2008).

2.1.1 Aplicações do Glicerol

Em função da grande versatilidade da molécula de glicerol, esta vem sendo comumente empregada em diferentes processos químicos e bioquímicos para produção de compostos químicos com valor agregado (KATRYNIOK *et al.* 2009). Conhece-se mais de 1500 aplicações diretas para o glicerol, principalmente, nas indústrias alimentícia, de bebidas, farmacêutica e cosméticas além dos diversos processos químicos e bioquímicos para obtenção de outros produtos químicos. A Figura 2.6 exibe as inúmeras aplicações do glicerol no setor industrial.

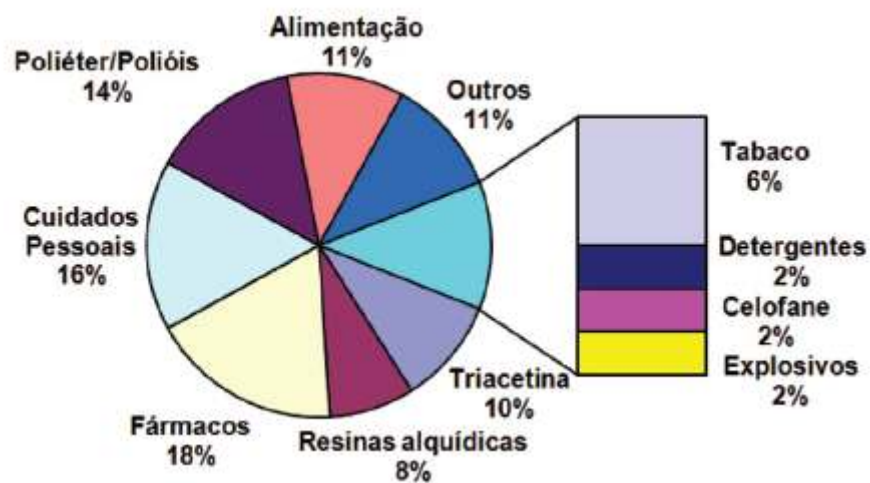


Figura 2.6: Mercado do glicerol, volumes e utilizações industriais (ARAUJO; LIMA 2011)

Atualmente, diversas pesquisas têm sido realizadas a cerca da conversão do glicerol através de processos catalíticos, tais como reações de reforma líquida e gasosa (MARTINS; SOARES 2009, TOLEDO; SOARES 2011), oxidação (ZIOLEK *et al.* 2010), hidrogenólise (YUAN *et al.* 2011), eterificação (XIAO *et al.* 2010), esterificação (GONÇALVES *et al.* 2008) e desidratação (ALHANASH *et al.* 2010). A Tabela 2.2 mostra alguns produtos principais obtidos a partir do glicerol, bem como alguns dos processos (catalíticos e/ou bacteriológicos) os quais estes são obtidos e principais utilizações.

Tabela 2.2: Diversas aplicações do glicerol. Modificada de RAHMAT *et al.* 2010.

Produto	Reação	Utilização
1,3-propanodiol	<p>Fermentação do glicerol através da bactéria <i>Klebsiella pneumonia</i> (CARDONA <i>et al.</i> 2007) <i>apude</i> RAHMAT <i>et al.</i> 2010)</p> <p>Seletiva dehidroxilação do glicerol (WANG <i>et al.</i> 2003) <i>apude</i> RAHMAT <i>et al.</i> 2010)</p>	Empregado como monômero na síntese de vários poliésteres, como o Polietileno tereftalato (PET) e o Polietileno de trimetileno (PTT) (RAHMAT <i>et al.</i> 2010).
1,2-propanodiol	<p>Reação de hidrogenólise do glicerol sob catalisador a base de Cu (YUAN <i>et al.</i> 2011).</p> <p>Reação de hidrogenólise do glicerol em fase líquida sob catalisadores, Ru/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃ sem adição de hidrogênio (ROY <i>et al.</i> 2010).</p>	Aplicado principalmente para síntese de poliésteres insaturados, fluidos funcionais, tintas, fármacos e cosméticos (VASILIADOU <i>et al.</i> 2009).
Ácido docosa-hexaenóico (DHA)	Fermentação do glicerol através da bactéria <i>Schizochytrium limacinum</i> (CHI <i>et al.</i> 2007).	Empregado contra doenças cardiovasculares, câncer, esquizofrenia, Mal de Alzheimer além de ser um componente essencial para o desenvolvimento humano (CHI <i>et al.</i> 2007).
Carbonato de glicerol	<p>Reação do glicerol com dióxido de carbono (ARESTA <i>et al.</i> 2006) <i>apude</i> RAHMAT <i>et al.</i> (2010).</p> <p>Reação do glicerol com dimetilcarbonato (LI; WANG 2010)</p>	Empregado como solvente e monômero para sínteses de novos polímeros funcionalizados com interessantes aplicações (RAHMAT <i>et al.</i> 2010).
Epicloridrina	Reação do glicerol com ácido clorídrico concentrado sob catalisadores ácidos de Lewis (KRAFIT <i>et al.</i> 2008 <i>apude</i> MOTA <i>et al.</i> 2009).	Intermediário químico empregado na produção de resinas e polímeros (MOTA <i>et al.</i> 2009).
Dicloropropanol	<p>Reação do glicerol com ácido clorídrico na presença de ácido silicotungstico (SONG <i>et al.</i> (2010).</p> <p>Reação do glicerol com ácido hidroclórico catalizada por ácido acético (LEE <i>et al.</i> 2008).</p>	Matéria-prima para produção de compostos orgânicos, monômeros e reagentes para produção de plásticos (RAHMAT <i>et al.</i> (2010).
Butanol	Fermentação do glicerol através da bactéria <i>Clostridium pasteurianum</i> (BIEBL 2001 <i>apude</i> RAHMAT <i>et al.</i> 2010).	Empregado como biocombustível juntamente com gasolina, solvente para processos químicos e têxteis, diluente, fluido hidráulico e de freio e como base para perfumes (RAHMAT <i>et al.</i> 2010).

Continuação Tabela 2.2: Diversas aplicações do glicerol. Modificada de RAHMAT *et al.* (2010).

<p>Hidrogênio</p>	<p>Reforma gasosa do glicerol sob catalisador de Ni/CeO₂ (MANFRO <i>et al.</i> 2011).</p> <p>Reforma gasosa do glicerol sob catalisador de Pt/C (MARTINS; SOARES 2009).</p>	<p>Empregado como gás combustível para geração de energia elétrica (RAHMAT <i>et al.</i> 2010).</p>
<p>Ácido succínico</p>	<p>Fermentação do glicerol através da bactéria <i>Anaerobiospirillum succiniciproducens</i> (LEE <i>et al.</i> (2001 <i>apude</i> RAHMAT <i>et al.</i> 2010)</p>	<p>Empregado como matéria-prima para produção de resinas sintéticas, polímeros biodegradáveis e como intermediário químico (RAHMAT <i>et al.</i> 2010).</p>
<p>Dihidroxiacetona (DHA) Ácido Glicérico (GLYA)</p>	<p>Reação de oxidação do glicerol em fase líquida sob catalisadores a base de nióbio, Nb₂O₅ e Au/Nb₂O₅ (ZIOLEK <i>et al.</i> 2010).</p> <p>Reação de oxidação do glicerol sob catalisadores em fase líquida sob catalisadores de Au/Nb₂O₅ e Au/Al₂O₃ em sistema batelada (MUSIALSKA <i>et al.</i> 2010).</p>	<p>Utilizado pela indústria dos cosméticos para produção de agentes bronzeadores (RAHMAT <i>et al.</i> 2010).</p>
<p>[1,3]-dioxan-5-ol (Z e E) e [1,3]-dioxolan-4-metanol (Z e E)</p>	<p>Reação do glicerol com formaldeído sob catalisadores ácidos, incluindo o Ácido p-toluenossulfônico (RUIZ <i>et al.</i> 2010).</p> <p>Reação do glicerol com benzaldeído sob catalisadores de MoO₃/SiO₂. (UMBARKAR <i>et al.</i> 2009).</p>	<p>Empregados como aditivos para combustíveis (RAHMAT <i>et al.</i> 2010).</p>
<p>Di-tert-butil éter de glicerol (DTBG) Tri-tert-butil éter de glicerol (TTBG)</p>	<p>Reação de eterificação do glicerol com isobuteno sob catalisadores de zeólita HY tratadas de formas diferentes (XIAO <i>et al.</i> 2010).</p> <p>Reação de eterificação do glicerol com álcool tert-butilíco sob catalisadores ácidos (FRUSTERI <i>et al.</i> 2009).</p>	<p>Empregados como aditivos oxigenados para o diesel. (FRUSTERI <i>et al.</i> 2009).</p>
<p>Monoacetil glicerol (MAG) Diacetil glicerol (DAG) Triacetil glicerol (TAG)</p>	<p>Reação de esterificação do glicerol sob catalisadores ácidos (CHO <i>et al.</i> 2006).</p> <p>Reação de esterificação do glicerol com ácido acético sob diferentes catalisadores sólidos ácidos (MOTA <i>et al.</i> 2008).</p>	<p>Empregados como aditivos plastificantes (MACEDO 2010).</p>

Continuação Tabela 2.2: Diversas aplicações do glicerol. Modificada de RAHMAT *et al.* (2010).

<p>Acroleína Ácido Acrílico</p>	<p>Reação de desidratação do glicerol sob catalisadores ácidos (KIM <i>et al.</i> 2011b)</p> <p>Reação de oxidesidratação do glicerol sob catalisadores ácidos (DELEPLANQUE; WANG 2010).</p>	<p>Empregados na síntese de polímeros superabsorventes, tintas, plásticos, acrilatos, entre outros (DELEPLANQUE <i>et al.</i> 2010).</p>
---	--	--

Os diferentes processos de conversão do glicerol em produtos com valor agregado são de grande interesse, pois além de representarem mais uma forma de utilização para o glicerol, são ainda uma forma de produção sustentável para a maioria dos produtos obtidos. Muitos destes produtos possuem valor comercial apreciável e o mercado mostra-se ser deficiente no suprimento destes. Isso porque os principais processos de obtenção destes produtos são processos com elevado custo além de utilizarem matérias-primas de origem fóssil. (JOHNSON; TACONIB 2007).

As próximas seções trazem uma vasta revisão a cerca dos diversos processos já existentes para formação da acroleína em fase gasosa a partir do glicerol. Alguns mecanismos reacionais propostos a fim de se explicar a formação da acroleína, do acetol e dos subprodutos comumente formados no ambiente reacional foram evidenciados.

2.2 Desidratação do Glicerol

Entende-se por desidratação, a eliminação de uma ou mais moléculas de água de uma molécula de um composto orgânico. As reações de desidratação catalítica vêm sendo muito abordadas devido à facilidade de preparação de catalisadores para esse tipo de reação juntamente com a própria facilidade desta, que dependendo do composto, acontece entre 0-400 °C (CIOLA 1981).

A desidratação do glicerol, em especial, pode ocorrer de dois modos (Figura 2.7). A desidratação da hidroxila central leva a formação do composto 3-hidroxi-propanal, intermediário químico para a formação da acroleína. Já a desidratação da hidroxila terminal,

leva a formação do composto α -hidroxi-acetona, comercialmente conhecido como acetol (MOTA *et al.* 2009).

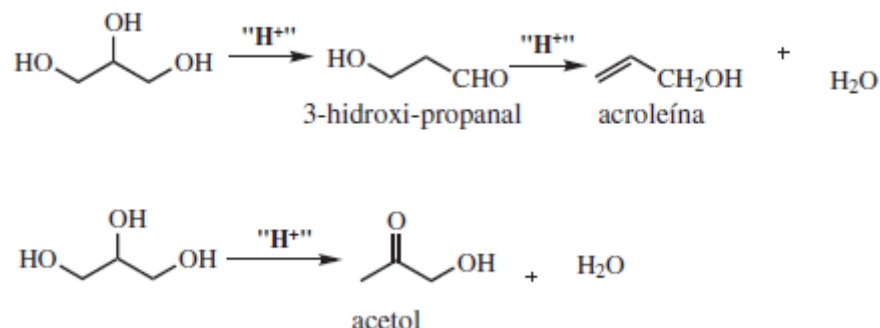


Figura 2.7: Desidratação do glicerol (MOTA *et al.* 2009)

Acroleína é um aldeído insaturado, quimicamente chamado de propenal e aldeído acrílico. Apresenta-se na forma de um líquido transparente ou amarelo com forte odor. É um composto inflamável, tóxico e com grande tendência de polimerizar-se. Este composto possui alta reatividade devido sua estrutura que contém duas funcionalidades reativas, que podem ser reativas individualmente ou conjuntas.

Usualmente, a acroleína é obtida a partir da oxidação em fase gasosa do propileno, derivado do petróleo, sob catalisador óxido a base de Bi/Mo. A partir desse processo é possível obter cerca de 85% de seletividade para a acroleína sob conversão de 95% de propileno (KATRYNIOK *et al.* 2010). No entanto, o processo de produção da acroleína a partir deste, além de ser dependente dos preços do petróleo, a utilização dessa matéria-prima contribui diretamente com uma grande quantidade de dióxido de carbono emitida pelas indústrias à atmosfera.

Estudos mostram que a produção da acroleína a partir do glicerol só é viável se o preço dessa matéria-prima for inferior a 300 US\$/tonelada. Em janeiro de 2010, o preço do glicerol refinado era de 500-550 US\$/tonelada, porém o preço do glicerol bruto era de apenas 100 US\$/tonelada. Apesar de algumas dificuldades técnicas relacionadas à utilização do glicerol bruto, como a quantidade de impurezas presentes neste e a ocorrência do envenenamento dos catalisadores, o glicerol pode ser considerado uma matéria-prima economicamente competitiva para a produção da acroleína (KATRYNIOK *et al.* 2010).

Atualmente, grande parte da produção da acroleína é destinada a síntese de ácido acrílico. O ácido acrílico é a principal matéria-prima para produção de polímeros superabsorventes (SAP), utilizados na fabricação de fraldas e absorventes femininos, tintas, entre outros. Resinas derivadas do ácido acrílico são principalmente comercializadas com a indústria dos materiais poliméricos e servem como insumo para fabricação de móveis e janelas de aeronaves. Os acrilatos são empregados no setor de ceras e polimentos, revestimentos de cabos, fios, tubos de proteção de eletroeletrônicos e outros. Atualmente, a produção mundial de ácido acrílico é superior a 3 milhões de toneladas/ano (Disponível em: <http://www.hojeemdia.com.br/cmlink/hoje-em-dia/noticias/economia-e-negocios/mg-perde-investimento-de-us-600-mi-1.228355?LocalLinksEnabled=false>. Acessado em 4 de maio de 2011).

O composto DL-metionina é um aminoácido essencial, amplamente empregado na indústria veterinária, para a aceleração do crescimento animal. A produção deste aminoácido representa o segundo maior consumidor de acroleína. As fontes naturais de produção deste, tais como plantas e microorganismos, fornecem quantidades tão pequenas, que esta precisa ser sintetizada industrialmente. A capacidade de produção mundial de DL-metionina é de aproximadamente, 500 mil toneladas/ano. Espera-se que a demanda global desta cresça de 3-7 % nos próximos anos (KATRYNIOK *et al.* 2010).

Além desses processos onde a acroleína é matéria-prima de grande importância, esta é ainda diretamente empregada, como herbicida, algicida em canais de irrigação, microbicida em poços de petróleo, torres de resfriamento de água e lagoas de tratamento de água e ainda como agente anti-lodo, principalmente na indústria do papel (YAN, SUPPES 2009).

O acetol é uma cetona, quimicamente chamado de α -hidroxi-acetona. Apresenta-se na forma de líquido transparente e oleoso. É um composto com inúmeras aplicações diretas, comumente empregado como matéria-prima para confecção de filtros de cigarro, plásticos, produtos farmacêuticos e agrícolas (Disponível em: http://www.rhodia.com/en/markets_and_products/leading_brands/acetow_rhodia_acetol.tcm. Acessado em 28 de junho de 2011).

Atualmente, o acetol apresenta-se ainda como matéria-prima de grande importância para produção do composto 1,2-propanodiol. Em geral, este composto pode ser obtido através

de dois processos principais, o processo da cloridrina e o processo hidroperóxido (hidratação do óxido de propileno para 1,2-propanodiol), ambos, derivados da indústria petrolífera. Processos convencionais empregam catalisadores metálicos e hidrogênio. Vale salientar que são produzidos cerca de 450 milhões de quilos de 1,2-propanodiol, apenas nos Estados Unidos e sua produção tem crescido aproximadamente, 4 %, anualmente (CHIU *et al.* 2006).

Nesse contexto, existem inúmeros trabalhos que retratam tanto a produção de acroleína como do acetol, principalmente, a partir da reação de desidratação do glicerol sob diversos catalisadores sólidos ácidos e metálicos, tanto na fase líquida como na fase gasosa. A reação de desidratação do glicerol em fase líquida, em especial, tem sido estudada por alguns autores que a conduziram sob pressão atmosférica ou condições supercríticas de temperatura e pressão (RAMAYYA *et al.* 1987, BUHLER *et al.* 2001, OTT *et al.* 2005, WATANABE *et al.* 2007).

Conduzir a reação de desidratação do glicerol sob condições supercríticas e na ausência de um catalisador é uma estratégia aparentemente interessante, porém os resultados de rendimento para a acroleína não foram satisfatórios. O emprego de ácidos juntamente com condições supercríticas ou próximas desta resultaram em melhores resultados, porém esta combinação pode levar a corrosão do reator (RAMAYYA *et al.* 1987). Desta forma, o material dos reatores, para esse tipo de reação, deve suportar altas condições de temperatura e pressão, o que implica em maiores investimentos tanto na confecção como na manutenção destes.

O emprego de líquidos com alto ponto de ebulição sob pressão atmosférica nesse tipo de reação mostrou-se ser promissor, entretanto deve-se ter cuidado com o acúmulo de subprodutos orgânicos pesados no sistema reacional. Adicionalmente, a adaptação desse tipo de processo em escala industrial parece ser um grande desafio. Finalmente, faz-se necessário o desenvolvimento de pesquisas com o objetivo de tornar o processo de desidratação do glicerol em fase líquida um processo mais prático, econômico e que forneça melhores resultados relativos à produção da acroleína (KATRYNIOK *et al.* 2010).

Como o objetivo do presente trabalho consiste na obtenção de maiores informações sobre o processo catalítico de produção da acroleína a partir do glicerol, a próxima subseção

apresentará uma revisão bibliográfica a cerca da reação de desidratação do glicerol para produção desta em fase gasosa e sob catalisadores sólidos à base de óxidos, principalmente, catalisadores de alumina, nióbio e zeólitas.

2.2.1 Desidratação do glicerol em fase gasosa

Na reação de desidratação do glicerol em fase gasosa para produção de acroleína, comumente são utilizados catalisadores fosfatados, sulfatados, zeólitas, heteropoliácidos e óxidos metálicos (KIM *et al.* 2011). Os heteropoliácidos (HPAs) suportados ou não, são eficientes catalisadores para obtenção de produtos de química fina e em especial, para a reação de desidratação do glicerol. Em relação aos catalisadores convencionais, estes catalisadores possuem maior acidez, sendo que esta propriedade pode ser ajustada a partir de variações da composição de seus átomos constituintes, maior uniformidade em suas estruturas e maior atividade (KOZHEVNIKOV 2007).

Os resultados apresentados por diversos autores sugerem o promissor emprego dos heteropoliácidos na reação de desidratação do glicerol para produção de acroleína (CHAI *et al.* 2007, NING *et al.* 2008, KIM *et al.* 2010, ALHANASH *et al.* 2010, ATIA, 2011-b). Quando estes ácidos são suportados, o ajuste do tamanho dos poros destes é facilitado, evitando problemas relacionados a limitações difusionais (KATRYNIOK *et al.* 2010). Entretanto, apesar dos bons resultados, os autores concordam que os catalisadores a base de heteropoliácidos desativam rapidamente, uma vez que excelentes performances foram obtidas apenas nas primeiras horas reacionais (ATIA *et al.* 2008, ALHANASH *et al.* 2010).

2.2.1.1 Catalisadores óxidos a base de alumina e nióbio

Nessa subseção são apresentados alguns trabalhos que empregaram catalisadores à base de alumina e nióbio na reação de desidratação do glicerol em fase gasosa. Algumas informações acerca dos óxidos de alumínio e nióbio são reportadas.

- **Óxido de Alumínio**

O óxido de alumínio ou simplesmente, alumina (Al_2O_3) é um dos mais interessantes materiais do grupo dos materiais cerâmicos por suas inúmeras aplicações e por possuir variadas propriedades físicas decorrentes das diferentes estruturas que a alumina pode possuir em função do material precursor e da temperatura de calcinação. Desta forma, a alumina pode ser encontrada sob diferentes estruturas metaestáveis, denominadas, χ , κ , γ , δ , η , θ e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, sendo esta última a mais estável à temperatura e pressão ambientes. Esse poliformismo pode ser classificado em termos da quantidade de oxigênio presente na estrutura da subrede e da distribuição de íons de alumínio nos sítios intersticiais tetraédricos e octaédricos nesta (SATTONNAY *et al.* 2009).

Dentre as diferentes estruturas que o óxido de alumínio pode assumir, as duas formas cristalinas mais comuns são as denominadas $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. A $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (córundum) apesar de ser um mineral pode ser obtida através do aquecimento do hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) sob temperatura de 1473 K. Este sólido possui estrutura de empacotamento hexagonal e os íons de alumínio distribuem-se simetricamente nos interstícios dos octaedros. A $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ também é obtida pela desidratação do hidróxido de alumínio e possui estrutura de espinelo defeituosa (COTTON; GREENWOOD 1998 *apude* BERROCAL 2009).

Os tratamentos térmicos em temperaturas mais baixas produzem as chamadas aluminas de transição, tais como, χ , κ , δ , η , θ entre outras, dependendo do precursor e do tratamento térmico empregado. Algumas das transformações de fase em função da temperatura são mostradas na Figura 2.8 (FARRAURO 1987 *apude* BERROCAL 2009).

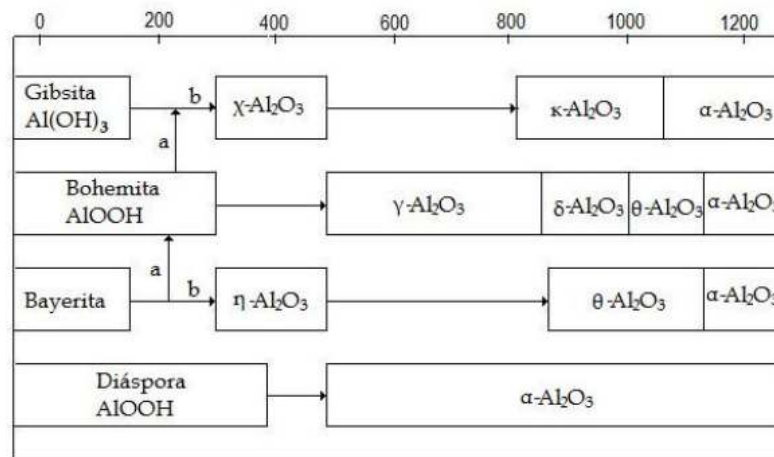


Figura 2.8: Transformações de fase da alumina em função da temperatura (FARRAURO 1987 apud BERROCAL 2009).

Propriedades como, alta dureza, boa resistência ao desgaste, boa estabilidade contra ataques químicos e corrosão e boa estabilidade térmica fazem com que a alumina seja empregada na fabricação de dispositivos eletrônicos, ferramentas de corte, no revestimento de fornos, na fabricação de materiais cirúrgicos (implantes ortopédicos e odontológicos), pedras preciosas e ainda como catalisador ou como suporte catalítico para inúmeros processos químicos (SATTONNAY *et al.* 2009).

Catalisadores a base de óxidos metálicos suportados em alumina são largamente utilizados em vários processos catalíticos. Catalisadores a base de molibdênio/alumina são conhecidos como eficientes catalisadores para reações de hidrossulfurização (GRANGE 1980). Catalisadores de cromo/alumina são utilizados para a conversão de parafinas em hidrocarbonetos, hidroalquilação de aromáticos e várias reações de reforma (KNOZINGER; RATNASAMY 1978). Catalisadores de vanádio/alumina são bons catalisadores para redução do NOx através da amônia (BOSCH; JANSSEN 1988). Em muitos casos, a atividade catalítica e a seletividade desses catalisadores estão relacionadas com sua acidez.

Dentre os diferentes tipos de aluminas empregadas na catálise, a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é a mais utilizada como suporte catalítico, principalmente, devido a sua estabilidade mecânica, área superficial moderadamente alta, resistência a sinterização sob uma grande faixa de temperatura e também alto grau de dispersão metálica, comparado com outros suportes óxidos (ZAKI *et al.* 1986). Como catalisador, a alumina apresenta tanto acidez de Bronsted (sítios

fracos, doadores de prótons), provenientes dos grupos hidroxila isolados na superfície, como acidez de Lewis (receptores de elétrons), na forma de íons Al^{+3} criados pela remoção dos grupos Al-OH (BALLINGER *et al.* 1991).

- **Óxido de nióbio e materiais derivados**

Os compostos de nióbio, tal como o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), ácido nióbico ($Nb_2O_5 \cdot nH_2O$), fosfato de nióbio ($NbOPO_4$) e mistura de óxidos contendo nióbio (Nb_2O_5 - SiO_2 , Nb_2O_5 - Al_2O_5 , Nb_2O_5 - TiO_2 , Nb_2O_5 - V_2O_5 etc) podem ser utilizados como promotores ou como suportes de catalisadores. Características como, alta atividade, seletividade, acidez, estabilidade, fotosensibilidade e supercondutividade exibidas pelos compostos de nióbio e derivados deste fazem com que estes materiais sejam de grande interesse para performance de vários tipos de reações (TANABE; OKAZAKI 1995). Estes materiais apresentam propriedades especiais que os compostos derivados dos elementos vizinhos na tabela periódica não apresentam, como estabilidade e forte interação entre suporte e metal (efeito SMSI). Essas propriedades definem a boa qualidade do catalisador (ZIOLEK 2003).

O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) é um sólido branco, estável em contato com o ar e insolúvel em água. O óxido de nióbio hidratado ($Nb_2O_5 \cdot nH_2O$) exibe forte acidez, de acordo com acidez de Hammett, $H_o \leq -5,6$, possuindo tanto sítios ácidos de Lewis como de Bronsted. Sabe-se que sua força ácida equivale a 70% da acidez do ácido sulfúrico (SUN *et al.* 2007).

O fosfato de nióbio ($NbOPO_4$) possui estrutura similar ao óxido de nióbio, porém, de acordo com a acidez de Hammett, este possui acidez mais elevada que o óxido ($H_o \leq -8,2$). Os grupos terminais P-OH e Nb-OH coexistem na superfície dos catalisadores de fosfato de nióbio mássico (*bulk*) e suportados. Nestas estruturas, os grupos P-OH são sítios ácidos de Bronsted mais fortes que os grupos Nb-OH. Os sítios ácidos de Lewis nos catalisadores de fosfato de nióbio são cátions de Nb^{5+} coordenativamente insaturados (SUN *et al.* 2007).

Os compostos de nióbio podem ainda ser empregados sob várias formas e em diferentes reações catalíticas. Pode ser empregados como promotores, fase ativa, suporte, catalisador ácido sólido ou ainda material redox. Materiais a base de nióbio são utilizados em reações de oxidação (GUERRERO-PÉREZ; BANÑARES 2009). Catalisadores à base de

$H_3PW_{12}O_{40}/Nb_2O_5$ são eficientes catalisadores para reações de acetalização do glicerol (BALARAJU *et al.* 2010). Catalisadores de Nb_2O_5 promovem a reação de esterificação do ácido acrílico com metanol para formação de metil metacrilato (IIZUKA *et al.* 1986 *apud* TANABE; OKAZAKI 1995). Destaca-se ainda a utilização de compostos de nióbio em reações de hidratação, hidrogenólise, desidroagenação, fotodecomposição entre outras (WACHS *et al.* 1996).

- ***Reação de Desidratação do Glicerol em Fase Gasosa***

Em 1918, SABATIER; GAUDION sintetizaram a acroleína em fase gasosa a partir do glicerol sob catalisadores de alumina (Al_2O_3) e dióxido de urânio (UO_2) sob temperaturas de 633 e 623 K, respectivamente. Foi obtido rendimento máximo de 10 % de acroleína. Foram identificados outros subprodutos, tais como, etanol, água e álcool alílico (SABATIER; GAUDION 1918 *apud* KATRYNIOK *et al.* 2010).

NEHER; HAAS 1993 reportaram o processo de produção de acroleína a partir do glicerol em fase gasosa sob catalisador de $H_3PO_4/\gamma-Al_2O_3$ e temperatura reacional de 573 K. Os autores avaliaram a influência da concentração de glicerol da solução alimentação (20 e 40 %, em peso) nos rendimentos da acroleína. De acordo com os resultados, observou-se que o rendimento da acroleína decresceu de 70 para 65 %, quando a concentração de glicerol da solução alimentada aumentou de 20 para 40 %, em peso, ou seja, o rendimento da acroleína diminuiu com o aumento da quantidade de glicerol na solução alimentação.

CHAI *et al.* 2007a compararam o desempenho de diferentes catalisadores sólidos ácidos na desidratação do glicerol em fase gasosa para produção de acroleína. Os catalisadores empregados foram divididos em quatro grupos, sendo o Grupo 1, constituído por catalisadores básicos, como o óxido de magnésio ($HA \geq +7$), o Grupo 2, constituído por catalisadores com $-3 \leq HA \leq +7$, tal como o óxido de zircônio, o Grupo 3, constituído por catalisadores com $-8 \leq HA \leq -3$, como alumina/ácido fosfórico, alumina/HPA, óxido de nióbio (calcinado a 400-500 °C), zeólita HZSM e alumina pura, e o Grupo 4, contendo catalisadores com $HA \leq -8$, como o H β -zeólita, óxido de nióbio (calcinado a 350 °C), alumina-sílica e óxido de zircônia sulfonada (CHAI *et al.* 2007 *apud* KATRYNIOK *et al.* 2010).

Os catalisadores do Grupo 1 mostraram-se ser não seletivos para a produção de acroleína. A seletividade obtida para os catalisadores pertencentes ao Grupo 2 em geral, não ultrapassou 30 %. Sob catalisador de alumina/HPA (Grupo 3) foi obtido aproximadamente, 70 % de seletividade para a acroleína e conversão de glicerol. Entretanto, este catalisador apresentou baixa estabilidade e sua performance diminuiu drasticamente com o tempo reacional, sendo que a conversão de glicerol atingiu 68-69 % e 23-25 % após 1 e 10 horas reacionais, respectivamente. Em contrapartida, a seletividade da acroleína permaneceu praticamente constante nesse tempo, entre 66-70 % (CHAI *et al.* 2007 *apude* KATRYNIOK *et al.* 2010).

Apesar dos catalisadores do Grupo 4 serem menos seletivos para a formação da acroleína que os catalisadores do Grupo 3, estes apresentaram performances praticamente constantes com o tempo reacional. Como exemplo, a conversão de glicerol sob o catalisador de alumina-sílica caiu de 94 % (após 1 hora de reação) para 75 % (após 10 horas de reação) e a seletividade da acroleína praticamente não se alterou, 43-46 %. Entretanto, assim como o óxido de nióbio, os catalisadores desse grupo apresentaram apreciável formação de coque, entre 100-400 mg por grama de catalisador, após 10 horas reacionais (CHAI *et al.* 2007 *apude* KATRYNIOK *et al.* 2010).

De acordo com os resultados reportados, os autores concluíram que a força ácida e o tipo de sítios ácidos presentes nas superfícies dos catalisadores possuem importante influência na performance dos catalisadores. Catalisadores com sítios ácidos de Bronsted (HPA, zeólitas protonadas, ácido fosfórico) e sítios ácidos de Lewis (óxido de nióbio e alumina pura) não seguem um mesmo mecanismo reacional e em geral, catalisadores com sítios ácidos de Lewis apresentaram baixos valores de seletividade para a acroleína (CHAI *et al.* 2007 *apude* KATRYNIOK *et al.* 2010).

CHAI *et al.* 2007b avaliaram a reação de desidratação do glicerol em fase gasosa e fluxo contínuo para formação da acroleína a 588 K, pressão atmosférica e catalisador comercial de óxido de nióbio hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, HY-340 fornecido pela CBMM) calcinado sob diferentes temperaturas. O objetivo dos autores foi a investigação da influência da temperatura de calcinação nas propriedades e performance do catalisador óxido de nióbio.

As propriedades texturais das amostras de Nb₂O₅ calcinadas sob diferentes temperaturas derivadas de isotermas de fisissorção de nitrogênio são expostas na Tabela 2.3. O aumento da temperatura de calcinação provocou a diminuição da área superficial (de 115 para 7 m²g⁻¹) e do volume de poros (de 0,14 para 0,03 cm³g⁻¹).

Tabela 2.3: Propriedades texturais dos catalisadores de Nb₂O₅ calcinados sob diferentes temperaturas. Modificada de CHAI *et al.* 2007b.

Temperatura de calcinação (K)	Área superficial BET (m ² g ⁻¹)	Volume de poros (cm ³ g ⁻¹)
623	115	0,14
673	99	0,13
773	42	0,11
873	12	0,05
973	7	0,03

A Figura 2.9 exibe as isotermas de fisissorção de nitrogênio dos catalisadores de Nb₂O₅ calcinados em diferentes temperaturas. Observa-se que para as amostras de catalisador calcinadas a 623, 673 e 773 K e sob pressão relativa abaixo de 0,85, as isotermas caracterizaram histerese do tipo H2. Sob pressões relativas acima de 0,85, estas caracterizaram histerese do tipo H3. As amostras de catalisador calcinadas a 873 e 973 K são típicas isotermas de histerese do tipo H3 sob pressões relativas superiores a 0,8. *Loops* de histerese do tipo H2 são característicos de materiais que possuem uma complexa rede de poros interligados de diferentes formas e tamanhos e são usualmente uma indicação da presença de poros que possuem canais (“garrafa”) com tamanho de poros de tamanho uniforme. Já *loops* de histerese do tipo H3 são característicos de poros em forma de fenda formados a partir de partículas que possuem forma de placas.

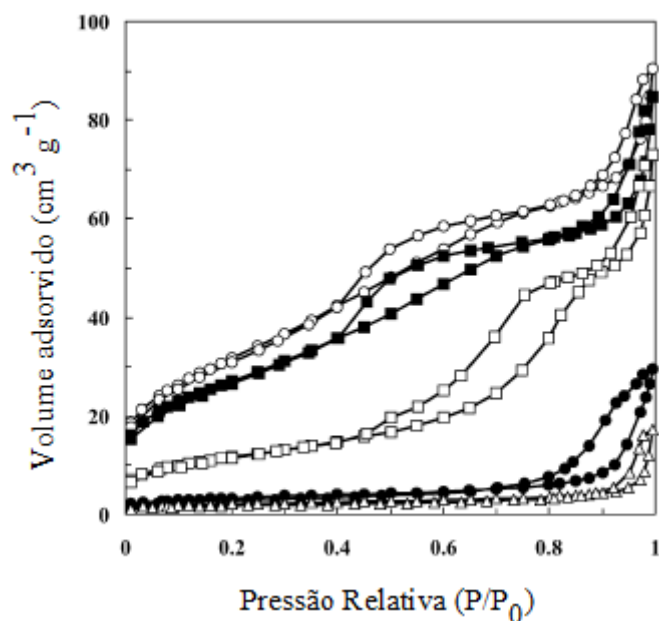


Figura 2.9: Isothermas de fisissorção de nitrogênio do catalisador Nb_2O_5 calcinados a (○) 623 K, (■) 673 K, (□) 773 K, (●) 873 K e 973 K. Modificada de CHAI *et al.* 2007b.

A Figura 2.10 mostra o efeito da temperatura de calcinação nos perfis DRX dos catalisadores de Nb_2O_5 . As amostras calcinadas a 623 e 673 K apresentaram-se como materiais amorfos, ou ainda, nenhum padrão de difração de raio-X foi detectado nessas duas amostras. Reflexões a $2\theta = 22,6^\circ$, $28,4^\circ$, $36,7^\circ$ e $46,2^\circ$ para cristais de Nb_2O_5 pseudo-hexagonais (fase TT) apareceram para as amostras calcinadas a 773 e 873 K. Observou-se a divisão dos picos a $2\theta = 28,4^\circ$ e $36,7^\circ$ no catalisador de Nb_2O_5 calcinado a 973 K. Esta divisão indica a transformação da fase TT pseudo-hexagonal para a fase T ortorrômbica do Nb_2O_5 . A fase TT, pseudo-hexagonal apresenta menor cristalinidade e pode ser considerada uma modificação da fase T ortorrômbica.

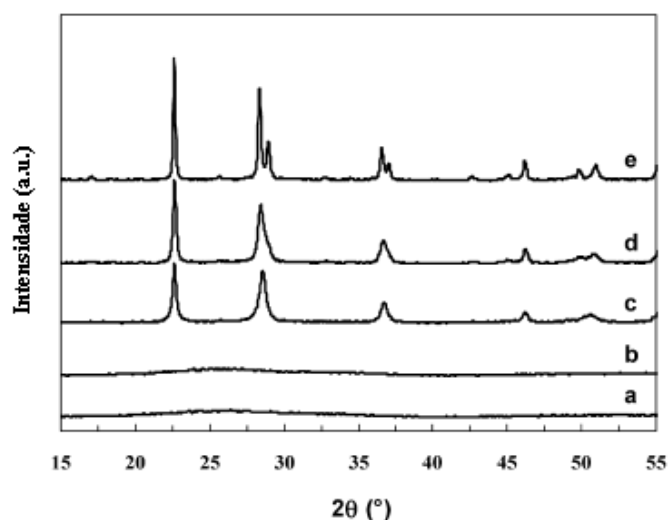


Figura 2.10: Perfis DRX das amostras de Nb_2O_5 calcinadas a (a) 623 K, (b) 673 K, (c) 773 K, (d) 873 K e (e) 973 K. Modificada de CHAI *et al.* 2007-b.

A acidez dos catalisadores de Nb_2O_5 foi determinada através do método de titulação com *n*-butilamina utilizando diferentes indicadores *Hammett*. De acordo com os resultados, observou-se que a acidez desses materiais mostrou-se ser inversamente proporcional à temperatura de calcinação. Os resultados mostraram claramente que à medida que a temperatura de calcinação aumentou a acidez dos catalisadores diminuiu continuamente. Catalisadores calcinados entre 623-673 K exibiram maior acidez e maior fração de sítios ácidos fortes ($-8,2 \leq \text{HA} \leq -3$). Em contrapartida, os catalisadores calcinados entre 773-973 K apresentaram menor fração de sítios ácidos.

Por fim, concluiu-se que a performance catalítica foi significativamente influenciada pela temperatura de calcinação do catalisador Nb_2O_5 que por sua vez levou a mudanças na acidez e cristalinidade deste. O catalisador calcinado a 673 K apresentou o melhor resultado de seletividade de acroleína de 51% sob conversão de glicerol de 88%. Salienta-se que os catalisadores calcinados sob baixas temperaturas (623 e 673 K) apresentaram alta deposição de carbono estando sujeitos a rápida desativação.

Para todos os catalisadores, o subproduto de maior formação foi o acetol e sua seletividade aumentou de 10 % para 20 % em função do aumento da temperatura de calcinação destes. Foram identificados subprodutos como, acetaldeído, propanal, álcool alílico e acetona, com seletividades em torno de 5 %. Foram observados ainda, a formação de

produtos complexos, provenientes de reações secundárias entre os produtos ou entre os produtos e o glicerol, com seletividades variando entre 27-45 %.

ATIA *et al.* 2008 investigaram o desempenho de catalisadores de HPA (HPMO₂₀, NH₄PMO₂₀, HPW₂₀ e HSiW₂₀) suportados em alumina e alumina pura, com diferentes tamanhos de poros (A5 → 5 nm e A12 → 12 nm) na reação de desidratação do glicerol. Os testes catalíticos foram realizados a pressão atmosférica e temperaturas reacionais entre 498-573 K. Acredita-se que alta atividade catalítica apresentada pelos suportes esteja relacionada com as propriedades ácidas destes. As seletividades de acroleína obtidas foram de 30 % sob conversão de glicerol de 100 % (A2) e de 40 % sob conversão de glicerol de 93 % (A5).

Dentre os catalisadores de HPA/A5 avaliados, o catalisador HSiW₂₀/A5 apresentou melhor performance, com seletividade para a acroleína de 64 %, sob conversão de glicerol de 100% e temperatura reacional de 548 K. Para os catalisadores de HPA suportados, tem-se que o desempenho destes está diretamente relacionado com a quantidade e força dos sítios ácidos de Bronsted. Em outras palavras, os grupos hidroxila desempenham uma importante função na dispersão dos heteropoliácidos na superfície do suporte durante a preparação desses catalisadores. Os catalisadores com elevada acidez apresentaram acelerada desativação. Os subprodutos identificados e de maior formação foram acetaldeído, propanal, acetona, metanol, etanol, álcool alílico, acetol, ácido acético, 1,2-propanodiol e ácido propiônico.

SUPRUM *et al.* 2009 estudaram a performance de catalisadores de fosfato modificado com óxido de titânio (PO₄/TiO₂), alumina (PO₄/ γ -Al₂O₃) e sílica/alumina (SAPO-11, SAPO-34) na reação de desidratação do glicerol. Os testes catalíticos foram realizados a pressão atmosférica e temperatura reacional de 553 K.

A partir dos resultados, notou-se que os catalisadores avaliados apresentaram diferentes atividades na reação de desidratação do glicerol. A acidez total, a textura dos catalisadores de fosfato suportados e a temperatura reacional possuem forte influência tanto na conversão de glicerol como na distribuição dos produtos. Os catalisadores mesoporosos, PO₄/Al₂O₃ e PO₄/TiO₂, exibiram alta atividade, porém a seletividade para a acroleína foi limitada. Já os catalisadores microporosos, SAPO-11 e SAPO-34 (5-6 Å) foram menos ativos e mais seletivos. Os pequenos poros desses catalisadores favoreceram a ocorrência das

reações na superfície externa dos catalisadores e não dentro dos canais, o que levou a diminuição da atividade catalítica, acelerando a desativação dos mesmos.

Os resultados obtidos mostraram que os maiores valores de seletividade para acroleína, 62-72 %, foram obtidos com o catalisador SAPO-34. Através do catalisador $\text{PO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, obteve-se conversão de glicerol de 100 e 74 % e seletividades de acroleína de 42 e 38 % sob GHSV de 43 e 90 h^{-1} , respectivamente. Dentre os catalisadores empregados e sob as mesmas condições reacionais, o catalisador $\text{PO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresentou menor formação de coque que os demais.

YAN; SUPPES 2009 investigaram a desidratação do glicerol para produção de acroleína sob catalisadores sólidos a base de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{H}_3\text{PO}_4/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e carbono ativado ($\text{H}_3\text{PO}_4/\text{AC}$). Os testes catalíticos foram realizados sob temperaturas de 503-563 K e pressões de 0,7-1,0 bar.

Os catalisadores empregados mostraram seletividade para a acroleína inferior a 10 %. Uma variedade de subprodutos foi identificada sob estes catalisadores, como aldeídos e alcoóis. Sob as mesmas condições reacionais, $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{AC}$ mostrou-se ser seletivo para a formação de acroleína, produzindo menores quantidades de acetol e álcool alílico. Os melhores resultados na presença do catalisador de $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{AC}$ foram obtidos sob temperatura de 533 K e pressão de 0,85 bar. O rendimento e seletividade de acroleína obtidos foram de 66,8 e 84 %, respectivamente. Sob os catalisadores $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{H}_3\text{PO}_4/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, foram obtidos valores de seletividade para a acroleína, inferiores a 9 %.

A natureza dos sítios ácidos é determinante para a boa performance dos catalisadores. O catalisador $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pode ser considerado como um típico catalisador ácido de Lewis e apresentou baixa seletividade para a acroleína. Além da natureza dos sítios ácidos, a área superficial dos suportes, bem como a distribuição dos sítios ácidos neste, são fatores de suma importância para a boa performance dos catalisadores empregados na reação de desidratação do glicerol. Os subprodutos identificados e de maior formação foram o álcool alílico e o acetol.

2.2.1.2 Catalisadores a base de zeólitas

Zeólitas são estruturas constituídas por alumino-silicatos hidratados e cristalinos, baseados no entrelaçamento tridimensional de tetraedros de AlO_4 e SiO_4 , ligados um ao outro através do compartilhamento de átomos de oxigênio. Essa estrutura possui inúmeros canais vazios interconectados, ocupados por cátions e moléculas de água. Sabe-se que a troca iônica de cátions ou ainda a desidratação podem levar a ocorrência de mudanças estruturais no retículo cristalino (CIOLA 1981).

Zeólitas protônicas tem sido empregadas em vários processos industriais. Principalmente em reações catalisadas por materiais ácidos, a performance das zeólitas é marcante devido a forte acidez de Bronsted resultante de ligações dos grupos hidroxila nas unidades de Si-(OH)-Al, além da uniformidade no tamanho dos poros que os cristais que a constituem possuem (KIM *et al.* 2011). Destaca-se o emprego de zeólitas do tipo HY na eterificação do glicerol com isobuteno (XIAO *et al.* 2011). Catalisadores a base de zeólita USY são utilizados na reação de esterificação do glicerol com ácido acético (FERREIRA *et al.* 2009). Zeólita do tipo HZSM-5 são empregadas da reação de hidrogenação do propeno (ZHENG *et al.* 2009). Zeólita faujazita (FAU) são empregadas como suporte inorgânico na imobilização da enzima lípase em reações de transesterificação enzimática (FRANCO *et al.* 2009).

A utilização de zeólitas na desidratação do glicerol tem sido objeto de muitas pesquisas. OKUNO *et al.* 2007 estudaram a performance de catalisadores de meta-silicatos com estrutura do tipo zeólita MFI, alumino-silicatos, galo-silicatos e ferro-silicatos na reação de desidratação do glicerol. O catalisador de alumino-silicato foi o mais estável, dentre os catalisadores avaliados e resultou numa seletividade para a acroleína de cerca de 65% sob conversão de glicerol de 100 %. Em trabalhos posteriores, os mesmos autores avaliaram a influência da razão Si/Al em catalisadores de zeólita e suas atividades para a seletiva desidratação do glicerol para produção de acroleína. Obtiveram a partir do catalisador com razão Si/Al de 28, rendimento de acroleína de 63 % (OKUNO *et al.* 2007a *apude* KATRYNIOK *et al.* 2010).

ZHOU *et al.* 2007 avaliaram catalisadores de zeólita micro e mesoporosos para a desidratação do glicerol para a produção de acroleína. Obteve-se 73 % de seletividade para acroleína sob conversão de glicerol de 98 %. A influência dos parâmetros texturais ainda não está totalmente clara para materiais a base de zeólitas, no entanto, de acordo com os resultados, tem-se que os materiais mesoporosos são mais favoráveis para a produção de acroleína que os microporosos, isso porque estes últimos induzem a ocorrência de limitações difusionais (ZHOU *et al.* 2007 *apude* KATRYNIOK *et al.* 2010).

ZHUANG *et al.* 2008 investigaram a performance de zeólitas MCM-49, MCM-22, MCM-22, MCM-56 e ZSM-11 na reação de desidratação do glicerol. Os rendimentos de acroleína obtidos foram entre 70-85 %, para todos os catalisadores. Pode-se dizer que não houve diminuição das performances catalíticas destes durante 400 horas reacionais (LI, ZHUANG *et al.* 2008 *apude* KATRYNIOK *et al.* 2010).

CORMA *et al.* 2008 avaliaram a performance de catalisadores de equilíbrio (*Ecat*) e zeólita HZSM-5 na reação de desidratação do glicerol. O processo utilizado foi baseado na tecnologia padrão FCC (*fluid catalytic cracking*). Os testes foram realizados utilizando-se um reator de leito fluidizado (*microdowner reactor*) e um reator de leito fixo (*microactivity reactor*) sob temperaturas reacionais entre 623-993 K. Os melhores rendimentos de acroleína, entre 55-61 %, foram obtidos sob catalisador de zeólita HZSM-5 e temperatura reacional de 623 K. A presença de água não influenciou de maneira significativa o rendimento da acroleína, fornecendo rendimentos desta de 55 e 62 % sob soluções aquosas de glicerol de 20 e 85 % em massa, respectivamente. O aumento da temperatura reacional de 623 para 773 K causou um acréscimo na produção do acetaldeído. A vantagem da utilização de reatores de leito fluidizado é que os catalisadores podem ser continuamente separados e regenerados enquanto produzem energia para manutenção da reação.

Os subprodutos principais de ambos os catalisadores foram monóxido de carbono, dióxido de carbono, etileno, propileno, butenos, compostos oxigenados, acetaldeído, ácidos (ácido acético, ácido propiônico, ácido e acrílico), hidrocarbonetos (C₅⁺: pentenos, benzeno, tolueno e xilenos) e por fim coque. Os compostos acetona e acetol foram detectados, porém com rendimentos baixos sob temperaturas de 773 K e acima desta. Nenhuma molécula de

álcool foi detectada como produto em todos os testes. Compostos como metano, etano e butadieno tiveram rendimentos consideráveis a 923 K, devido ao craqueamento térmico.

JIA *et al.* 2010a investigaram as propriedades catalíticas do catalisador HZSM-5 nanocristalino na desidratação do glicerol. Os testes catalíticos foram realizados a pressão atmosférica e temperatura reacional de 593 K. A influência da razão molar Si/Al na performance catalítica não pode ser facilmente determinada devido a variação do tamanho das partículas dos diferentes catalisadores e conseqüentemente devido a diferenças na transferência de massa entre estes.

A influência da densidade de sítios ácidos de Bronsted na atividade catalítica foi avaliada. Os resultados mostraram que altas densidades de sítios ácidos de Bronsted favoreceram a produção de acroleína. Em resumo, catalisadores nanocristalinos com alta densidade de sítios ácidos de Bronsted e alta quantidade de Al são promissores catalisadores para a reação de desidratação do glicerol em função das características ácidas desses materiais e ainda por apresentarem boa transferência de massa nos canais presentes na estrutura da zeólita.

Posteriormente, os mesmos autores avaliaram as propriedades catalíticas do catalisador HZSM-5 nanocristalino com razão molar de Si/Al de 65 e quantidades de íons metálicos na superfície variando entre 0,5-1 na desidratação do glicerol para formação de acroleína. A reação foi conduzida a 593 K, pressão atmosférica e em fluxo contínuo. O catalisador foi pré-tratado com fluxo de N₂ durante 0,5h a 593 K. Os resultados mostraram que catalisadores com íons de sódio livre apresentaram melhor performance, exibindo conversão de glicerol de 100 % e seletividade de acroleína de 60 %. O bom desempenho destes catalisadores pode ser justificado pela grande quantidade de sítios ácidos que não foram substituídos pelos íons de sódio.

KIM *et al.* 2010a estudaram a influência da razão Si/Al (23-1000) em catalisadores de zeólita HZSM-5. Os resultados mostraram que a acidez total dos catalisadores é indiretamente proporcional a razão Si/Al. O catalisador com razão Si/Al de 30 apresentou quantidade de sítios ácidos nove vezes superior (66 mmol NH₃.g⁻¹) a quantidade de sítios obtidas para o catalisador contendo razão Si/Al de 500 (7 mmol NH₃.g⁻¹). Os autores constataram que baixas

razões de Si/Al resultaram em maiores quantidades de sítios de ácidos fortes e a quantidade de sítios ácidos de Bronsted foi superior a quantidade de sítios ácidos de Lewis (KIM *et al.* 2010a *apud* KATRYNIOK *et al.* 2010), nesses catalisadores.

Assim, como os demais trabalhos, catalisadores com maior quantidade de sítios ácidos de Bronsted foram mais efetivos para obtenção de acroleína com rendimentos apreciáveis. Sob catalisador com razão Si/Al de 150 e temperatura de 588 K, foi obtido 63 % de seletividade para a acroleína e 75 % de conversão de glicerol. A influência da temperatura sob este mesmo catalisador foi investigada e não se obteve conversão de glicerol superior a 50 % sob temperaturas abaixo de 588 K. Sob temperaturas acima desta, a seletividade da acroleína não ultrapassou 57 %.

Posteriormente, KIM *et al.* 2011b avaliaram a reação de desidratação do glicerol em fase gasosa sob vários tipos de zeólitas (H-ferrierite, H- β , HZSM-5 e H-modernite) com diferentes razões Si/Al (indicado entre parênteses). Para efeito de comparação, foram realizados testes com γ -Al₂O₃ e sílica-alumina. Os testes catalíticos foram realizados em um reator de leito fixo sob pressão atmosférica e temperaturas de 563-613 K. Todos os catalisadores foram calcinados sob fluxo de ar a 873 K durante 3 horas. Antes de iniciar a reação, os catalisadores foram pré-tratados durante 1 hora sob fluxo de gás Hélio. Foram avaliadas ainda a influência da temperatura e da razão molar de alimentação glicerol/água (2, 6, 9 e 11) sob a atividade do glicerol e seletividade da acroleína.

Para caracterização dos catalisadores foram determinadas a área superficial BET, volume de poros e ainda tamanho do cristalito dos catalisadores (DRX). A Tabela 2.4 apresenta as propriedades físicas dos catalisadores empregados.

Tabela 2.4: Propriedades físicas dos catalisadores sólidos ácidos.

Catalisador	Área superficial BET (m ² g ⁻¹)	Volume de poros (cm ³ g ⁻¹)	2θ	Tamanho do cristalito (nm)
H-ferrierite (20)	390	0,113	9,34° (2,0,0)	66
H-ferrierite (20)	382	0,128		57
H- β (25)	508	0,136	22,28° (1,0,0)	18
H- β (27)	598	0,128		11
H- β (38)	578	0,179		15

Continuação Tabela 2.4: Propriedades físicas dos catalisadores sólidos ácidos.

H-β (350)	699	0,186		11
HZSM-5(23)	572	0,139	7,98° (1,0,1)	41
H-Y(5,1)	631	0,199	6,21° (1,1,1)	58
H-modernite (20)	424	0,125	25,80° (2,0,2)	41
γ-Al₂O₃	213	0	67,31° (4,4,0)	4
Sílica-alumina	572	0	Material Amorfo	

A quantidade de sítios ácidos presentes nos catalisadores foi obtida através dos testes de dessorção de amônia a temperatura programada (TPD-NH₃). A superfície ácida depende do ambiente de prótons presentes na superfície do catalisador e da natureza da alumina empregada. A Figura 2.11 exibe os perfis de TPD-NH₃ obtido para os catalisadores H-ferrierite (20), H-ferrierite (55), H-β (25), H-β (27), H-β (38), H-β (350), HZSM-5 (23), H-Y(5,1), H-modernite (20), γ-Al₂O₃ e sílica-alumina.

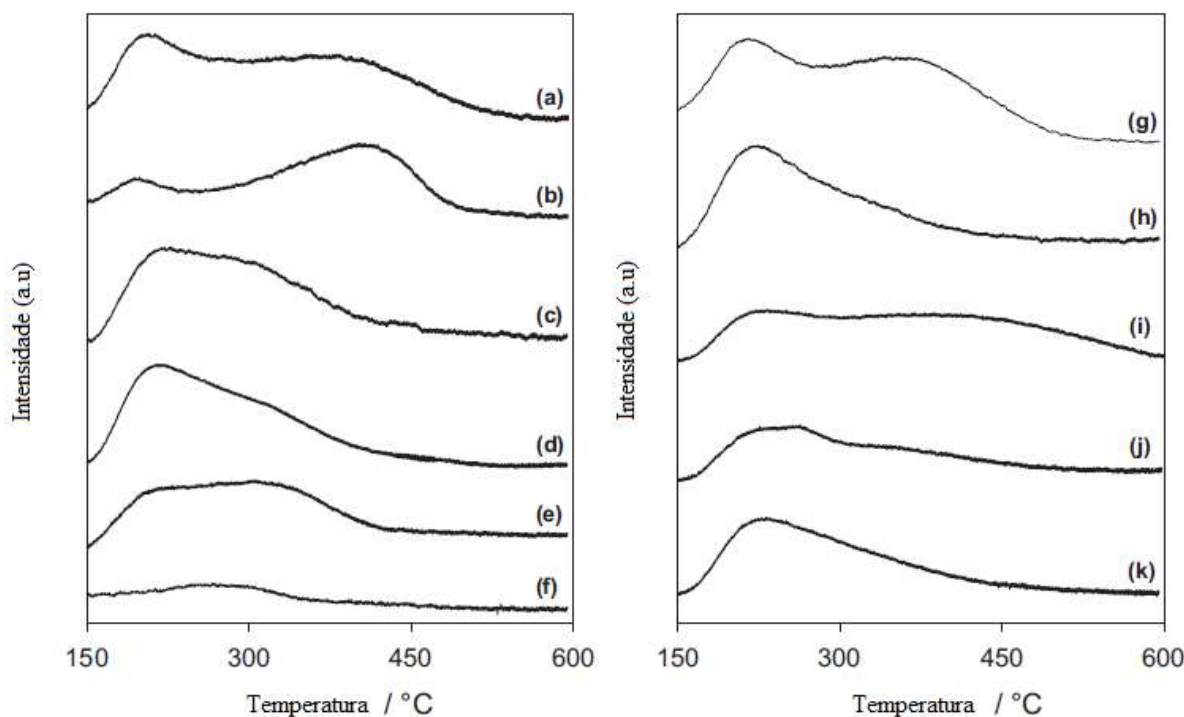


Figura 2.11: Perfis de TPD-NH₃ para os vários catalisadores ácidos. (a) H-ferrierite (20), (b) H-ferrierite (55), (c) H-β (25), (d) H-β (27), (e) H-β (38), (f) H-β (350), (g) HZSM-5 (23), (h) H-Y(5,1), (i) H-modernite (20), (j) γ-Al₂O₃ e (k) sílica-alumina.

A posição dos picos máximos de TPD-NH₃ na região de baixa temperatura decresceu na seguinte ordem: γ-Al₂O₃ > H-modernite (20) ≥ sílica-alumina > H-Y(5,1) ~ H-β (25) > H-

ZSM-5 (23) > H-ferrierite (20). Já na região de alta temperatura, a posição dos picos máximos decresceu na seguinte ordem: H-modernite (20) > H-ferrierite (20) > HZSM-5 (23) > γ -Al₂O₃ > H- β (25) > sílica-alumina > H-Y(5,1).

Através dos resultados de conversão de glicerol, observou-se uma contínua diminuição desta para todos os catalisadores testados, desativando rapidamente nas primeiras horas reacionais (exceto catalisador γ -Al₂O₃). Essa desativação pode ser explicada através do acúmulo de compostos orgânicos pesados com elevadas temperaturas de ebulição, uma vez que a dupla desidratação do glicerol para acroleína ocorre juntamente com reações paralelas, levando a geração de compostos aromáticos, éteres de glicerol cíclicos, produtos oriundos de reações de hidrogenação dos produtos e da policondensação do glicerol, entre outros.

Para caracterização das espécies de carbono acumuladas sobre os catalisadores durante a reação, testes de oxidação a temperatura programada (TPO) foram feitos com os catalisadores usados (Figura 2.12). A quantidade de dióxido de carbono (m/e = 44) decresceu na seguinte ordem: H- β (27) > H- β (25) > H-Y(5,1) > sílica-alumina > H- β (38) > γ -Al₂O₃ > H-modernite (20) > HZSM-5 (23) > H-ferrierite (20) > H-ferrierite (55) > H- β (350).

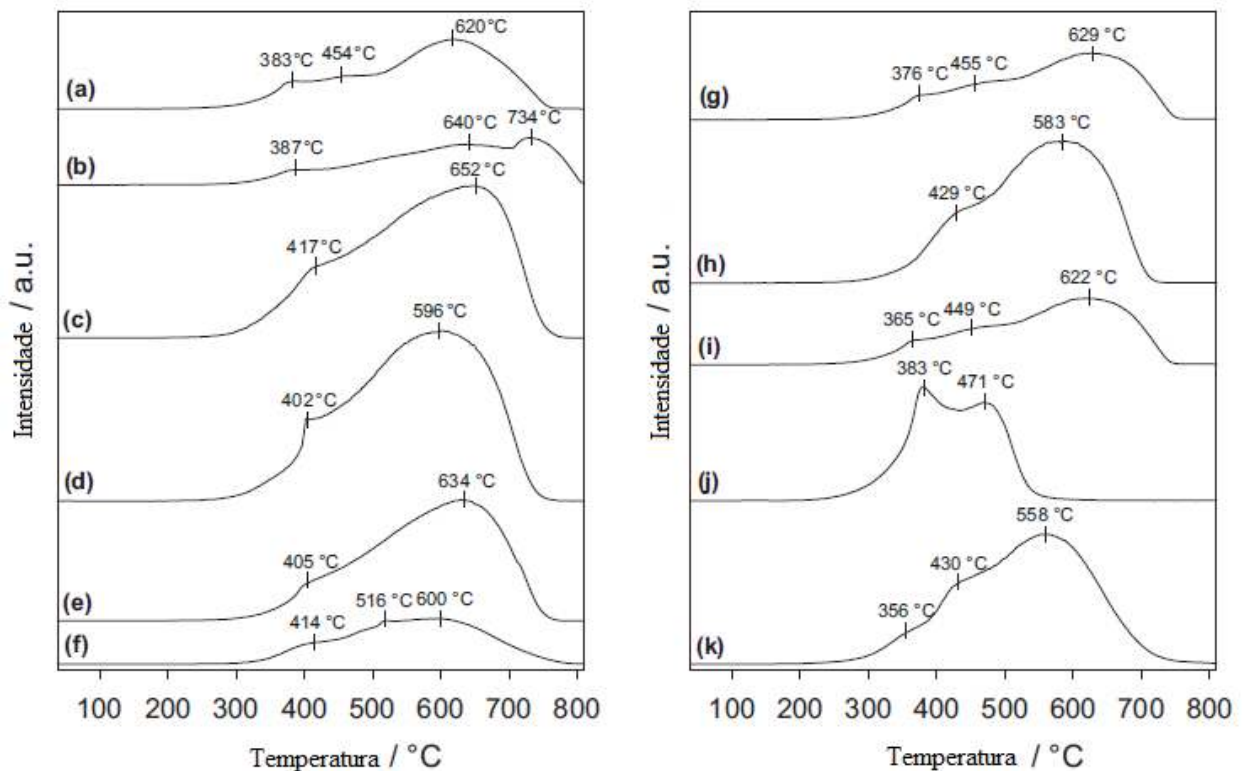


Figura 2.12: Perfis de TPO para os vários catalisadores ácidos. (a) H-ferrierite (20), (b) H-ferrierite (55), (c) H-β (25), (d) H-β (27), (e) H-β (38), (f) H-β (350), (g) HZSM-5 (23), (h) H-Y(5,1), (i) H-modernite (20), (j) γ -Al₂O₃ e (k) sílica-alumina.

A quantidade de coque formada aumentou com o aumento da temperatura reacional. Maiores quantidades de coque foram depositadas sob o catalisador de H-β que sob o catalisador de H-ferrierite, em todos os casos. Em contrapartida, observou-se a rápida desativação do catalisador H-ferrierite, atribuída aos estreitos poros que este catalisador (estrutura bidimensional) possui comparado com o catalisador de H-β (estrutura tridimensional).

Sob temperatura de 588 K e tempo reacional de 12 horas, os melhores resultados de seletividade para a acroleína, de 41,6 e 37,5 % foram obtidos sob conversão de glicerol de 20,0 e 19,8 % e catalisadores de zeólita do tipo HZSM-5 (23) e H-ferrierite (20), respectivamente. Os principais subprodutos obtidos foram o acetol o acetaldeído. Os demais subprodutos, tais como, álcool alílico, ácido propiônico, acetona, etanol e metanol, apresentaram seletividades inferiores a 1,0 %. Quando a reação de desidratação do glicerol foi conduzida sob as mesmas condições reacionais descritas anteriormente e catalisador de γ -

Al_2O_3 , obteve-se conversão de glicerol e seletividade de acroleína de 53,6 e 36,8 %, respectivamente.

O efeito da temperatura reacional e da quantidade de água na alimentação na desidratação do glicerol foram avaliadas sob os catalisadores de H-ferrierite, H- β . A seletividade da acroleína aumentou de 47 para 63 % com o aumento da temperatura reacional de 563 para 613 K sob o catalisador H-ferrierite. Já com o catalisador H- β , o aumento da temperatura reacional de 563 para 613 K não provocou mudanças significantes nos resultados de seletividade da acroleína (33 para 34 %, respectivamente). Os principais subprodutos detectados foram o acetol e o acetaldeído.

A variação da razão molar de alimentação glicerol/água (2-11) provocou mudanças desprezíveis na conversão do glicerol. No entanto, a seletividade da acroleína aumentou consideravelmente com o aumento da quantidade de água na alimentação. Independente da quantidade de água na alimentação, a conversão de glicerol sob catalisador do tipo H- β foi superior à conversão obtida sob catalisador H-ferrierite. Enquanto que a seletividade da acroleína foi maior sob o catalisador H-ferrierite.

A conversão inicial de glicerol sob temperatura de 588 K decresceu na seguinte ordem: Sílica-alumina > H- β (25) > H- β (27) > γ - Al_2O_3 > H-mordenite (20) > H-ferrierite (55) > H-ferrierite (20) > H-ZSM-5 (23) ~ H- β (350) ~ H- β (38) ~ H-Y (5,1). Sob esta mesma temperatura, o catalisador H-ferrierite (55) apresentou maior seletividade para a acroleína que os demais catalisadores empregados. De acordo com os resultados, constatou-se que a conversão de glicerol foi fortemente dependente da área superficial externa dos catalisadores. No caso dos catalisadores H-zéolitas, grande parte dos microporos destes foram preenchidos por fontes de carbono já no estágio inicial da reação.

Finalmente, a reação de desidratação do glicerol para produção de acroleína em fase gasosa mostra-se ser mais vantajosa que sob em fase líquida. Um dos mais importantes motivos é a vasta opção de catalisadores sólidos que podem ser empregados neste tipo de processo, como metais fosfatados (SUPRUM *et al.* 2009), metais sulfatados (CAVANI *et al.* 2010), óxidos metálicos (TAO *et al.* 2010), heteropoliácidos suportados ou não (ATIA *et al.* 2011) e zeólitas (KIM *et al.* 2011b). Além disso, a desidratação do glicerol em fase gasosa,

em geral, apresentaram atividades relativamente altas e bons resultados para a seletividade da acroleína, como pôde ser visto através dos trabalhos reportados nessa subseção. No entanto, novas pesquisas devem ser feitas a fim de se saber mais sobre a rápida desativação dos catalisadores e conseqüentemente a pronunciada formação de coque nestes.

2.3 Mecanismos reacionais da reação de desidratação do glicerol para formação de acroleína

Além do reconhecimento das condições reacionais mais viáveis à produção da acroleína a partir do glicerol, como a temperatura, pressão e tipos de catalisadores, o entendimento do mecanismo reacional, ou seja, das etapas reacionais que antecedem tanto a produção da acroleína como do acetol, é de grande importância. Esta seção tem como objetivo a apresentação dos diversos mecanismos já propostos na literatura, promovendo uma maior compreensão da reação de desidratação do glicerol, a identificação das etapas intermediárias, bem como a explicação da formação dos diferentes subprodutos identificados no ambiente reacional deste tipo de reação.

TSUKUDA *et al.* 2007 propuseram um mecanismo para a desidratação do glicerol em fase gasosa (Figura 2.13). A primeira desidratação leva a formação de dois enóis, os quais participam de um tautomerismo ceto-enólico, caracterizado pelo equilíbrio químico entre uma forma ceto, neste caso, acetol (cetona) ou 3-hidroxiopropanal (aldeído) e um enol. O composto 3-hidroxiopropanal pode perder mais uma molécula de água e formar acroleína ou ainda pode sofrer uma reação retro-aldólica levando a formação dos compostos acetaldeído e formaldeído. Por fim, tem-se que para obtenção de acroleína com máximo de rendimento, um controle criterioso da primeira etapa da reação favorecendo a produção de 3-hidroxiopropanal a acetol, principal subproduto, faz-se necessário.

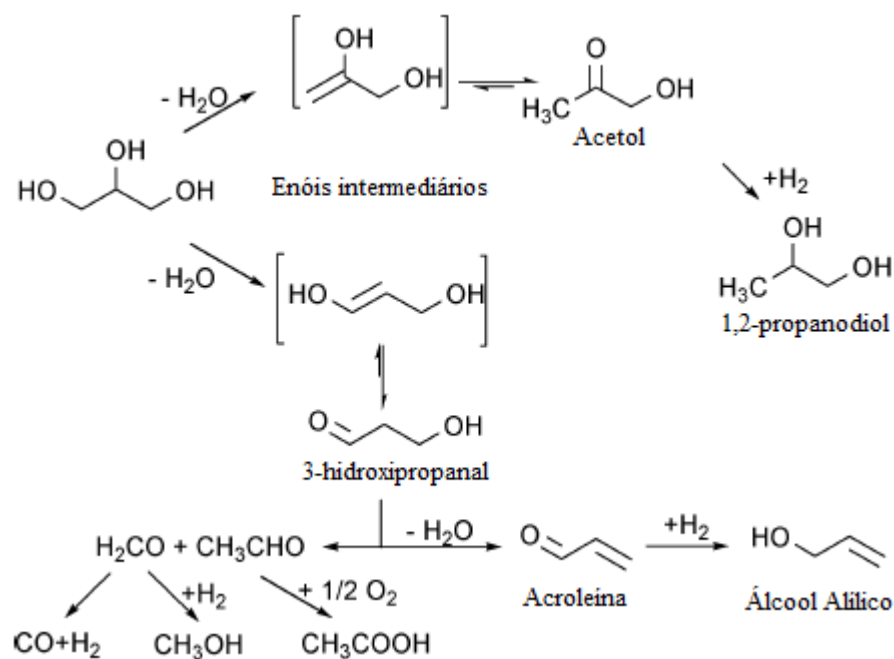


Figura 2.13: Mecanismo da reação de formação da acroleína proposto por TSUKUDA *et al.* 2007 e CHAI *et al.* 2007a.

CHAI *et al.* 2007 concordaram com o mecanismo proposto por TSUKUDA *et al.* 2007 (Figura 2.20), porém acrescentaram as reações de hidrogenação do acetol para formação do 1,2-propanodiol e ainda a reação de hidrogenação da acroleína para produção do álcool alílico. De acordo com os resultados obtidos pelos autores, realmente estes produtos foram identificados. Os autores mencionaram ainda as reações de decomposição do formaldeído para produção de monóxido de carbono e hidrogênio e sua hidrogenação para formação do metanol.

CORMA *et al.* 2008, afim de entenderem melhor as reações secundárias que podem acontecer no ambiente reacional da reação de desidratação do glicerol, utilizaram acetol como reagente sob temperatura de 623 K. Foi observada a presença de produtos ácidos (9 %), aldeídos (52 %) e coque (27 %). Foram detectados ainda, como subprodutos, o acetaldeído (1,4 %), acetona (4 %) e monóxido de carbono (1,2 %). Notou-se que a conversão do acetol não excedeu 25 %, o que significa que este composto é bastante estável e que dificilmente reagirá levando a formação de produtos subseqüentes. Estes resultados explicam porque o acetol é comumente identificado como principal subproduto da reação de desidratação do

glicerol para formação da acroleína. O mecanismo reacional proposto por estes autores é representado pela Figura 2.14.

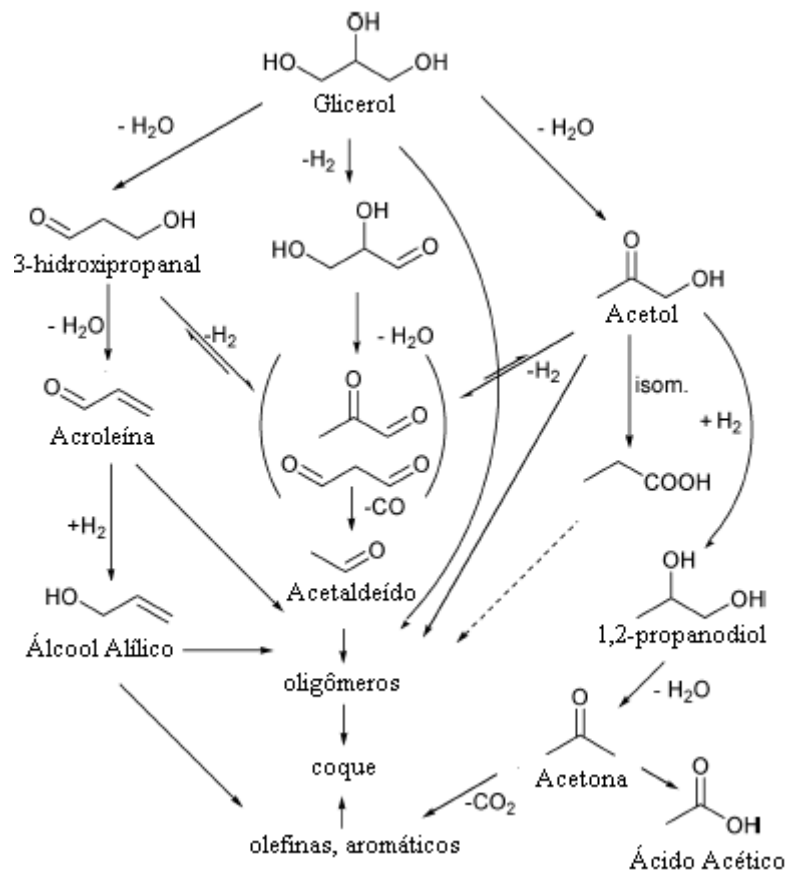


Figura 2.14: Mecanismo da reação de formação da acroleína e subprodutos proposto por CORMA *et al.* 2008.

Os testes reacionais foram conduzidos ainda utilizando acetona como reagente. De acordo com os resultados, obteve-se valores de seletividade apreciáveis para alguns hidrocarbonetos insaturados, como o buteno (28 %), propileno (2 %), $\text{C}_5 + \text{C}_{6-8}$ aromáticos (6 %) e ainda coque (32 %). Outros produtos como ácidos (20 %) e aldeídos (7 %) foram identificados. Como na reação conduzida com o acetol, a conversão da acetona foi baixa e não excedeu 14 %. O estudo desenvolvido por CORMA *et al.* 2008 é de grande valia, pois além de ampliarem as reações já propostas pelos outros autores, acrescentaram reações que podem ocorrer a partir do acetol, acetona e acetaldeído, conseqüentemente explicando a formação de oligômeros e coque.

YODA; OOTAWA 2009 propuseram um mecanismo para a reação de desidratação do glicerol sob o catalisador de zeólita do tipo H-MFI para formação do acetol (Figura 2.17) e acroleína (Figura 2.18). Tem-se através do mecanismo representado pela Figura 2.24, que a molécula de glicerol, através de sua hidroxila terminal presente no carbono C₁ interage com a hidroxila presente na estrutura da zeólita (1A). Essa interação é então rompida, levando-se a formação sob desidratação de uma espécie alcóxi (1B). Essa espécie alcóxi (1B) é dessorvida levando-se a formação de uma dupla ligação entre os carbonos C₁ e C₂ seguida de uma nova interação entre a hidroxila da estrutura da zeólita e a hidroxila presente no carbono C₃ (1C). Finalmente, uma molécula de acetol é formada, através do tautomerismo ceto-enólico do enol formado (1C).

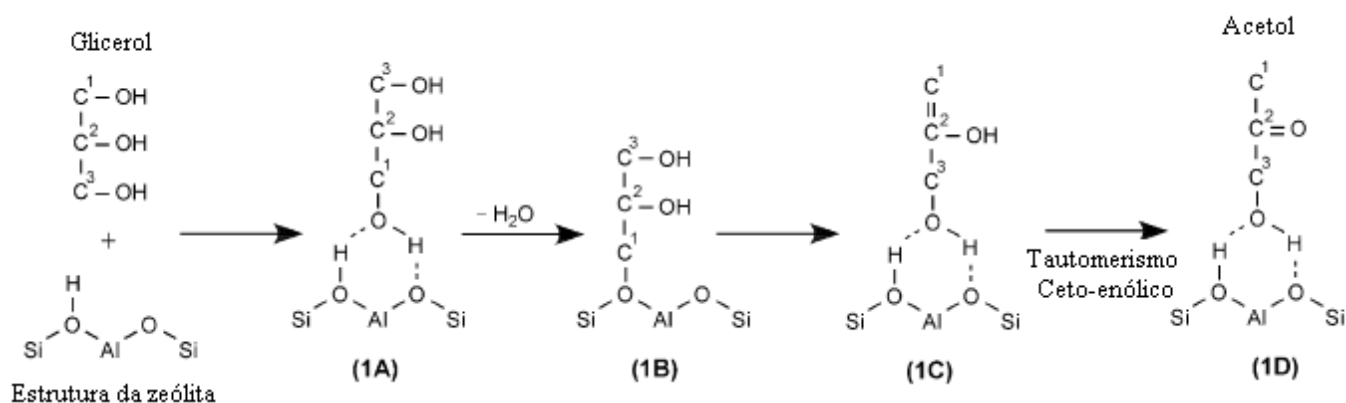


Figura 2.17: Mecanismo de desidratação do glicerol para produção de acetol proposto por YODA; OOTAWA 2009.

A Figura 2.18 representa o mecanismo reacional da reação de desidratação do glicerol para formação da acroleína. Neste caso, a hidroxila presente na estrutura da zeólita interage com a hidroxila presente no C₂ (2A). Essa interação é então rompida, levando-se a formação sob desidratação de uma espécie alcóxi (2B). Essa espécie alcóxi (2B) é dessorvida levando-se a formação de uma dupla ligação entre os carbonos C₁ e C₂ seguida de uma nova interação entre a hidroxila da estrutura da zeólita e a hidroxila presente no carbono C₃ (2C), como no mecanismo anterior. Nesse momento ocorre o tautomerismo ceto-enólico entre as estruturas 2C e 2D, sendo que o equilíbrio é fortemente deslocado no sentido do composto que possui a carbonila (C=O). Sendo assim, a estrutura 2D é então desidratada, levando-se a formação da estrutura 2E. Por fim, a molécula de acroleína é formada após a dessorção da estrutura 2E.

seguida pela re-adsorção entre o grupo hidroxila presente na estrutura do catalisador e a hidroxila do C₁(2F).

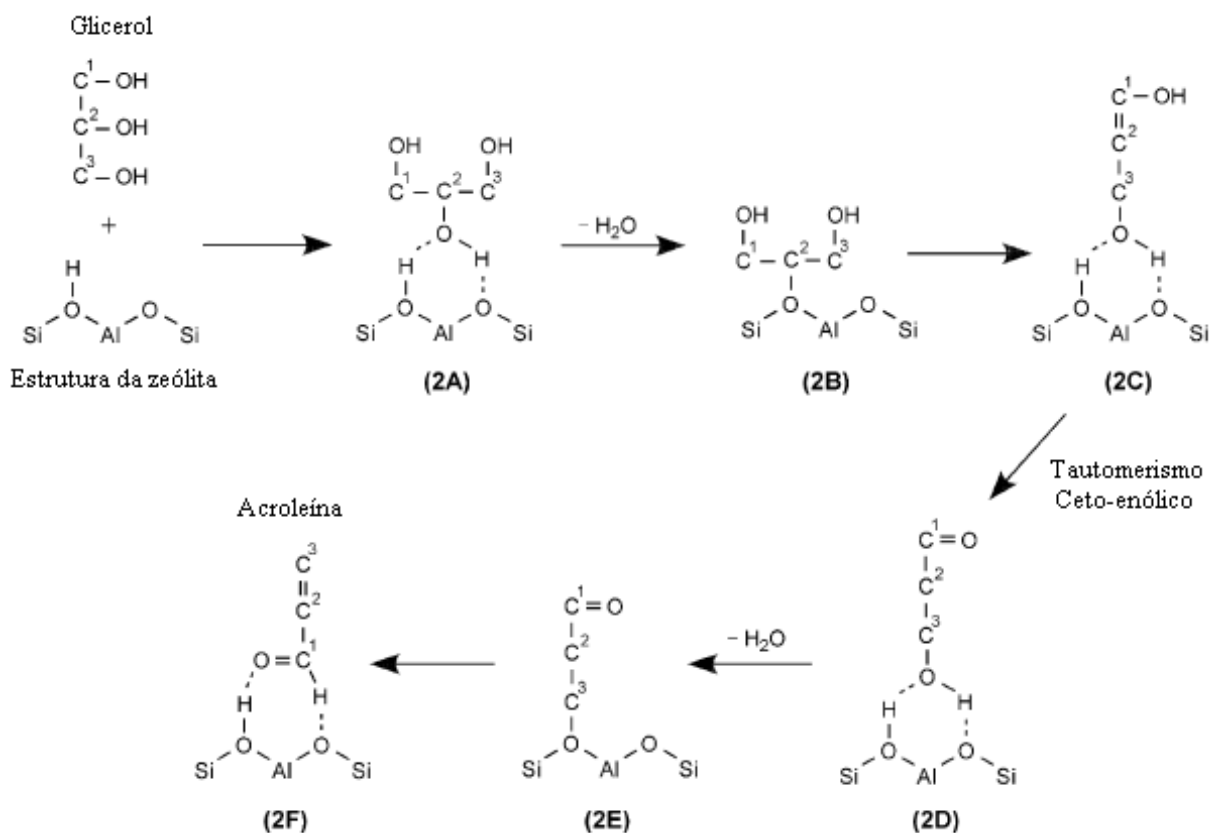


Figura 2.18: Mecanismo de desidratação do glicerol para produção de acroleína proposto por YODA; OOTAWA 2009.

DELEPLANQUE *et al.* 2010 investigaram a reação de oxidesidratação do glicerol para produção de ácido acrílico sob diferentes catalisadores em um sistema em fluxo e em fase gasosa. Para maior conhecimento desse tipo de reação, primeiramente a reação de desidratação do glicerol para produção de acroleína foi investigada, uma vez que este é o intermediário químico ativo para a produção do ácido acrílico. Posteriormente, estudou-se a reação de oxidesidratação para produção do ácido acrílico.

A reação de desidratação do glicerol foi conduzida a partir de uma solução aquosa 40 % em peso de glicerol sob temperatura de 553 K e pressão atmosférica. Foi utilizado gás N₂ como gás inerte e a composição volumétrica de alimentação (N₂/H₂O/Glicerol) foi de 46/48/6. Foram utilizados ainda catalisadores a base de fosfato de ferro, preparados por diferentes métodos (método da amônia, FeP-A, método hidrotérmico da amônia, FeP-AH,

método da concentração – precipitação, FeP-P e o último através do método hidrotérmico, FeP-H e também o ácido fosfotúngstico.

Os resultados mostraram que o glicerol é completamente convertido e acroleína é o principal produto em todos os casos. Os rendimentos obtidos para a acroleína foram superiores a 70 % em todos os casos e com o catalisador FeP-H obteve-se rendimento superior a 90 %. Acetaldeído foi o subproduto de maior formação para todos os catalisadores, exceto para o catalisador FeP-AH, onde observa-se o maior rendimento para o acetol.

Alguns produtos resultantes de reações de acetalização do glicerol sob condições ácidas foram identificados, como o 1,3-dioxan-5-ol (produto resultante da reação entre o glicerol e o formaldeído), 1,3-dioxolan-4-metanol (produto resultante da reação entre o glicerol e o acetaldeído) e 1,3-dioxolan-4-metanol-2-etilenil (produto resultante da reação entre o glicerol e a acroleína). A maior quantidade desses subprodutos foi identificada sob catalisador de ácido fosfotúngstico. Foram identificados ainda produtos como a acetona, formaldeído, álcool alílico, ácido fórmico, fenol e ácido propanóico.

Como o catalisador de fosfato de ferro preparado pelo método hidrotérmico (FeP-H) apresentou melhor performance para a seletiva desidratação do glicerol para produção de acroleína, este foi escolhido para os testes preliminares da reação de oxidesidratação do glicerol. Esta reação foi conduzida sob fluxo de oxigênio e temperaturas de 553 e 573 K. A composição volumétrica de alimentação ($N_2/O_2/H_2O/Glicerol$) foi de 23/8/61/8 e o GHSV foi de $550 h^{-1}$.

Os resultados sugerem que adição de oxigênio tem um efeito positivo na quantidade de subprodutos formados, bem como o acetol, que não foi identificado. No entanto, verifica-se que a seletividade do acetaldeído e do ácido acético aumentaram e compostos como o monóxido e dióxido de carbono foram formados sob a presença de oxigênio. O rendimento da acroleína obtida foi de 62,5 e 50,7 % para as temperaturas de 553 e 573 K, respectivamente. Já para o ácido acrílico o rendimento máximo obtido foi de 1,2 %, sob temperatura de 573 K.

Novos testes catalíticos foram realizados, utilizando catalisadores a base de Mo, V e W. Os catalisadores óxidos empregados foram o MO_3VO , MoVTeNbO e W_3VO . A composição volumétrica de alimentação ($\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{Glicerol}$) foi de 72/6/19/3 e GHSV foi de 2800 h^{-1} . Assim como nos experimentos realizados sem a presença de oxigênio, a conversão do glicerol foi superior a 99% para todos os catalisadores empregados. A conversão de oxigênio obtida foi de 66-75,6 %. Os catalisadores a base de Mo, V e W mostraram-se ser interessantes para a reação de oxidesidratação do glicerol em um único estágio, resultando em rendimentos consideráveis para o ácido acrílico (23,7-28,4 %) e rendimentos baixíssimos para a acroleína (0,1-3 %). Observou-se ainda a produção de uma grande quantidade de ácido acético, monóxido de carbono e dióxido de carbono.

Com base nos resultados, obtidos os autores propuseram um novo mecanismo reacional para a reação de desidratação do glicerol. Os autores concluíram que a adição de oxigênio no ambiente reacional da reação de desidratação do glicerol teve um impacto positivo na performance e estabilidade dos catalisadores empregados e resultou numa nova distribuição de produtos, como mostra a Figura 2.19.

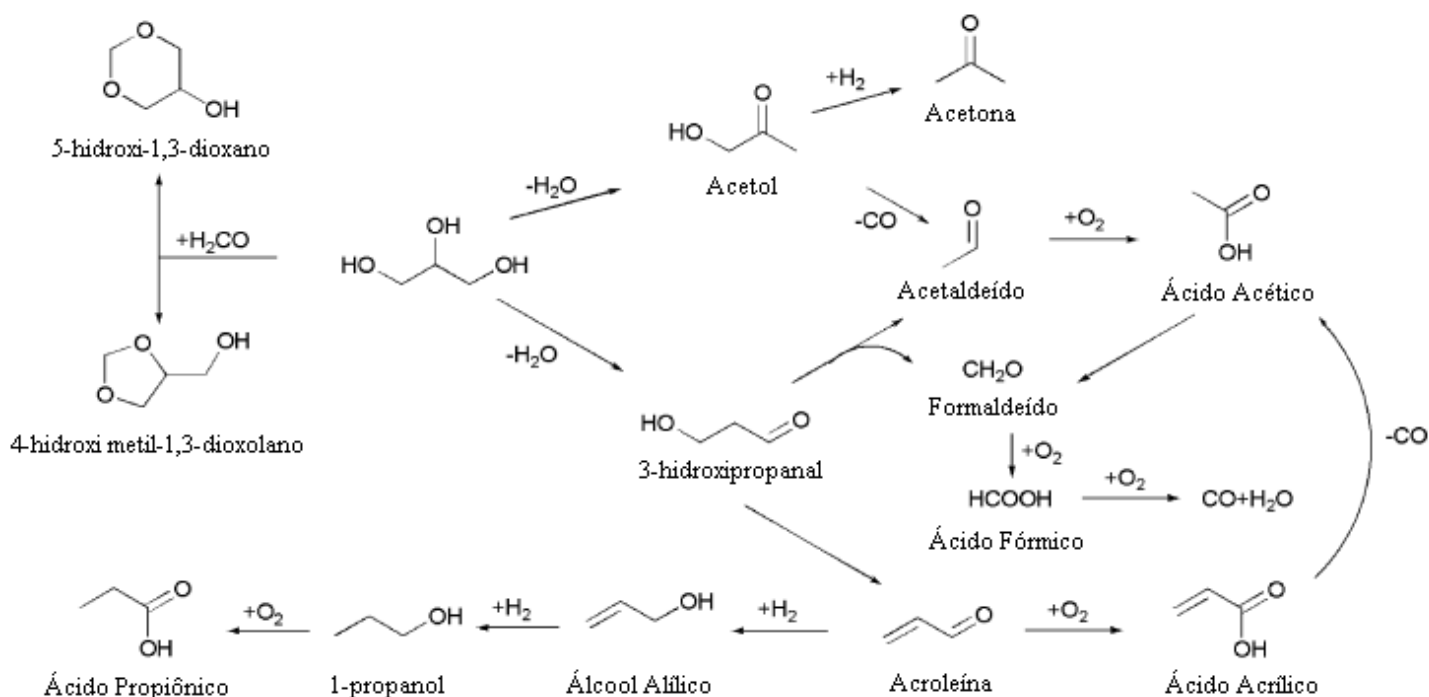


Figura 2.19: Mecanismo da reação de desidratação do glicerol na presença de oxigênio proposto por DELEPLANQUE *et al.* 2010.

ALHANASH *et al.* 2010 com o intuito de conhecer mais a cerca do mecanismo reacional da reação de desidratação do glicerol para produção da acroleína realizaram reações adicionais empregando uma solução 5 % em peso de acetol como reagente sob temperatura de 548 K, catalisador de ácido fosfotúngstico modificado com céσιο (CsPW) e fluxo de nitrogênio e ainda catalisador 0,5 % Pd/CsPW e fluxo de hidrogênio. Nenhum dos testes apresentou conversão para o acetol, confirmando a estabilidade desse subproduto frente a esse sistema reacional. Não foi observada ainda a presença de 1,2-propanodiol sob o catalisador de Pd/CsPW, oriundo da reação de hidrogenólise do acetol.

Vários trabalhos atribuem a formação de acroleína a presença de sítios ácidos de Bronsted (JIA *et al.* 2010) na superfície catalítica. Entretanto, a mistura óxida ácida Zn(II)-Cr(II) (1:1) e 0,3 % Pd/ Zn(II)-Cr(II), contendo essencialmente sítios ácidos de Lewis foram avaliados na reação de desidratação do glicerol. Sob temperatura de 548 K, estes catalisadores não foram ativos, porém sob temperaturas entre 573-623 K, os catalisadores apresentaram atividade moderada e boa estabilidade entre 5 e 6 horas reacionais. Vale salientar que o principal produto obtido foi o acetol com seletividades entre 31-42 %. Desta forma, os autores propuseram mecanismos reacionais (Figuras 2.20 e 2.21) para explicar tais resultados.

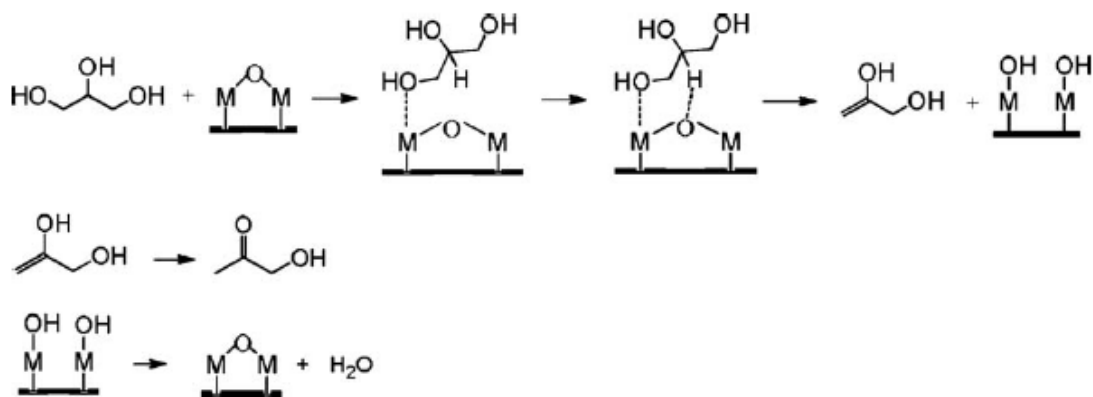


Figura 2.20: Mecanismo reacional da reação de desidratação do glicerol sob sítios ácidos de Lewis, proposto por ALHANASH *et al.* 2010.

De acordo com os autores, a interação da molécula de glicerol com os sítios ácidos de Lewis pode sofrer efeito estérico. Desta forma, o grupo hidroxila presente no carbono primário interage com maior facilidade com os sítios ácidos de Lewis, caracterizado por dois átomos metálicos ligados com um átomo de oxigênio (M-O-M), como mostra a Figura 2.27.

Posteriormente, ocorre a transferência do grupo hidroxila terminal da molécula de glicerol para o metal e ainda a interação do cátion H^+ proveniente do carbono interno da molécula de glicerol com o átomo de oxigênio do sítio, levando a formação do composto 2,3-dihidroxiopropeno juntamente com o sítio ativo hidratado. Finalmente, o composto 2,3-dihidroxiopropeno tautomeriza-se levando a formação do acetol e o sítio ácido de Lewis é então regenerado pela desidratação térmica da forma deste hidratada anteriormente formada.

Já o mecanismo reacional da desidratação do glicerol sob sítios ácidos de Bronsted (Figura 2.28) não sofre limitações por efeitos estéricos. Desta forma, a interação da molécula de glicerol e os sítios protônicos de Bronsted levam a protonação do oxigênio da molécula de glicerol que contém maior quantidade de cargas negativas que os átomos de oxigênio presentes nos carbonos terminais da molécula de glicerol. As etapas seguintes envolvem a eliminação do cátion H_3O^+ para formação do composto 1,3-dihidroxiopropeno. Este por sua vez, tautomeriza-se levando a formação do 3-hidroxiopropanal. Finalmente, o composto 3-hidroxiopropanal desidrata-se levando a formação da acroleína. Neste momento, o sítio protônico é regenerado através da interação com sua base conjugada e o cátion H_3O^+ .

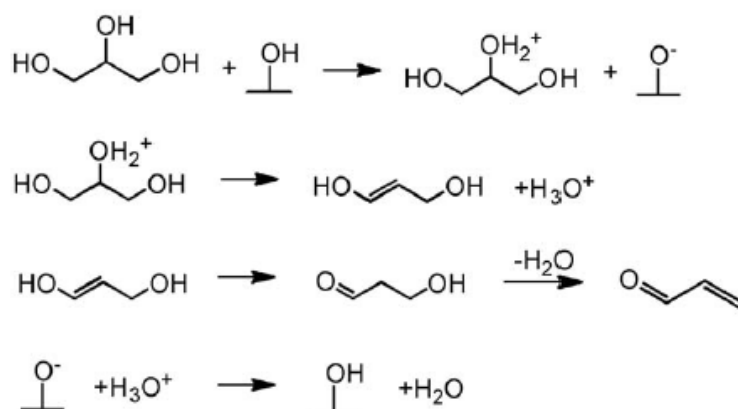


Figura 2.21: Mecanismo reacional da reação de desidratação do glicerol sob sítios ácidos de Bronsted, proposto por ALHANASH *et al.* 2010.

2.4 Técnicas de Caracterização

Nessa seção procurou-se discutir algumas técnicas de caracterização de catalisadores, bem como, a técnica de obtenção das isotermas de fisissorção de nitrogênio e área superficial BET, difratometria de raios-X (DRX), dessorção à temperatura programada de isopropilamina (TPD-IPA) e oxidação à temperatura programada (TPO). Alguns estudos que empregaram tais técnicas para caracterização de seus respectivos catalisadores foram citados como exemplos. Procurou-se exemplificar estudos que utilizaram catalisadores semelhantes aos catalisadores utilizados na presente dissertação.

2.4.1 Isotermas de adsorção – Técnica de Brunauer, Emmett e Teller (BET)

Segundo ATKINS 1997 pode-se definir o fenômeno de adsorção como sendo a ligação de partículas a uma superfície. A substância adsorvida é o adsorvato e o material que adsorve é o adsorvente. O processo inverso denomina-se dessorção. Existem dois tipos de adsorção, física e química.

A adsorção química, ou quimissorção refere-se às ligações entre o adsorvato e o adsorvente através de ligações químicas, comumente ligações covalentes levando à maximização do número de coordenação dos átomos ou moléculas acomodados no substrato. Já a adsorção física ou fisissorção refere-se às ligações entre o adsorvato e o adsorvente através de interações de van der Waals (interação dipolo-dipolo). Apesar de serem interações de longo alcance, estas interações são fracas. Salienta-se que a entalpia da quimissorção é muito maior que da fisissorção, sendo esta diferença a principal característica de distinção entre os dois fenômenos de interação (YONAMINE 2010).

Um dos métodos mais utilizados para determinação da área superficial total de uma amostra sólida é o método BET (*Brunauer, Emmett e Teller*), que consiste na adsorção e dessorção gasosa, por meio do qual é possível a obtenção de parâmetros, como a área superficial, volume de poros, morfologia e distribuição do tamanho dos poros de uma amostra sólida. Esta técnica utiliza-se da teoria de adsorção em multicamadas proposta pela teoria cinética de Langmuir (LOWELL; SHIELDS 1991 *apud* YONAMINE 2010).

2.4.1.1 Isotermas de adsorção

A isoterma de adsorção gasosa de um material é obtida através da acomodação do gás adsorvido na superfície do sólido em equilíbrio dinâmico com o gás livre. Considerando uma amostra sólida com composição e textura definidas, entende-se que o volume adsorvido (V) de uma molécula/átomo sob determinada temperatura (T) é dependente apenas da pressão de equilíbrio (P) (Equação 2.1) (YONAMINE 2010).

$$V = f\left(\frac{P}{P_0}\right)_T \quad (2.1)$$

Em que: P_0 é a pressão de saturação do gás.

A Equação 2.1 representa uma isoterma de adsorção que pode ser obtida experimentalmente através de medidas da quantidade de gás adsorvido em função do aumento de pressão do sistema até que este atinja a pressão de saturação do gás, ou seja, $P/P_0 \approx 1$. É possível ainda obter a isoterma de dessorção. Entretanto, na maioria das vezes, estas curvas não são coincidentes. O ciclo completo oriundo das isotermas de adsorção e dessorção resultam numa curva denominada histerese (RODELLA 2001 *apud* YONAMINE 2010).

2.4.1.2 Histerese

As diferenças de pressão de saturação entre a condensação e evaporação no interior dos poros resultam no fenômeno denominado histerese, isto é, as isotermas de adsorção e dessorção não são coincidentes (FIGUEIREDO; ÓRFÃO 2001). Segundo a classificação da IUPAC pode-se identificar quatro tipos principais de histerese, sendo que cada um deles está associado a uma determinada geometria de poros, como indica a Figura 2.22.

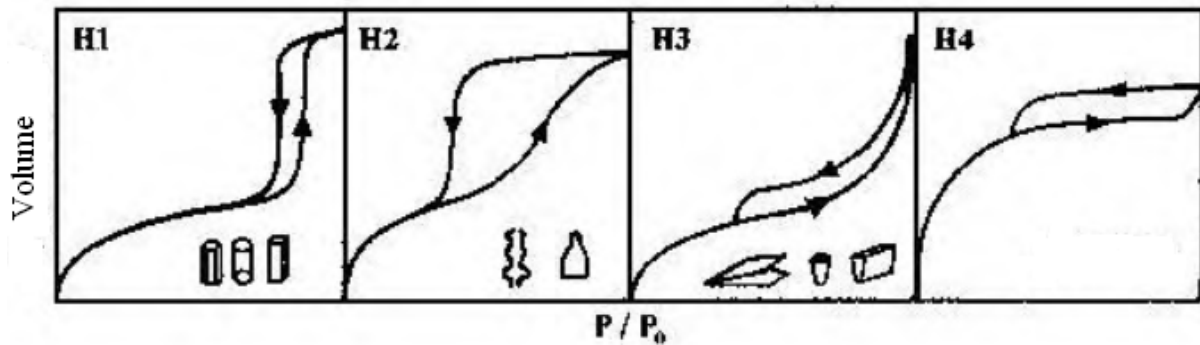


Figura 2.22: Tipos principais de histerese de acordo com a IUPAC e respectivos formatos de poros. Modificada de YONAMINE 2010.

A histerese do tipo H1 é caracterizada por possuir dois ramos da isoterma quase paralelos e normalmente está associada à materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme ordenadas regularmente. O modelo geométrico para os materiais mesoporosos é o cilindro e/ou poliédrico com extremidades abertas (FIGUEIREDO; ÓRFÃO 2001).

Na histerese do tipo H2, o ramo da dessorção é praticamente vertical. Associa-se este tipo de histerese aos diferentes mecanismos de condensação e evaporação em poros que possuem formato semelhante a um gargalo estreito e com corpo largo (“garrafa”) (FIGUEIREDO; ÓRFÃO 2001).

A histerese do tipo H3 é caracterizada por possuir dois ramos assintóticos ao eixo vertical, $P/P_0 = 1$. Associa-se este tipo de histerese a agregados não rígidos de partículas em forma de placa (poros em fenda), cunhas e cones (FIGUEIREDO; ÓRFÃO 2001).

A histerese do tipo H4 é caracterizada por possuir os dois ramos da isotermas quase horizontais e paralelos para uma extensa gama de valores da abscissa. Este tipo de histerese está associado a poros estreitos em forma de fendas (FIGUEIREDO; ÓRFÃO 2001).

2.4.2 Difractometria de raio-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X oferece diversas vantagens na identificação de compostos cristalinos, sejam eles inorgânicos ou orgânicos e caracterização de novos

materiais e suas soluções sólidas. Esse fenômeno é caracterizado pelo espalhamento da radiação eletromagnética, provocada pela interação entre o feixe de raios-X incidente e os elétrons dos átomos componentes do material (ALBERS 2002).

Os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares, bem como as densidades dos átomos (elétrons) ao longo de cada plano cristalino, são características específicas e únicas de cada substância cristalina, da mesma forma que o padrão difratométrico por ela gerado. Um difratograma consiste de um registro da intensidade de raios difratados em função do dobro do ângulo de difração (2θ) (Disponível em: <http://www.ebah.com.br/content/ABAAABVuMAD/apostila-caracterizacao-mev-drx-an-1-quimica-gran>. Acessado em 23 de maio de 2011).

Em 1912, W. L Bragg sugeriu uma explicação simples para análise da difração de raios-X em um cristal, em que um feixe de raios-X atinge a superfície deste em um ângulo θ , sendo que parte desses raios é espalhada pela superfície e a parte não espalhada penetra a segunda camada de átomos, onde, novamente uma porção é difratada e outra não, como mostra a Figura 2.23 (YONAMINE 2010). O efeito cumulativo desses espalhamentos pelas estruturas regulares do cristal configura-se o fenômeno da difração (FLINT 1964 *apud* YONAMINE 2010).

Considerando planos paralelos separados por uma distância d , um feixe de radiação incide na superfície da amostra com um ângulo θ . Com isto, a diferença de caminho para o feixe refletido por planos adjacentes é de $2d\text{sen}\theta$. A interferência construtiva da radiação dos feixes refletidos dos planos sucessivos ocorre quando a diferença de caminho for um número inteiro n de comprimento de onda λ , assim se obtém a equação de Bragg (Equação 2.2).

$$n\lambda = 2d\text{sen}(\theta) \quad (2.2)$$

Em que: n representa a ordem de difração (1,2,3), λ representa o comprimento dos raios incidentes, d representa o espaçamento interplanar e θ representa o ângulo de difração (ângulo de Bragg).

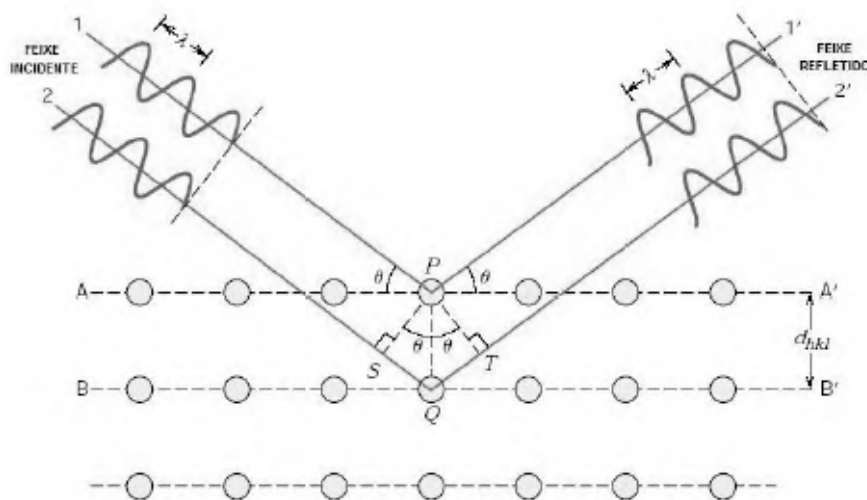


Figura 2.23: Difração de Bragg para um cristal (CALLISTER 2001 *apud* YONAMINE 2010).

Em particular, o método de difração de pó é usualmente empregado para caracterização das estruturas cristalográficas, determinação do tamanho do cristalito e orientação preferencial de amostras policristalinas, sólidos pulverizados e misturas sólidas heterogêneas. Através desse método é possível determinar a abundância relativa de compostos cristalinos e quando aliado a técnicas de refinamento de rede (Método de Rietveld), obter informações estruturais de materiais desconhecidos (YONAMINE 2010).

Através do método de difração de pó é possível ainda a obtenção da largura à meia altura do pico de difração, denominado *Full Width at Half Maximum* (FWHM). A partir desse dado é possível estimar o tamanho médio do cristalito responsável pelos picos de difração, obtido através da Equação de *Scherrer* (Equação 2.3).

$$L = \frac{k\lambda_{K\alpha 1}}{B_{(2\theta)} \cos \theta_{\max}} \quad (2.3)$$

Em que: k representa a constante dependente da forma das partículas (esfera = 0,94), λ representa o comprimento do raio incidente (Å), θ representa o ângulo de difração (ângulo de Bragg) e $B_{(2\theta)}$ representa a largura à meia da altura do pico de difração (rad).

Como exemplo de uso da técnica de DRX pode-se citar o trabalho desenvolvido por CHENG-JUN *et al.* 2006, onde avaliaram o efeito do tratamento hidrotérmico na acidez total e na distribuição da acidez do catalisador de γ - Al_2O_3 . Este catalisador foi submetido a uma condição moderada de temperatura de 413 K durante 1-24 horas. Após o tratamento hidrotérmico, os catalisadores foram calcinados a 823 K durante 32 horas. A estrutura cristalina dos catalisadores foi identificada através de difratometria de raio-x. A influência do tratamento hidrotérmico na composição da γ - Al_2O_3 é mostrada na Figura 2.24.

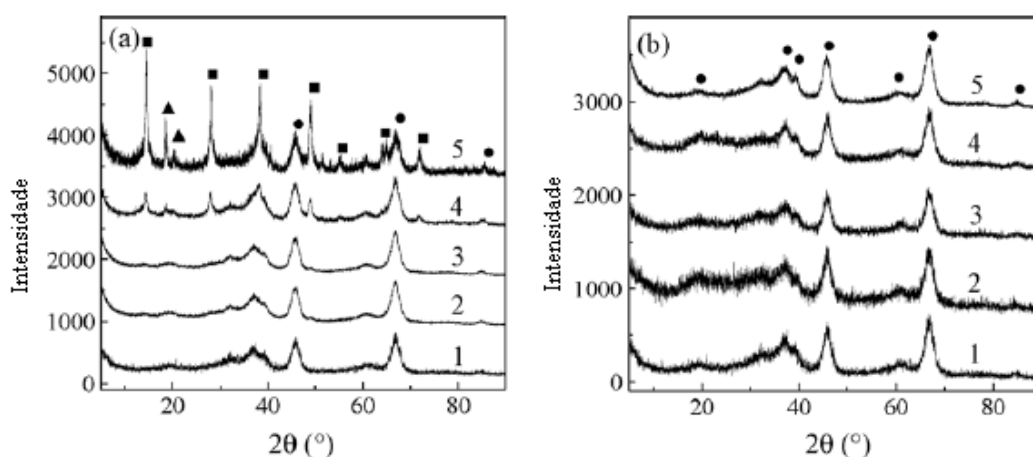


Figura 2.24: Perfis XRD das amostras de γ - Al_2O_3 antes (a) e depois da calcinação (b). (1) γ - Al_2O_3 sem tratamento, (2) γ - Al_2O_3 após tratamento hidrotérmico a 413 K durante 1 hora, (3) 2 horas, (4) 6 horas e (5) 24 horas.

Os perfis XRD dos catalisadores mostraram que após 2 horas de tratamento hidrotérmico, o catalisador (Fig 2.15-a) sem calcinar apresentou a fase γ - AlOOH . O prolongamento do tempo de tratamento ocasionou o aumento da intensidade da fase γ - AlOOH (Figura 2.15-a), indicando o aumento da cristalinidade deste catalisador. Os catalisadores calcinados (Figura 2.15-b) apresentaram apenas a fase γ - Al_2O_3 , indicando a transformação da fase γ - AlOOH para γ - Al_2O_3 .

A influência do tratamento térmico nas propriedades texturais do catalisador γ - Al_2O_3 é apresentada na Tabela 2.5. De acordo com os resultados, observa-se que o tratamento hidrotérmico a 413 K não provocou significantes mudanças na área superficial e volume dos poros desse catalisador. O aumento do tempo de tratamento, de 6 e 24 horas levaram ao decréscimo da área superficial para os catalisadores anteriormente calcinados. Acredita-se que esse decréscimo esteja relacionado com o crescimento dos cristais na superfície catalítica.

Tabela 2.5: Influência do tratamento hidrotérmico nas propriedades texturiais da γ -Al₂O₃.

Amostras	1	2	3	4	5
Área superficial específica (m ² g ⁻¹)	205	221	245	213	196
Volume dos poros (mL g ⁻¹)	0,43	0,44	0,43	0,44	0,42

(1) γ -Al₂O₃ sem tratamento e calcinação, (2) γ -Al₂O₃ calcinados e após tratamento hidrotérmico a 140°C durante 1 hora, (3) 2 horas, (4) 6 horas e (5) 24 horas. Amostras 2-5 foram calcinadas.

2.4.3 Dessorção a temperatura programada de isopropilamina (TPD-IPA)

Dessorção a temperatura programada (TPD) é uma das técnicas mais utilizadas para a caracterização dos sítios ácidos presentes na superfície de materiais sólidos. Além da quantificação dos sítios ácidos, a partir dessa técnica é possível conhecer a força destes (TOLEDO; SOARES 2011). A partir da escolha correta da molécula “sonda” pode-se relacionar as curvas de TPD a atividade catalítica, seletividade de um catalisador específico e o provável estado do catalisador sob as condições de trabalho determinadas (GORTE 1996).

KULKARNI; MUGGLI 2006 *apud* TOLEDO; SOARES 2011 avaliaram o efeito da água na acidez de catalisadores sólidos como o SO₄²⁻/TiO₂, TiO₂ precipitado (P. TiO₂) e Degussa P-25 TiO₂, através da técnica de dessorção de isopropilamina, amônia e piridina. O intuito do estudo foi a determinação da quantidade e força dos sítios ácidos presentes nesses catalisadores, além da comparação das performances das moléculas sonda. Além dessa técnica, os autores utilizaram a técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS) para determinação do efeito da água sobre a acidez dos catalisadores empregados.

Em geral, os resultados obtidos demonstram que a presença de água não é capaz de converter um significativo número de sítios ácidos de Lewis em sítios ácidos de Bronsted. As moléculas de água deslocaram com facilidade todas as moléculas utilizadas (isopropilamina, amônia e piridina) de ambos sítios ácidos de Lewis e Bronsted e ainda bases fortes oriundas de sítios ácidos de Bronsted. O método de infravermelho indicou a formação de sítios ácidos de Bronsted sobre a hidratação, entretanto, as análises de TPD-IPA indicaram quantidades significativamente menores desses sítios. A sulfatação do catalisador de titânio promove a conversão de sítios ácidos de Lewis em sítios ácidos de Bronsted com uma razão 1:1. Desta

forma, o catalisador $\text{SO}_4^-/\text{TiO}_2$ apresentou maior quantidade de sítios ácidos de Bronsted que os demais catalisadores estudados.

Através dos perfis de TPD-IPA obtidos, observou-se a formação de propeno sob temperatura de aproximadamente 600 K pela reação de eliminação de *Hoffman*, indicando a presença de sítios ácidos de Bronsted. A Figura 2.25 mostra os perfis de TPD-IPA de dos catalisadores estudados. A partir desta, observou-se que o catalisador sulfatado possui maior quantidade de sítios ácidos de Bronsted que os demais.

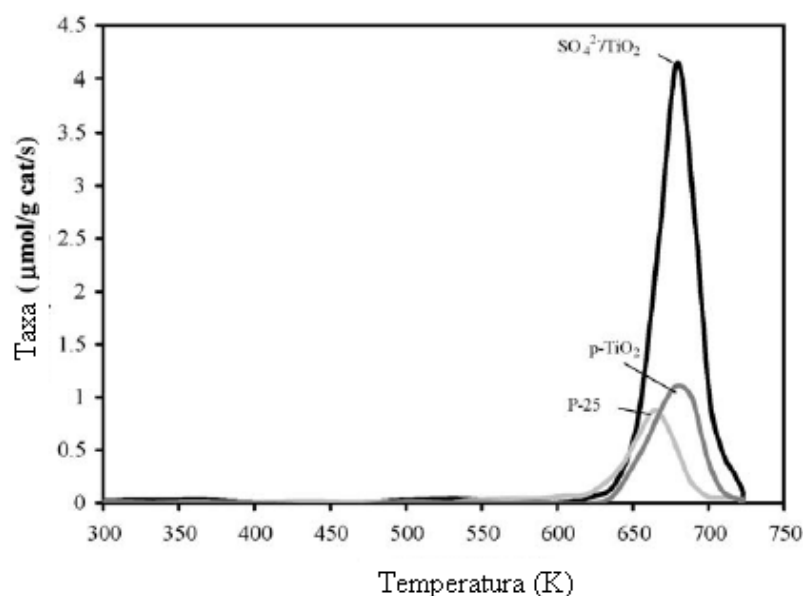


Figura 2.25: Taxas de desorção de propeno durante o TPD de isopropilamina dos catalisadores $\text{SO}_4^-/\text{TiO}_2$, TiO_2 precipitado (P. TiO_2) e Degussa P-25 TiO_2 .

As moléculas de isopropilamina não reagidas e desorvidas durante a análise de TPD foram quantificadas e os sítios ácidos fracos são apresentados pela Figura 2.26.

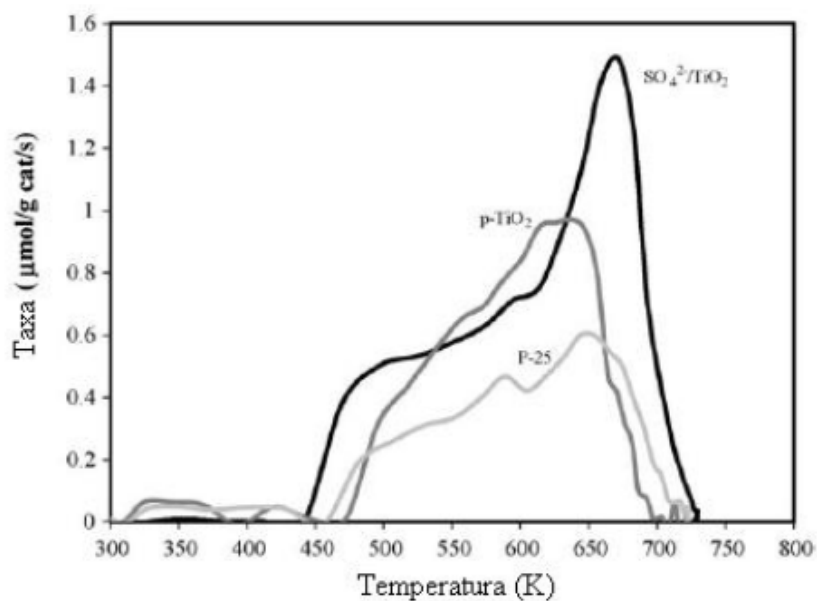


Figura 2.26: Taxas de dessorção de isopropilamina durante o TPD de isopropilamina dos catalisadores $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$, TiO_2 precipitado (P. TiO_2) e Degussa P-25 TiO_2 .

A Figura 2.27 mostra os perfis de TPD-IPA dos catalisadores $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$, TiO_2 precipitado (P. TiO_2) e Degussa P-25 TiO_2 . A ampla curva de dessorção observada indica que a molécula de amônia é adsorvida tanto em sítios de Lewis quanto de Bronsted. Os autores concluíram a partir dos testes de TPD de amônia que esta molécula sonda não foi sensível suficiente para diferenciação entre os dois sítios ácidos.

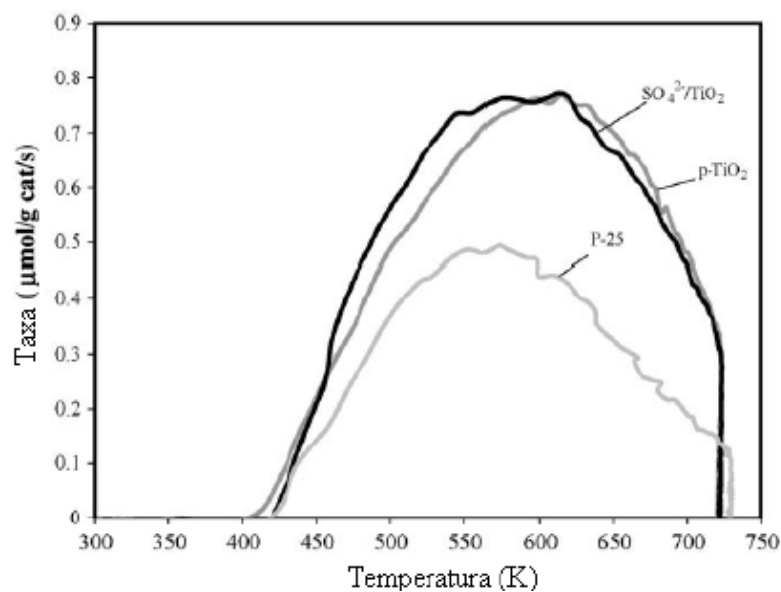


Figura 2.27: Taxas de dessorção de amônia durante o TPD-IPA dos catalisadores $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$, TiO_2 precipitado (P. TiO_2) e Degussa P-25 TiO_2 .

A Figura 2.28 mostra os perfis de TPD de piridina dos catalisadores $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$, TiO_2 precipitado (P. TiO_2) e Degussa P-25 TiO_2 . De acordo com esses resultados, observa-se que não foi possível a distinção segura entre os sítios ácidos de Lewis e Bronsted.

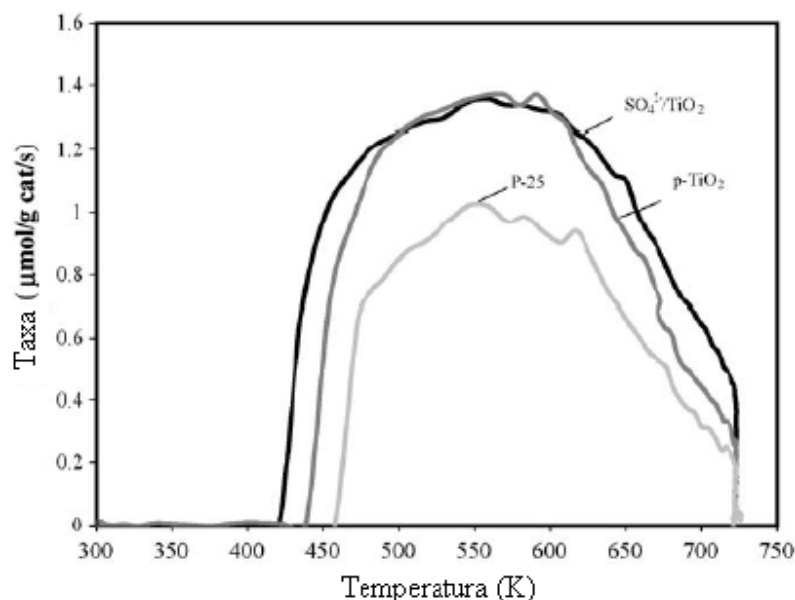


Figura 2.28: Taxas de desorção de piridina durante o TPD de isopropilamina dos catalisadores $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$, TiO_2 precipitado (P. TiO_2) e Degussa P-25 TiO_2 .

Vários estudos concordam que a acidez é essencial para o bom desempenho de várias reações catalíticas. Alguns estudos sugerem que moléculas de água formadas através de algumas reações propiciam a conversão de sítios de Lewis em sítios de Bronsted. Outros estudos sugerem que a quantidade de água necessária para otimização da atividade catalítica é dependente das quantidades presentes desses sítios ácidos.

LOVELLES *et al.* 2008 estudaram a diferença entre os resultados obtidos através das técnicas de desorção a temperatura programada de isopropilamina e espectroscopia de infravermelho para determinação da acidez do catalisador sulfato de zircônio. Os resultados de TPD-IPA demonstraram a presença de ambos sítios de Lewis e Bronsted sobre este catalisador. A hidratação desse catalisador não levou a formação de sítios ácidos de Bronsted, contradizendo os resultados obtidos através do infravermelho. Os resultados mostraram ainda que moléculas de água propiciaram o deslocamento de moléculas antes adsorvidas sobre a superfície catalítica através da quebra de sítios ácidos de Lewis.

2.4.4 Oxidação a temperatura programada (TPO)

A técnica de oxidação à temperatura programada (TPO – *temperature-programmed oxydation*) é uma importante ferramenta de caracterização e quantificação de coque formada sob catalisadores já utilizados. Adicionalmente, através dessa técnica é possível obter, a razão hidrogênio/carbono presente no coque e a localização deste no catalisador. A presença de coque nos catalisadores também pode ser identificada através da reatividade deste com hidrogênio (TPH – *temperature-programmed hydrogenation*) (BAYRAKTAR; KUGLER 2002).

De acordo com BISWASS *et al.* 1987, a deposição de coque ocorre em ambas as funções, metálicas e ácidas, sendo mais pronunciada na função ácida. Dessa forma, uma vez que todos catalisadores empregados na presente dissertação são catalisadores com características ácidas, o estudo da quantidade de coque formado durante as reações são de grande importância.

BAYRAKTAR; KUGLER (2002) investigaram a quantidade de coque formada sobre catalisadores fluidos para craqueamento catalítico (FCC), através da técnica de oxidação a temperatura programada (TPO). Os catalisadores analisados foram preparados através do craqueamento catalítico do gasóleo (SIHGO, Davison Chemical), *n*-hexadecano e ASTM gasóleo padrão (National Institute for Standards and Technology, RM-8590). Foram empregados três tipos de catalisadores de equilíbrio a base de zeólita, com diferentes concentrações dos metais níquel e vanádio.

De acordo com os resultados, observou-se que à medida que a concentração dos metais aumentou, a temperatura para o consumo máximo de oxigênio diminuiu. A diminuição da temperatura para o consumo máximo de oxigênio tem sido reportado para catalisadores FCC (BROWN 1999 *apude* BAYRAKTAR; KUGLER 2002) e outros catalisadores contendo metais contaminantes (BARTHOLDY; ZEUTHEN 1995 *apude* BAYRAKTAR; KUGLER 2002).

Geralmente, perfis de TPO apresentam diversos picos que podem estar relacionados com diferentes tipos de coque formados sob a superfície dos catalisadores. HABIB *et al.* 1977

apude BAYARAKTAR; KUGLER 2002 categorizou o coque formado sob catalisadores FCC comerciais em quatro grupos. Trata-se do coque catalítico, formado durante o craqueamento catalítico sob condições ácidas, coque contaminante, gerado através da atividade de desidrogenação catalítica de metais, tais como o níquel e o vanádio, coque Conradson, relacionado com a concentração de nitrogênio na matéria-prima base e o carbono residual (coque *cat-to-oil*) que são hidrocarbonetos adsorvidos na superfície catalítica. O pico de menor temperatura foi denominado Pico K e sob maiores temperaturas foram denominados Pico L, M e N, respectivamente. A Tabela 2.6 representa as áreas desses picos obtidos através dos espectros de TPO.

Tabela 2.6: Áreas dos picos dos espectros de TPO dos catalisadores de equilíbrio.

Alimentação	Catalisador	k ^b	Áreas dos picos (temperatura °C)				Área Total
			Pico K	Pico L	Pico M	Pico N	
SIHGO	Ecat-LOW	1,38	3,26 (340)	5,56 (439)	13,00(530)	2,24 (613)	24,06
	Ecat-INT	1,33	3,78 (341)	5,94 (434)	13,91 (521)	2,90 (600)	26,53
	Ecat-HIGH	0,96	279 (274)	10,83 (3,91)	10,83 (503)	2,02 (598)	26,47
ASTM	Ecat-LOW	3,00	4,98 (349)	5,37 (445)	14,10 (537)	3,09 (621)	27,54
	Ecat-INT	2,23	2,68 (345)	3,57 (439)	10,59 (527)	1,47 (611)	18,31
	Ecat-HIGH	1,64	1,62 (305)	8,15 (417)	9,77 (516)	1,53 (598)	21,07
n-C ₁₆ H ₃₄	Ecat-LOW	1,34	1,48 (333)	1,05 (442)	3,17 (551)	-	5,70
	Ecat-INT	1,25	1,40 (318)	1,05	3,17 (551)	-	5,69
	Ecat-HIGH	1,25	1,71 (307)	3,37 (425)	3,32 (539)	-	8,40

^bConversão cinética: $k = \% \text{ conversão} / (100 - \text{conversão})$

Segundo BAYARAKTAR; KUGLER 2002, as denominações, coque catalítico, coque contaminante e coque *cat-to-oil* são adotadas nesse trabalho para os três primeiros picos (Picos K, L e M). O coque Conradson é relacionado com o tipo de matéria-prima e também com a atividade catalítica e é comumente denominado de grafite.

As áreas dos picos estão relacionados a quantidade de coque formada nos catalisadores. A quantidade de coque contaminante (Pico L) correlaciona-se com contaminantes presentes na estrutura catalítica. A atividade catalítica é determinada através da soma das áreas referentes à formação de coque *cat-to-oil* (Pico M) e coque grafite (Pico N). Esse somatório pode ser utilizado para previsão da formação de coque de uma matéria-prima específica. Os experimentos realizados com diferentes matérias-primas e sob isoconversão de

50% mostram que a alimentação de SIHGO resultou na formação de coque duas vezes superior a quantidade de coque formada através da alimentação de ASTM e aproximadamente, cinco vezes superior a quantidade de coque formada sob a alimentação de n-hexadecano.

Capítulo 3

Testes Catalíticos da Reação de Desidratação do Glicerol para Produção de Acroleína

Neste capítulo são descritos os materiais e equipamentos empregados na unidade experimental utilizada para realização da reação de desidratação do glicerol. Além disso, são descritos todos os procedimentos necessários para execução da reação, análise das amostras coletadas e ainda preparação e caracterização dos catalisadores utilizados. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Processos Catalíticos da Faculdade de Engenharia Química (FEQUI-UFU).

3.1 Materiais e Métodos

3.1.1 Gases e Reagentes Utilizados nos Testes Catalíticos e nas Técnicas de Caracterização Catalítica

Os materiais empregados durante o procedimento experimental foram:

- Glicerol fornecido pela Aldrich (pureza de 99,5%);
- Água destilada e deionizada (pH aproximadamente neutro);
- Hidrogênio fornecido pela White Martins (pureza 99,999%);
- Argônio fornecido pela White Martins (pureza 99,999%);
- Hélio fornecido pela White Martins (pureza 99,999%);
- Ar sintético fornecido pela White Martins (pureza 99,999%);
- Oxigênio fornecido pela White Martins (pureza 99,999%);
- Nitrogênio fornecido pela White Martins (pureza 99,999%).
- Dióxido de carbono pela White Martins (pureza 99,999%).

3.1.2 Equipamentos Utilizados no Sistema Reacional e Caracterização dos Catalisadores

A Figura 3.1 representa esquematicamente a unidade experimental utilizada no desenvolvimento desse trabalho. Os equipamentos que compõem essa unidade são listados a seguir.

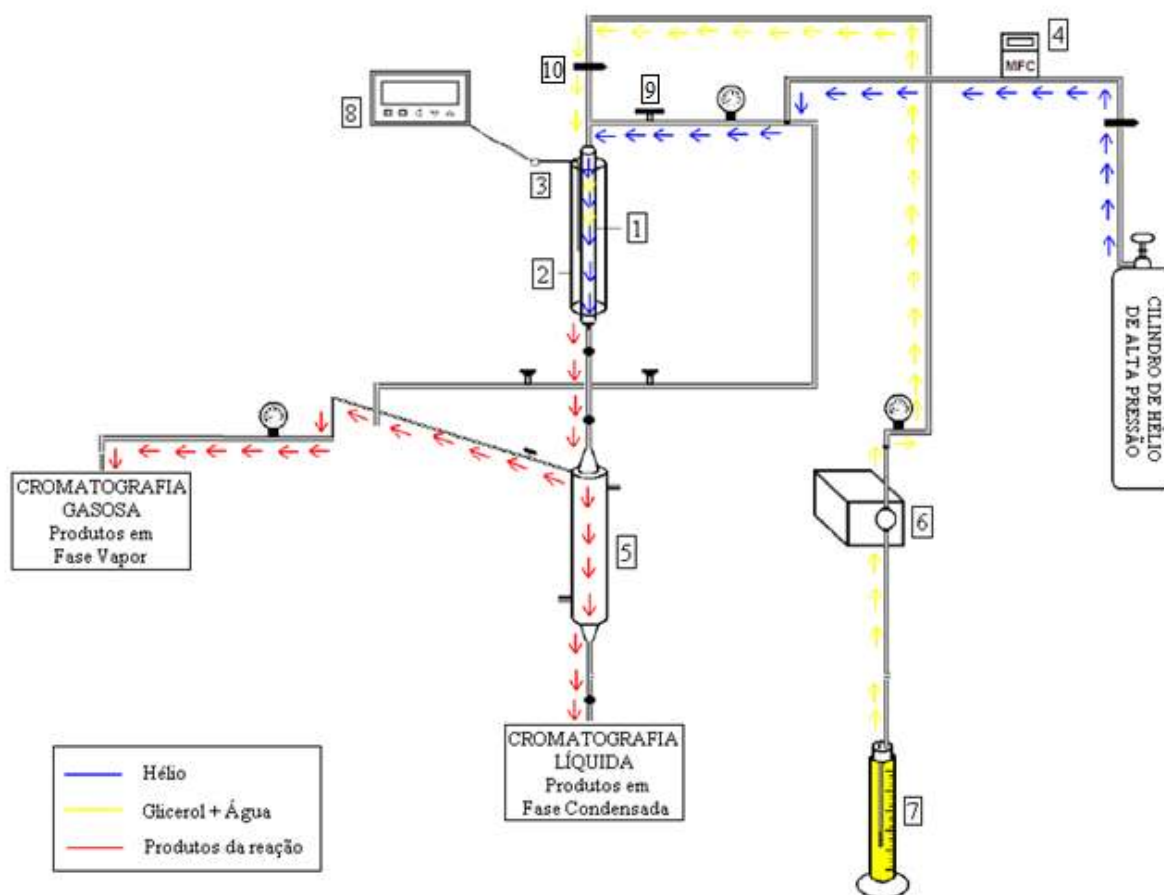


Figura 3.1: Representação esquemática da unidade experimental.

1. Reator Fluidizado de leito empacotado de aço inoxidável (diâmetro de 1,27 cm, comprimento de 30 cm e espessura da parede de 0,1 cm);
2. Forno de vidro pirex em formato tubular, envolto por uma resistência elétrica e isolado termicamente por camadas de lã de vidro;
3. Termopar tipo K;
4. Controlador eletrônico de fluxo mássico de gás (*Mass Flow Control*) (*Aalborg* modelo GFC 17) (0-200 mL/min);
5. Condensador de vidro;

6. Bomba HPLC *Alltech* (0-10 ml/min);
7. Proveta graduada com solução reacional;
8. Controlador de temperatura do forno (*Therma* modelo TH 2131P)
9. Válvula de abertura de gases (tipo agulha)
10. Válvula de abertura de solução (tipo agulha)
 - Agulha de aço inox para fornecimento de líquido ao reator (comprimento de 12 cm)
 - Manômetros do tipo *Bourdon* (máximo de 100 bar);
 - Lã de vidro *Alltech*;
 - Esferas de vidro;
 - Cromatógrafo *Shimadzu* modelo GC17A ATF versão 3, com coluna empacotada Hayesep D para identificação da fase gasosa (as especificações da coluna cromatográfica, as condições utilizadas durante as análises, como os cromatogramas de ambos os detectores (TCD e FID) de uma amostra, estão reunidos no Apêndice B);
 - Equipamento HPLC (*High Performance Liquid Chromatography*), com coluna supelcogel C610-H para identificação da fase condensada (as especificações da coluna cromatográfica, as condições utilizadas durante as análises, como o cromatograma do detector (RID) de uma amostra, estão reunidos no Apêndice B);
 - Equipamento *Micromeritics* ASAP 2020 (*Accelerated Surface Area and Porosimetry*) para determinação da área superficial específica e obtenção de isotermas de adsorção dos catalisadores;
 - Espectrômetro de massas *Balzers Oministar* para os testes de dessorção a temperatura programada de isopropilamina (TPD) e oxidação da temperatura programada (TPO).
 - Equipamento de difratometria de Raios X *Shimadzu*, modelo XRD-6000.

3.2 Procedimento experimental

3.2.1 Preparação dos catalisadores

Nos testes catalíticos realizados foram utilizados os seguintes catalisadores comerciais: óxido de nióbio hidratado HY-340 ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) e fosfato de nióbio (NbOPO_4) fornecidos pela CBMM, Zeólita FAU ($\text{Si}/\text{Al} = 2,85$) fornecida pela Petrobrás e Alumina BASF (G-250). Antes de serem utilizados os catalisadores foram calcinados em diferentes

temperaturas. A Tabela 3.1 representa os catalisadores e as respectivas temperaturas os quais os mesmos foram calcinados.

Tabela 3.1: Temperatura de calcinação dos catalisadores utilizados.

Catalisador	Temperatura de calcinação (°C)
Alumina BASF G-250	350 e 600
Zeólita FAU	500
Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O	400
NbOPO ₄	350 e 375

O catalisador de alumina foi calcinado em duas temperaturas, 350 °C (Al₂O₃-350) e 600 °C (Al₂O₃-600). O catalisador Al₂O₃-350 permaneceu, a partir de 50 °C, cerca de 0,5 horas sob cada temperatura (50 °C em 50 °C) até que a temperatura desejada de 350 °C fosse atingida, permanecendo nesta por 4 horas. O catalisador Al₂O₃-600 permaneceu, a partir de 100 °C, cerca de 1 hora sob cada temperatura (100 °C em 100 °C) até que a temperatura desejada de 600 °C fosse atingida, permanecendo nesta por 4 horas.

O catalisador Zeólita FAU foi calcinado a 500 °C (ZeFAU-500). Este catalisador permaneceu, a partir de 100°C, cerca de 1 hora sob cada temperatura (100 °C em 100 °C) até que a temperatura desejada de 500°C fosse atingida, permanecendo nesta por 4 horas.

O catalisador óxido de nióbio hidratado foi calcinado a 400 °C (Nb₂O₅-400). Este catalisador permaneceu, a partir de 100 °C, cerca de 1 hora sob cada temperatura (100 °C em 100 °C) até que a temperatura desejada de 400 °C fosse atingida, permanecendo nesta por 4 horas.

O catalisador fosfato de nióbio foi calcinado em duas temperaturas, 350 °C (NbOPO₄-350) e 375 °C (NbOPO₄-375). O catalisador NbOPO₄-350 permaneceu, a partir de 50°C, cerca de 0,5 horas sob cada temperatura (50 °C em 50 °C) até que a temperatura desejada de 350 °C fosse atingida, permanecendo nesta por 4 horas. O catalisador NbOPO₄-375 permaneceu, a partir de 50 °C, cerca de 0,5 horas sob cada temperatura (50 °C em 50 °C) até que a temperatura desejada de 375 °C fosse atingida, permanecendo nesta por 4 horas.

3.2.2 Procedimento para os testes catalíticos

Inicialmente, carregou-se o reator tubular de aço inoxidável com uma massa fixa de catalisador de 0,5 gramas disperso em 1 mL de esferas de vidro situada entre duas camadas de lã de vidro (1,0 cm cada) de modo a sustentar o catalisador numa determinada posição. Foram colocados também esferas de vidro (4,0 cm) na parte superior do leito para melhor vaporização e distribuição da corrente de líquido alimentada através de uma agulha que tem a mesma finalidade das esferas. Na parte inferior do reator colocou-se um pequeno cilindro de aço (comprimento de 7 cm) para eliminação do volume morto do leito. O procedimento de montagem do reator pode ser observado na Figura 3.2.

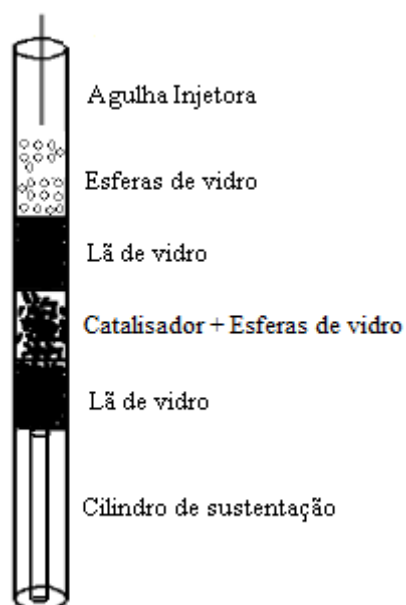


Figura 3.2: Representação esquemática da montagem do leito catalítico.

Após fixação do reator na unidade experimental, o primeiro passo para que se inicie a reação é o tratamento do catalisador. Primeiramente, a programação do controlador de temperatura foi realizada (rampa de temperatura) a partir de 25 °C. Empregou-se uma taxa de aquecimento de 14 °C min⁻¹ sob fluxo de Hélio (30 mL min⁻¹) até que fosse atingida a temperatura de 350 °C, para todos os catalisadores, independente da temperatura em que o mesmo foi calcinado. Após atingir a temperatura de 350 °C, o sistema reacional permaneceu sob esta temperatura e fluxo de Hélio durante 30 minutos.

A vazão do gás hélio para o tratamento foi ajustada por meio do controlador eletrônico de fluxo mássico (*Mass Flow Control*) e medida através de um bolhómetro para constatação de que a vazão ajustada permaneceu constante ao passar pelo reator. Para que o tratamento se

inicie, abriu-se a válvula que dá passagem aos gases (acima e à direita do reator) na unidade experimental. Após o tempo de tratamento, essa válvula foi fechada e o controlador de fluxo mássico desligado para que a reação pudesse ser iniciada. Durante o tratamento, observou-se cuidadosamente todas as conexões pertencentes à unidade para verificação de possíveis vazamentos.

Para que a reação pudesse ser iniciada, a bomba HPLC foi ajustada na vazão de solução de glicerol desejada e posteriormente ligada. Nesse momento a válvula localizada acima do reator (válvula de abertura de solução) foi aberta dando passagem à solução alimentação e obviamente dando início a reação. As amostras foram analisadas durante as 12 primeiras horas reacionais.

Após uma hora de reação, iniciou-se as injeções dos produtos gasosos no cromatógrafo Shimadzu com dois detectores em série: Detector de Condutividade Térmica (TCD) seguido pelo Detector de Ionização de Chama (FID), para obtenção das áreas cromatográficas necessárias para o cálculo de conversão e seletividade dos produtos gasosos (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 e C_2-C_3). A fase condensada foi coletada em intervalos de tempo de 2 horas e posteriormente injetada no cromatógrafo líquido de alta resolução Shimadzu (HPLC), equipado com dois detectores RID (índice de refração) e PDA (ultravioleta) e de um sistema manual de injeção de cada amostra dos drenos coletados, no intuito de se obter as áreas cromatográficas do mesmo modo que a fase gasosa para o cálculo de conversão e seletividade dos produtos encontrados na fase condensada.

Após o término da reação (período de aproximadamente 12 horas), novamente empregou-se uma taxa de aquecimento de $14\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ sob fluxo de Hélio (30 mL min^{-1}) até que fosse atingida a temperatura de $350\text{ }^\circ\text{C}$, para todos os catalisadores. Após atingir a temperatura de $350\text{ }^\circ\text{C}$, o sistema reacional permaneceu sob esta temperatura e fluxo de Hélio durante 15 minutos.

3.3 Análise dos produtos da reação

Como mencionado, fez-se uso de um cromatógrafo a gás (CG) *Shimadzu* possuindo dois detectores em série: Detector de Condutividade Térmica (TCD) seguido pelo Detector de

Ionização de Chama (FID) e de um cromatógrafo líquido de alta resolução *Shimadzu* (HPLC) composto por dois detectores RID (índice de refração) e PDA (ultravioleta) que permite a obtenção das áreas cromatográficas de cada composto e a determinação da fração dos mesmos como resultado da reação. Entretanto, para obtenção das áreas cromatográficas dos compostos do efluente reacional, calibrou-se o cromatógrafo para os possíveis compostos formados, determinou-se as equações de quantificação destes, além dos respectivos tempos de retenção. Este procedimento, incluindo os cromatogramas de ambas as fases e os fatores de resposta de cada composto estão expostos no Apêndice B.

3.3.1 Análise dos Produtos da Reação – Fase Gasosa

A cromatografia da fase gasosa é uma técnica de separação e análise de misturas de substâncias voláteis. A amostra é vaporizada e introduzida em um fluxo de gás denominado gás de arraste (Argônio) e então separada através das diferenças de volatilidade entre os compostos. As substâncias separadas saem da coluna dissolvidas no gás de arraste e passam por um detector, dispositivo que gera um sinal de elétrico proporcional à quantidade de material separado em função do tempo e assim aparecem picos com área proporcional à sua massa. Através das sucessivas injeções feitas no cromatógrafo gasoso, obtêm-se as áreas cromatográficas correspondentes a cada composto (FIGUEIRA; SOARES 2010).

Durante todo o período reacional, foram feitas injeções automáticas do efluente reacional, obtendo-se a cada injeção, as áreas cromatográficas de cada composto, que juntamente com as medidas da vazão volumétrica de cada injeção realizadas através do bolhometro foi possível realizar o cálculo da vazão molar total (F_T) e da vazão molar de cada composto a cada injeção (F_i) (Equações 3.1 e 3.2). Para este cálculo foram necessárias outras informações tais como a pressão atmosférica de Uberlândia (0,978 atm) e o valor do R (constante dos gases) ($0,082 \text{ atm.L.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

$$F_T = \frac{P_{ATM} \cdot v_0}{R \cdot T_{AMB}} \quad (3.1)$$

$$F_i = y_i F_T = \frac{P_{ATM} v_0 f_i A_{i(cromatografica)}}{R T_{AMB}} \quad (3.2)$$

Em que: v_0 representa a vazão volumétrica de cada injeção (mL min^{-1}) e f_i representa o fator de resposta da molécula i .

A metodologia proposta para a quantificação dos produtos gasosos consiste no cálculo da conversão do glicerol na fase gasosa, $(X_G)_{FG}$, dos rendimentos dos produtos gasosos, Y_i e das seletividades de cada composto i , S_i . Para isso, iniciou-se o cálculo da vazão molar inicial do glicerol através da Equação 3.3:

$$F_{\text{glicerol}(entra)} = \frac{\dot{m}_{\text{glicerol}}}{PM_{\text{glicerol}}} \quad (3.3)$$

A conversão de glicerol para a fase gasosa (Equação 3.4) foi obtida através da divisão da vazão molar de carbono na corrente de produtos gasosos pela vazão molar de carbono que entram no reator, ou seja, a vazão de glicerol alimentada inicialmente.

$$(X_G)_{FG} (\%) = \frac{F_{CO} + F_{CO_2} + F_{CH_4} + 2F_{C_2} + 3F_{C_3} + 4F_{C_4}}{3F_{\text{glicerol}(entra)}} \quad (3.4)$$

O rendimento dos produtos gasosos obtidos durante a reação (Equação 3.5) foi obtido através do quociente entre a vazão molar de carbono de cada composto produzido pela vazão molar de carbono que entra no reator, ou seja, pela vazão molar de glicerol alimentada.

$$Y_i = \frac{n_{Ci} F_i}{3F_{\text{glicerol}(entra)}} \cdot 100 \quad (3.5)$$

Em que: n_{ci} representa o número de átomos de carbono presentes no composto i .

A seletividade para os produtos gasosos foi obtida através do quociente entre a vazão molar de carbono do composto i e o somatório das vazões molares de carbono dos compostos formados nesta corrente (Equação 3.6).

$$S_i = \frac{n_{ci} F_i}{\sum n_{ci} F_i} \cdot 100 \quad (3.6)$$

Em que: n_{ci} representa o número de átomos de carbono presentes no composto i .

3.3.2 Análise dos Produtos da Reação – Fase Condensada

O mesmo procedimento utilizado para quantificação dos produtos da fase gasosa é empregado para quantificação dos produtos condensados recolhidos através dos drenos realizados periodicamente. Desta forma, necessitou-se da calibração do cromatógrafo líquido de alta resolução (HPLC) para os possíveis produtos presentes na fase condensada. Para a calibração, determinou-se previamente as massas das amostras a serem injetadas no cromatógrafo e conseqüentemente, suas frações mássicas.

Durante a reação, foram feitas injeções manuais do efluente reacional recolhido no intervalo de tempo de 2 horas, obtendo-se a cada injeção as áreas cromatográficas de cada composto. A partir desses valores de área e dos valores dos fatores de respostas obtidos através da calibração dos compostos presentes no dreno foi possível a obtenção da fração molar de cada composto (Equação 3.7), que juntamente com as medidas da massa de cada dreno (m_T) foi possível a realização dos cálculos para determinação da massa de cada composto presente no dreno (m_i) e conseqüentemente, da vazão molar de cada composto (F_i) (Equações 3.8 e 3.9).

$$x_i = f_i A_{i(\text{cromatográfica})} \quad (3.7)$$

$$m_i = x_i m_T \quad (3.8)$$

$$F_i = \frac{m_i}{PM_i \Delta t} \quad (3.9)$$

A metodologia proposta para quantificação dos produtos condensados consistiu no cálculo da conversão do glicerol na fase condensada, $(X_G)_{FC}$, e das seletividades de cada composto identificado, S_i . A conversão de glicerol para fase condensada foi calculada através do quociente entre o somatório das vazões molares de carbono dos produtos condensados e a vazão molar de carbono que entra no reator, ou seja, a vazão de glicerol alimentada inicialmente (Equação 3.10).

$$(X_G)_{FC} (\%) = \frac{\sum_i n_{ci} \bar{F}_i}{3F_{0, \text{glicerol}}} \quad (3.10)$$

Em que n_{ci} representa o número de átomos de carbono presentes no composto i .

A conversão total de glicerol foi calculada de dois modos distintos: o primeiro modo, $(X_G)_{T1}$, foi calculado levando-se em conta o número de carbono presentes em cada produto. Para isso, somou-se a conversão obtida na fase gasosa, $(X_G)_{FG}$, com a conversão obtida na fase condensada, $(X_G)_{FC}$ (Equação 3.11). O segundo modo, $(X_G)_{T2}$ foi calculado através do quociente da diferença entre os fluxos molares de entrada e saída de glicerol e o fluxo de entrada do mesmo.

$$(X_G)_{T1}(\%) = (X_G)_{FG}(\%) + (X_G)_{FC}(\%) \quad (3.11)$$

$$(X_G)_{T2} = \frac{F_{\text{glicerol(entra)}} - F_{\text{glicerol(sai)}}}{F_{0,\text{glicerol}}} \quad (3.12)$$

A seletividade dos produtos identificados, S_i , foi calculada através do quociente entre a vazão molar de carbono de cada composto formado e a vazão molar de carbono reagida (Equação 3.13).

$$S_i(\%) = \frac{F_i}{(X_G)_{T2} \cdot F_{0,\text{glicerol}}} \cdot \frac{n_i}{3} \cdot 100 \quad (3.13)$$

Em que: n_i representa o número de átomos de carbono presentes no composto i .

A seletividade do carbono, S_c , depositado no catalisador durante o período reacional foi calculada através do quociente entre a vazão molar de carbono formada no ambiente reacional e a vazão molar de carbono reagida (Equação 3.14).

$$S_c(\%) = \frac{F_c}{(X_G)_{T2} \cdot F_{0,\text{glicerol}}} \cdot \frac{n_c}{3} \cdot 100 \quad (3.14)$$

A seletividade dos produtos não identificados, S_{ni} , foi calculada a partir da subtração entre o do somatório das seletividades dos produtos identificados e a seletividade de carbono, que por sua vez é obtida através do teste de TPO (Equação 3.15).

$$S_{ni}(\%) = 100 - \left(\sum_i S_i(\%) + S_c(\%) \right) \quad (3.15)$$

O WHSV (h^{-1}) foi obtido através do quociente entre a vazão mássica da solução de glicerol alimentada ($\text{g} \cdot \text{h}^{-1}$) e massa de catalisador (g) (Equação 3.16).

$$WHSV(h^{-1}) = \frac{\dot{m}_{solução}}{m_{catalisador}} \quad (3.16)$$

A taxa de consumo de glicerol ($-r_{\text{glicerol}}$) é obtida através do quociente do produto entre a vazão molar de glicerol de entrada e a conversão de glicerol na fase condensada, $(X_G)_{T2}$ e a massa de catalisador ($m_{\text{catalisador}}$) (Equação 3.17).

$$-r_{\text{glicerol}} = \frac{F_{0,\text{glicerol}}(X_G)_{T2}(\%)}{m_{\text{catalisador}}} \quad (3.17)$$

Para melhor acompanhamento dos testes catalíticos foi calculada a frequência reacional (TOF) para algumas moléculas. A definição do TOF de glicerol foi obtida em função das quantidades de sítios ácidos de Bronsted (n_{Bronsted}), Lewis (n_{Lewis}), e sítios ácidos totais presentes em cada catalisador ($n_{\text{sítiosácidos}}$) empregado, como mostra as Equações 3.18, 3.19 e 3.20, respectivamente.

$$(TOF_{\text{glicerol}})_1 = \frac{(-r_{\text{glicerol}})}{n_{\text{Bronsted}}} \quad (3.18)$$

$$(TOF_{\text{glicerol}})_2 = \frac{(-r_{\text{glicerol}})}{n_{\text{Lewis}}} \quad (3.19)$$

$$(TOF_{\text{glicerol}})_3 = \frac{(-r_{\text{glicerol}})}{n_{\text{sítiosácidos totais}}} \quad (3.20)$$

Foram obtidos ainda as frequências reacionais para os compostos acroleína e acetol em função das vazões molares de cada composto e das quantidades de sítios ácidos de Bronsted e Lewis, respectivamente (Equações 3.21 e 3.22).

$$TOF_{\text{acroleína}} = \frac{F_{\text{acroleína}}}{n_{\text{Bronsted}}} \quad (3.21)$$

$$TOF_{\text{acetol}} = \frac{F_{\text{acetol}}}{n_{\text{Lewis}}} \quad (3.22)$$

3.3.3 Metodologia dos Cálculos dos Calores de Reação e Constante de Equilíbrio das Reações Isoladas

Primeiramente, determinou-se a variação da entalpia, ΔH° , a energia de Gibbs, ΔG° e a capacidade calorífica das reações C_p° , no estado padrão de formação (HILL 1977) através das expressões 3.23, 3.24 e 3.25, respectivamente.

$$\Delta H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta H_{f,i}^\circ \quad (3.23)$$

$$\Delta G^\circ = \sum_i \nu_i \Delta G_{f,i}^\circ \quad (3.24)$$

$$C_p^\circ = \sum_i \nu_i C_{p,i}^\circ \quad (3.25)$$

Em que $\Delta H_{f,i}^\circ$, $\Delta G_{f,i}^\circ$ e $C_{p,i}^\circ$ representam a variação de entalpia padrão de formação da molécula i , a energia de Gibbs de formação da molécula i e a capacidade calorífica da molécula i , respectivamente e ν_i , o coeficiente estequiométrico referente a molécula i .

Reações endotérmicas são aquelas em que a entalpia de seus produtos é maior que a entalpia de seus reagentes. Dessa forma, a variação de entalpia desse tipo de reação é um valor positivo ($\Delta H_r > 0$). Esse tipo de reação exige um fornecimento externo de energia e são favorecidas sob altas temperaturas (USBERCO; SALVADOR 2002).

As reações exotérmicas são aquelas em que a entalpia dos produtos é menor que a entalpia dos reagentes, portanto a variação de entalpia desse tipo de reação assume um valor negativo ($\Delta H_r < 0$). Essas reações liberam energia na forma de calor e são favorecidas por baixas temperaturas (USBERCO; SALVADOR 2002).

Os valores da variação de entalpia (kJ mol^{-1}) das reações consideradas na presente dissertação em função da temperatura (Equação 3.26) foram determinados através da variação de entalpia de formação das reações e também da capacidade calorífica em função da temperatura destas (HILL, 1977).

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298,15}^\circ + \int_{298,15}^T \sum_i \nu_i C_{p_i}^\circ dT \quad (3.26)$$

A determinação da constante de equilíbrio de uma reação química faz-se necessária para se ter uma idéia da extensão que esta reação terá. Sabe-se que quanto maior a constante de equilíbrio de uma reação, maior será sua extensão no sentido o qual a mesma foi calculada. No equilíbrio químico, é possível relacionar a constante de equilíbrio com a energia livre de Gibbs através da Equação 3.27 (HILL, 1977):

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_a \quad (3.27)$$

Em que, R refere-se a constante universal dos gases e T a temperatura e K_a , a constante de equilíbrio da reação a temperatura T. Pode-se calcular a constante de equilíbrio em função da mudança de temperatura através da Equação 3.28 (HILL, 1977):

$$K_a = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{298,15R}\right) + \int_{298,15}^T \frac{\Delta H_T}{RT^2} dT \quad (3.28)$$

Em que, R refere-se a constante universal dos gases, T a temperatura e ΔH_T a entalpia em função da temperatura.

3.4 Caracterização dos catalisadores

Nesta seção serão apresentados os métodos utilizados na caracterização dos catalisadores empregados nos testes catalíticos.

3.4.1 Técnica de adsorção de nitrogênio - Método BET

A determinação das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, área superficial BET, volume e tamanho médio dos poros dos catalisadores foram calculados através da quantidade de nitrogênio líquido adsorvido na superfície deste sob temperatura de 77 K. Para isso utilizou-se o equipamento *ASAP 2020 Micromeritics*. A massa de cada amostra de catalisador foi de aproximadamente 0,20 gramas. As amostras foram aquecidas até

temperatura de 200°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ e permaneceram nesta por 14 horas. Após esse tempo de permanência, as amostras foram submetidas a um vácuo de 4 mmHg durante 1 hora. Após o vácuo, iniciou-se a fisissorção de nitrogênio (N₂ Ultrapuro, 99,999 %)

A Equação 3.23 representa a forma como a área superficial BET foi determinada de acordo com o equipamento ASAP 2020C da *Micromeritics*.

$$SA_{BET} = \frac{CSA \cdot 6.023 \cdot 10^{23}}{(22414 \text{ cm}^3)(10^{18} \text{ nm}^2 \cdot \text{m}^{-2})(S + Y_{INT})} \quad (3.23)$$

Em que: CSA representa a área transversal molecular (nm²), 6.023.10²³ representa o número de Avogrado, 22414 representa o volume ocupado por um mol de gás (cm³/CNTTP), S representa a inclinação e Y_{INT} representa a interseção no eixo da ordenada (g.cm³).

3.4.2 Difratometria de Raios-X (XRD)

Os catalisadores foram caracterizados quanto à estrutura cristalina por difratometria de raios X pelo método de pó, através de um aparelho *Shimadzu*, modelo XRD-6000, capaz de operar a 30 kV e 15 A. A varredura foi realizada em temperatura ambiente na região 2θ de 5° to 80° com uma contagem de tempo de 0,5°/min, operando em 30kV e 30 mA, usando radiação Cu-Kα.

3.4.3 Dessorção a temperatura programada de isopropilamina (TPD-IPA)

A determinação da acidez dos catalisadores empregados foi realizada em uma unidade acoplada a um espectrômetro de massas *Balzers Oministar*. Primeiramente, os catalisadores foram tratados sob fluxo de hélio de 30 mL min⁻¹ e taxa de aquecimento de 14 °C min⁻¹ até 350 °C, permanecendo nesta temperatura por 0,5 horas. A massa de cada amostra de catalisador foi de aproximadamente 0,25 gramas

Após o tratamento, utilizou-se um fluxo de Hélio de 30 mL min⁻¹ para borbulhamento da isopropilamina mantida a 15 °C dentro de um saturador. A amostra de catalisador foi então

exposta ao fluxo de Hélio juntamente com a isopropilamina para adsorção da mesma. Em seguida, iniciou-se uma rampa de temperatura de 25 °C até 900 °C sob taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹ para dessorção da isopropilamina, a qual foi registrada através do espectrômetro de massas onde é possível acompanhar os sinais m/e de isopropilamina, propeno e amônia.

Os perfis de dessorção a temperatura programada dos catalisadores foram obtidos em uma unidade multipropósito acoplada ao espectrômetro de massas, mediante o acompanhamento dos sinais massa/elétron (m/e) dos compostos isopropilamina (m/e = 44), propeno (m/e = 41) e NH₃ (m/e = 15). Para posterior quantificação, realizou-se pulsos de isopropilamina após o aquecimento das amostras. Desta forma, é possível comparar as áreas de dessorção com as áreas dos pulsos de quantidades conhecidas de isopropilamina dessorvida. A maneira como os cálculos foram realizados encontra-se no Apêndice C.

3.4.4 Oxidação a temperatura programada (TPO)

Após os testes catalíticos, todos catalisadores foram submetidos a uma fluxo de gás Hélio de 30 mL min⁻¹ sob temperatura de 623 K, durante 0,25 horas, para limpeza da superfície catalítica.

A determinação da quantidade de carbono depositada nos catalisadores durante a reação foi realizada em uma unidade acoplada a um espectrômetro de massas *Balzers Oministar*. A massa de cada amostra de catalisador foi de aproximadamente 0,15 gramas. Para a análise, utilizou-se uma vazão de 7,5 mL min⁻¹ de gás sintético diluído em Hélio de forma que a vazão total dos gases fosse de 30 mL min⁻¹. Após o ajuste das vazões dos gases, iniciou-se uma rampa de temperatura de 25 °C até 900 °C sob taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ para oxidação dos possíveis átomos de carbono depositados na amostra de catalisador. A maneira como os cálculos foram realizados encontra-se no Apêndice D.

Os perfis de oxidação a temperatura programada dos catalisadores foram obtidos em uma unidade multipropósito acoplada ao espectrômetro de massas, mediante o acompanhamento dos sinais massa/elétron (m/e) dos compostos CO (m/e = 28), O₂ (m/e = 32), CO₂ (m/e = 44). Para posterior quantificação, realizou-se pulsos de ar sintético e dióxido

de carbono após o aquecimento das amostras. Desta forma, é possível comparar as áreas de dessorção com as áreas dos pulsos de quantidades conhecidas de oxigênio reagido.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4.1 Análise Termodinâmica do Processo de Desidratação do Glicerol

Esta seção reporta uma análise termodinâmica simplificada das reações de desidratação do glicerol, juntamente com as possíveis reações secundárias que podem ocorrer no sistema reacional. Segundo DELEPLANQUE *et al.* (2010), tem-se que além dos produtos oriundos das reações de desidratação, produtos de reações de hidrogenólise, acetalização, oligomerização e até mesmo de oxidação do glicerol podem ser formados sob as condições de temperatura e pressão empregados para a reação de desidratação do glicerol. Sendo assim, a análise das constantes de equilíbrio das reações e dos calores de reação destas foram obtidos para posterior comparação. Foram avaliadas ainda a influência da pressão (101,325 Pa), adição de inertes (He, N₂, Ar) e temperaturas entre 298 a 773 K (25-500°C) no valor da constante de equilíbrio das reações consideradas.

4.1.1 Fundamentos Termodinâmicos do Equilíbrio Químico

Termodinamicamente, o equilíbrio químico de um sistema reacional relaciona-se diretamente com a entropia do sistema, propriedade geralmente definida como sendo o “grau de desordem” deste. Considerando um sistema isolado, pode-se dizer que um sistema encontra-se em equilíbrio químico quando este atinge um grau de entropia máximo. Através da adição de algumas propriedades, bem como, a energia de Gibbs (G) e a energia de Helmholtz (A) é possível a análise das condições de equilíbrio químico de um sistema (REGER *et al.* 1997 *apude* FONSECA 2006). A energia de Helmholtz (AZEVEDO 2002 *apude* FONSECA 2006) pode ser definida como sendo:

$$A = U - TS \quad (4.1)$$

Em que U é a energia interna do sistema, T a temperatura e S a entropia do sistema.

A energia de Gibbs (AZEVEDO 2002 *apude* FONSECA 2006) pode ser definida como sendo:

$$G = H - TS \quad (4.2)$$

Em que H é a entalpia do sistema, T a temperatura e S a entropia do sistema. Da mesma forma, a variação de energia de Gibbs de um processo é definida como:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4.3)$$

No entanto, a partir dos valores de variação de entalpia e entropia, no estado padrão (ATKINS 1998), pode-se obter a variação de energia de Gibbs no estado padrão (101,325 Pa e 298 K), através da Equação 4.4.

$$\Delta G_{298}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - T\Delta S_{298}^{\circ} \quad (4.4)$$

Analisando as expressões 4.1 e 4.2, tem-se que uma transformação num sistema a temperatura, composição e volume constantes será espontânea se $dA < 0$. Já em sistemas a temperatura, composição e pressão constantes, uma transformação será espontânea se $dG < 0$. Ou seja, o sistema tende a evoluir para um estado em que sua energia livre de Gibbs é mínima. Para que essa condição seja satisfeita, deve-se ter um aumento de entropia do sistema ($\Delta S > 0$) e uma diminuição da entalpia deste ($\Delta H < 0$). Desta forma, quando um sistema aumenta em desordem e libera energia ao ambiente, tem-se uma transformação espontânea (ATKINS 2006).

Uma vez que, reações químicas envolvem a formação, destruição ou ainda rearranjo de ligações químicas, estas são acompanhadas por mudanças tanto de entalpia como da energia de Gibbs do sistema as quais estão inseridas. A variação de entalpia de reações químicas ou, comumente, variação do calor de reação, fornecem informações de suma importância para qualquer análise de engenharia relativos à primeira lei da termodinâmica ou ainda a lei da conservação da energia. É possível ainda, avaliar o efeito da temperatura sobre a constante de equilíbrio das reações e conseqüentemente no rendimento destas (HILL 1977).

A determinação da energia de Gibbs permite-nos certificar se um sistema encontra-se em equilíbrio químico ou não e verificar como mudanças nas variáveis do processo influenciam no rendimento das reações químicas. Em cinética química, existem dois tipos de processos onde se empregam os cálculos da variação dessas energias (HILL 1977).

- Processos químicos, os quais os reagentes são convertidos em produtos, sendo que todos compostos encontram-se em seus estados padrão de formação (101,325 Pa e 298 K), sob condições de temperatura constante, ou seja a temperatura inicial dos reagentes é igual a temperatura final dos produtos.
- Processos químicos reais que podem estar ou não em equilíbrio químico, em um reator químico.

Para comparação de diferentes reações químicas e ainda aquisição dos dados termodinâmicos dos sistemas reacionais, deve-se definir primeiramente as variações tanto de entalpia como de energia livre de Gibbs no estado padrão das condições reacionais. Estas condições envolvem a utilização de quantidades estequiométricas dos reagentes, sendo que cada um deve estar no seu estado padrão sob determinada temperatura. (HILL,1977)

A partir de estudos desenvolvidos por DELEPLANQUE *et al.* 2010 e CORMA *et al.* 2008 entre outros, tem-se que os principais subprodutos formados juntamente com os produtos oriundos da reação de desidratação do glicerol (acroleína e acetol) são o, acetaldeído, formaldeído, álcool alílico, propanal e acetona. No entanto, para uma análise termodinâmica mais completa, considerou-se outros produtos, como o, vinil álcool, monóxido de carbono, dióxido de carbono, 1,3-dioxan-5-ol e diglicerol. Desta forma, as reações químicas consideradas nessa análise são expressas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Reações químicas consideradas na análise termodinâmica.

Reações Químicas	
Glicerol → Acroleína	$C_3H_8O_3 (g) \rightarrow C_3H_6O_2 (g) + 2H_2O (g)$
Glicerol → Acetol	$C_3H_8O_3 (g) \rightarrow C_3H_6O_2 (g) + H_2O (g)$
Glicerol → 1,2-propanodiol	$C_3H_8O_3 (g) + H_2(g) \rightarrow C_3H_8O_2 (g) + H_2O (g)$
Glicerol → Acetona	$C_3H_8O_3 (g) + H_2(g) \rightarrow C_3H_6O (g) + 2H_2O (g)$

Continuação Tabela 4.1: Reações químicas consideradas na análise termodinâmica.

Glicerol → Propanal	$C_3H_8O_3(g) + H_2(g) \rightarrow C_3H_6O(g) + 2H_2O(g)$
Glicerol → Álcool Alílico	$C_3H_8O_3(g) + H_2(g) \rightarrow C_3H_6O(g) + 2H_2O(g)$
Glicerol → Formaldeído + Vinil Álcool	$C_3H_8O_3(g) \rightarrow CH_2O(g) + C_3H_4O(g) + H_2O(g)$
Glicerol → Formaldeído + Acetaldeído	$C_3H_8O_3(g) \rightarrow CH_2O(g) + C_3H_4O(g) + H_2O(g)$
Glicerol → 1,3-dioxan-5-ol	$C_3H_8O_3(g) + CH_2O(g) \rightarrow C_3H_4O(g) + H_2O(g)$
Glicerol → Monóxido de carbono	$C_3H_8O_3(g) \rightarrow 3CO(g) + 4H_2(g)$
Glicerol → Dióxido de carbono	$C_3H_8O_3(g) + O_2(g) \rightarrow 3CO_2(g) + 4H_2(g)$
Glicerol → Diglicerol	$2C_3H_8O_3(g) \rightarrow C_6H_{14}O_5(g) + H_2O(g)$

4.1.2 Análise termodinâmica das reações

Para a maioria das moléculas envolvidas no sistema reacional considerado, os valores das propriedades como a entalpia padrão de formação e energia livre de Gibbs padrão de formação foram encontrados na literatura (REID; PRAUSNTZ 1987), entretanto, para moléculas tais como o vinil álcool, acetol, diglicerol, 1,3-dioxan-5-ol e 1,2-propanodiol, os valores dessas propriedades foram determinadas através de um método de contribuição de grupos para gases ideais proposto por JOBACK *et al.* 1984 *apud* REID; PRAUSNTZ 1987. Os valores de entalpia padrão de formação, energia livre de Gibbs padrão de formação, capacidade calorífica em função da temperatura e ainda o método de contribuição de grupos de JOBACK para as moléculas consideradas, encontram-se no Apêndice A.

4.1.2.1 Influência da Pressão

Além das expressões já apresentadas para o cálculo da constante de equilíbrio de uma reação, tem-se que K_a a uma dada temperatura pode ser obtida através da Equação 4.5.

$$K_a = \prod_i a_i^{v_i} = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}} \quad (4.5)$$

Em que, a_i é a atividade, v_i é o coeficiente estequiométrico, R , a constante universal dos gases, T , a temperatura e ΔG° , a energia de Gibbs no estado padrão.

A Equação 4.5 pode ser desmembrada de forma que a constante de equilíbrio fique em função das frações molares dos componentes, coeficientes de fugacidade e pressão do sistema

(Equação 4.8). Em um sistema gasoso, considera-se que a fugacidade de cada componente puro equivale a 1, no estado padrão (101,325 Pa e 298 K). Desta forma a atividade do componente i é dada através da Equação 4.6 como sendo:

$$a_i = \frac{f_i}{f_{i,SS}} = \frac{f_i}{1} = f_i \quad (4.6)$$

Em que f_i é a fugacidade do componente i , como ele existe no sistema reacional e $f_{i,SS}$ é a fugacidade do componente i no estado padrão de formação (HILL 1977).

Considerando uma solução ideal de gases, a fugacidade do componente i pode ser definida através da lei de *Lewis e Randal* como sendo (Equação 4.7):

$$f_i = y_i f_i^0 = y_i \left(\frac{f}{P} \right)_i P \quad (4.7)$$

Em que y_i é a fração molar do componente i na fase gasosa, f_i^0 é a fugacidade do componente puro sob pressão e temperatura do sistema reacional e $\left(\frac{f}{P} \right)_i$ o coeficiente de fugacidade do componente i sob temperatura e pressão total do sistema reacional.

Como todas as espécies encontram-se na fase vapor, chega-se a Equação 4.8, para a constante de equilíbrio.

$$K_a = y_i^{v_i} \cdot \left(\frac{f}{P} \right)_i^{v_i} \cdot P^{\Delta v_i} \quad (4.8)$$

Em que, v_i é o coeficiente estequiométrico do componente i , Δv_i é a diferença entre os coeficientes estequiométricos dos produtos e dos reagentes, y_i , a fração molar do componente i , P , a pressão do sistema reacional e $\left(\frac{f}{P} \right)_i$ o coeficiente de fugacidade do componente i sob temperatura e pressão total do sistema reacional.

Considerando a pressão reacional como sendo 1atm (baixa pressão) considera-se que os gases comportam-se como gases ideais. Sendo assim, o termo $\left(\frac{f}{P} \right)_i^{v_i}$ assume o valor

unitário. Salienta-se que sistemas reacionais sob altas pressões, os gases estão longe da idealidade e dessa forma os valores dos coeficientes de fugacidade não podem ser considerados iguais a 1 (SMITH; VAN NESS 1996).

Analisando a Equação 4.8, conclui-se que quando a reação produz uma variação no número total das espécies gasosas no sistema, o termo que possui maior influência sob o rendimento dos produtos no equilíbrio químico é $P^{\Delta v_i}$. Sendo assim, se a reação resulta no decréscimo do número total de moles dos componentes gasosos, o rendimento dos produtos no equilíbrio aumenta com o aumento da pressão reacional. Em contrapartida, se o número total de moles dos componentes gasosos aumenta com o decorrer da reação, o rendimento dos produtos no equilíbrio diminui com o aumento da pressão reacional (HILL 1977).

Dentre as reações em questão, observa-se que as reações de formação dos produtos, 1,2-propanodiol, 1,3-dioxan-5-ol e diglicerol não apresentam variação no número total de moles com o decorrer da reação ($\Delta v_i = 0$). Em outras palavras, para estas reações, a variação da pressão reacional não influenciará o rendimento dos produtos no equilíbrio químico. As demais reações apresentaram variação do número total de moles dos componentes gasosos positiva, no entanto, como a pressão reacional é constante e igual a 1 atm, tem-se que a pressão reacional não afetará o rendimento dos produtos durante o equilíbrio químico, independentemente da variação do número de moles dos componentes gasosos ser positiva ou negativa.

4.1.2.2 Influência de Inertes

A variação de pressão total de um sistema químico gasoso pode acontecer através da diminuição do volume reacional ou através da adição de inertes ao sistema (He, N₂, Ar). Considerando um sistema reacional sob volume constante, tem-se que reações onde não existe variação do número de moles totais dos componentes gasosos, a adição de inertes não afetará o rendimento dos produtos no equilíbrio químico. Já reações onde existe a variação do número de moles totais dos componentes, a adição de inertes provocará o mesmo efeito provocado pela diminuição de pressão no sistema. (HILL 1977).

Neste sentido, as reações de formação dos compostos, 1,2-propanodiol, 1,3-dioxan-5-ol e diglicerol, como já dito, não apresentam variação no número total de moles com o decorrer da reação e por isso o rendimento desses produtos não será afetado pela adição de inertes ao sistema reacional. As demais reações possuem variação do número de moles total dos componentes gasosos positiva, ou seja, o número de moles dos produtos é superior ao número de moles dos reagentes. Sendo assim, a adição de inertes ao sistema reacional acarretará o aumento da pressão do sistema e a diminuição do volume reacional fazendo com que o equilíbrio químico se desloque no sentido em que houver redução da quantidade de moles e conseqüentemente, levando ao consumo dos produtos e formação dos reagentes, como o glicerol, sendo este um comportamento indesejável.

4.1.2.3 Influência da temperatura

4.1.2.3-a Constante de Equilíbrio em Função da Temperatura

Os valores das constantes de equilíbrio das reações consideradas foram obtidos através das Equações 3.27 para temperatura de 25°C e 3.28, para a faixa de temperatura entre 100°C e 500°C. Os valores obtidos são expressos através da Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Constante de equilíbrio das reações em função da temperatura.

Reações	Temperatura (Celsius)	K_a
Glicerol → Acroleína	25-500°C	$1,039.10^{13}$
Glicerol → Acetol		$3,597.10^{12}$
Glicerol → 1,2-propanodiol		$2,330.10^{14}$
Glicerol → Acetona		$2,725.10^{28}$
Glicerol → Propanal		$2,874.10^{24}$
Glicerol → Álcool Alílico		$1,222.10^{14}$
Glicerol → Formaldeído + Vinil álcool		$2,126.10^{-5}$
Glicerol → Formaldeído + Acetaldeído		$1,424.10^4$

Continuação da Tabela 4.2: Constante de equilíbrio das reações em função da temperatura.

Glicerol → 1,3-dioxan-5-ol	25-500°C	$1,305 \cdot 10^{-5}$
Glicerol → Monóxido de carbono		$4,388 \cdot 10^{-7}$
Glicerol → Dióxido de carbono		$4,786 \cdot 10^{41}$
Glicerol → Diglicerol		$1,356 \cdot 10^{-2}$

Primeiramente, observa-se que as constantes de equilíbrio das reações consideradas são fracamente influenciadas pela mudança de temperatura (Figura 4.1). Considerando as reações de desidratação do glicerol para formação de acetol e acroleína, tem-se que somente as reações de hidrogenação do glicerol para formação dos compostos propanal e acetona e ainda a reação de oxidação do glicerol para formação de dióxido de carbono possuem constante de equilíbrio superior as constantes de equilíbrio destas reações. Ou seja, essas reações serão mais favorecidas que as demais reações, na faixa de temperatura considerada. Vale salientar que a formação desses produtos é dependente de reações que levam a formação de hidrogênio e oxigênio, respectivamente, no ambiente reacional, já que estes compostos não são alimentados neste.

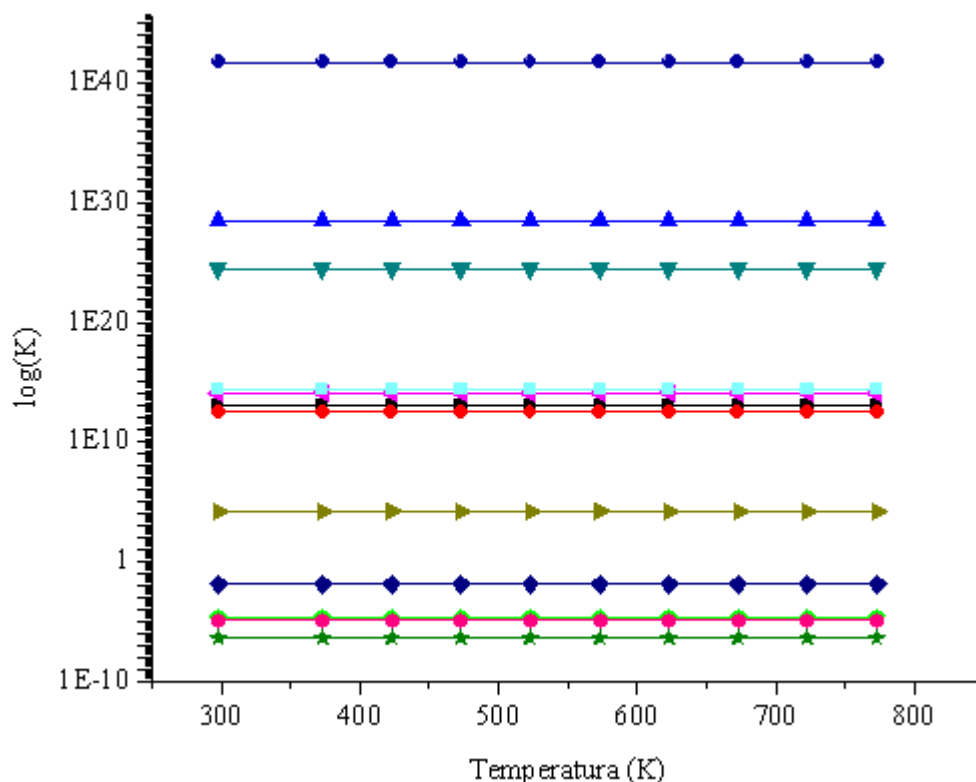




Figura 4.1: Constante de equilíbrio das reações em função da temperatura reacional.

Observa-se que as reações de formação dos compostos, acetol, acroleína, 1,2-propanodiol e álcool alílico possuem constantes de equilíbrio próximas, o que está relacionado com a possível formação desses compostos no ambiente reacional e na faixa de temperatura considerada. Esses resultados são condizentes com a literatura, uma vez que subprodutos como o álcool alílico e 1,2-propanodiol são quase sempre detectados em sistemas reacionais de desidratação do glicerol (DELEPLANQUE *et al.* 2010, ALHANASH *et al.* 2010) juntamente com os compostos acroleína e acetol. As demais reações possuem constantes de equilíbrio inferiores a constante de equilíbrio das reações de formação do acetol e da acroleína e portanto, são reações menos favorecidas na faixa de temperatura considerada.

4.1.2.3-b Calores de Reação em Função da Temperatura

Os valores da variação de entalpia das reações consideradas foram obtidos através da Equação 3.26 para a faixa de temperatura entre 373 e 773 K. Os valores obtidos para as variações de entalpia das reações são expressos através da Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Variação de entalpia das reações do glicerol em função da temperatura.

Temperatura (°C)	ΔH_r (kJ mol ⁻¹)
$C_3H_8O_3 (g) \rightarrow C_3H_4O (g) + 2H_2O (g)$ Glicerol - Acroleína	
25	30,38
100	31,41
150	31,80
200	32,00
250	32,02
300	31,91

Continuação da Tabela 4.3: Variação de entalpia das reações do glicerol em função da temperatura.

350	31,68
400	31,35
450	30,94
500	30,47
$C_3H_8O_3 (g) \rightarrow C_3H_6O_2 (g) + H_2O (g)$	
Glicerol - Acetol	
25	-26,76
100	-26,44
150	-26,38
200	-26,42
250	-26,53
300	-26,71
350	-26,92
400	-27,18
450	-27,45
500	-27,75
$C_3H_8O_3 (g) + H_2 (g) \rightarrow C_3H_6O (g) + 2H_2O (g)$	
Glicerol - Acetona	
25	-116,4
100	-114,68
150	-113,71
200	-112,86
250	-112,09
300	-111,38
350	-110,71
400	-110,07
450	-109,44
500	-108,81
$C_3H_8O_3 (g) + H_2 (g) \rightarrow C_3H_6O (g) + 2H_2O (g)$	
Glicerol - Propanal	
25	-90,90
100	-90,96
150	-91,20
200	-91,56
250	-92,55
300	-92,02
350	-93,13
400	-93,75
450	-94,39
500	-95,05
$C_3H_8O_3 (g) + H_2 (g) \rightarrow C_2H_4O (g) + H_2O (g)$	
Glicerol - Álcool Alílico	
25	-30,80
100	-31,01
150	-31,32
200	-31,72
250	-32,20
300	-32,75
350	-33,35
400	-33,99
450	-34,65
500	-35,34
$C_3H_8O_3 (g) \rightarrow CH_2O (g) + C_2H_4O (g) + H_2O (g)$	
Glicerol - Formaldeído + Acetaldeído	
25	62,90
100	63,16

Continuação da Tabela 4.3: Variação de entalpia das reações do glicerol em função da temperatura.

150	63,09
200	62,86
250	62,49
300	62,03
350	61,49
400	60,89
450	60,26
500	59,60
$2\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3\text{(g)} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_5\text{(g)} + \text{H}_2\text{O}\text{(g)}$	
Glicerol - Diglicerol	
25	9,73
100	10,51
150	10,87
200	11,14
250	11,36
300	11,55
350	11,73
400	11,92
450	12,12
500	12,34
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3\text{(g)} \rightarrow \text{CH}_2\text{O}\text{(g)} + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}\text{(g)} + \text{H}_2\text{O}\text{(g)}$	
Glicerol - Formaldeído + Vinil Álcool	
25	99,30
100	99,23
150	98,93
200	98,44
250	97,77
300	96,93
350	95,94
400	94,81
450	93,56
500	92,21
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3\text{(g)} + \text{CH}_2\text{O}\text{(g)} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3\text{(g)} + \text{H}_2\text{O}\text{(g)}$	
Glicerol - 1,3 dioxan-5-ol	
25	-28,50
100	-28,88
150	-28,95
200	-28,88
250	-28,67
300	-28,34
350	-27,89
400	-27,34
450	-26,69
500	-25,96
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3\text{(g)} \rightarrow 3\text{CO}\text{(g)} + 4\text{H}_2\text{(g)}$	
Glicerol - Monóxido de carbono	
25	253,50
100	259,37
150	262,54
200	265,20
250	267,39
300	269,15
350	270,54
400	271,59
450	272,34
500	272,82

Continuação da Tabela 4.3: Variação de entalpia das reações do glicerol em função da temperatura.

$C_3H_8O_3(g) + 3/2 O_2(g) \rightarrow 3CO_2(g) + 4H_2(g)$	
Glicerol – Dióxido de carbono	
25	-140,70
100	-137,10
150	-135,43
200	-134,27
250	-133,59
300	-133,33
350	-133,45
400	-133,92
450	-134,70
500	-135,74
$C_3H_8O_3(g) + H_2(g) \rightarrow C_3H_8O_2(g) + H_2O(g)$	
Glicerol – 1,2-propanodiol	
25	-71,69
100	-71,58
150	-71,30
200	-70,81
250	-70,06
300	-69,01
350	-67,64
400	-65,90
450	-63,77
500	-61,21

Primeiramente, assim como as constantes de equilíbrio das reações, observa-se que as variações de entalpia das reações são fracamente influenciadas pela mudança de temperatura reacional. Dentre as reações consideradas, tem-se que as reações de formação de acetol, álcool alílico, 1,3-dioxan-5-ol, propanal, acetona, 1,2-propanodiol e dióxido de carbono são reações exotérmicas e por isso favorecidas por baixas temperaturas reacionais. As demais reações, inclusive a reação de formação da acroleína, são reações endotérmicas e, portanto favorecidas por altas temperaturas reacionais. A Figura 4.2 mostra o comportamento da variação de entalpia das reações em função da temperatura reacional.

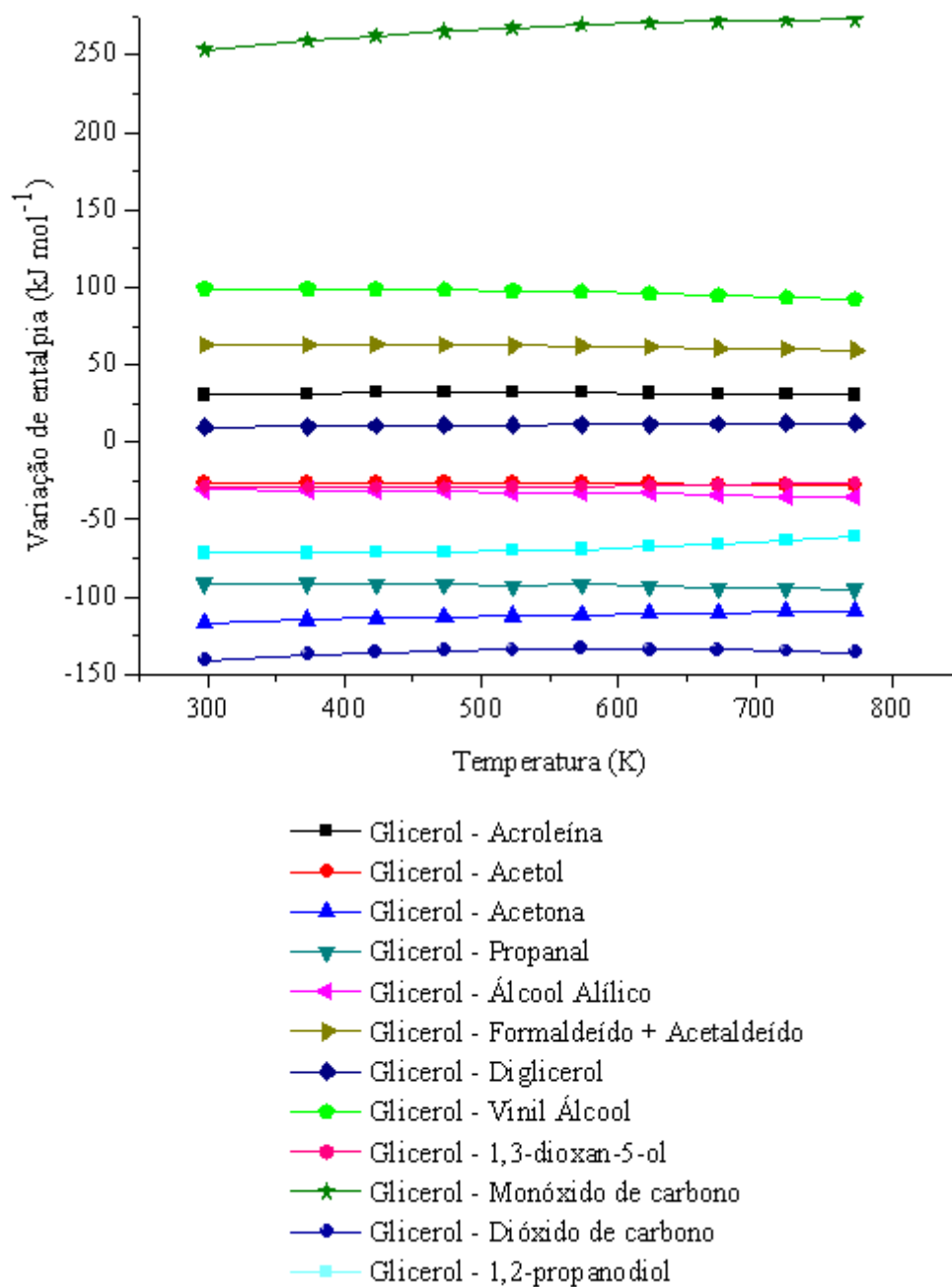


Figura 4.2: Variação da entalpia das reações (kJ mol^{-1}) em função da temperatura

4.2 Caracterização dos catalisadores

4.2.1 Isotermas de Fisissorção de Nitrogênio

Em catálise, parâmetros como a área superficial específica, diâmetro dos poros, volume dos poros e isotermas de fisissorção de nitrogênio estão diretamente relacionados com a acessibilidade dos reagentes a superfície cataliticamente ativa. A área superficial específica,

ou área BET (*Braunauer, Emmet e Teller*), fornece-nos informações a cerca da área superficial total, incluindo metal e suporte e ainda indica a distribuição do tamanho dos poros dessas superfícies (JORGE *et al.* 2009). Dessa forma, as isotermas de fisissorção de nitrogênio, as áreas superficiais específicas, volume e tamanho de poros dos catalisadores empregados nessa dissertação foram determinados. A curva formada pelos símbolos preenchidos e não preenchidos representam as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, respectivamente.

As Figuras 4.3 e 4.4 mostram as isotermas de fisissorção de nitrogênio dos catalisadores de alumina calcinados a 350 e 600°C ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-350}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-600}$), respectivamente. De acordo com a classificação IUPAC, as curvas de histerese de ambos catalisadores são melhores classificadas como sendo do tipo H3, sugerindo que as partículas desses catalisadores possuem forma de placa, originando poros em fenda (FIGUEIREDO; ÓRFÃO 2001).

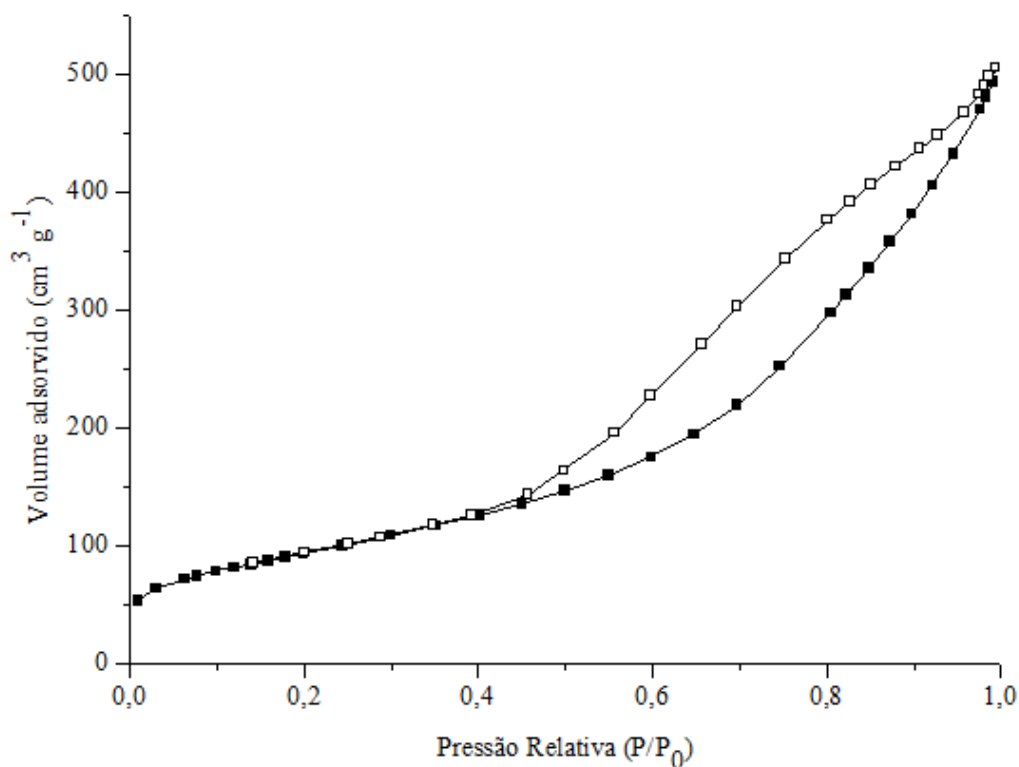


Figura 4.3: Isoterma de fisissorção de nitrogênio do catalisador $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-350}$.

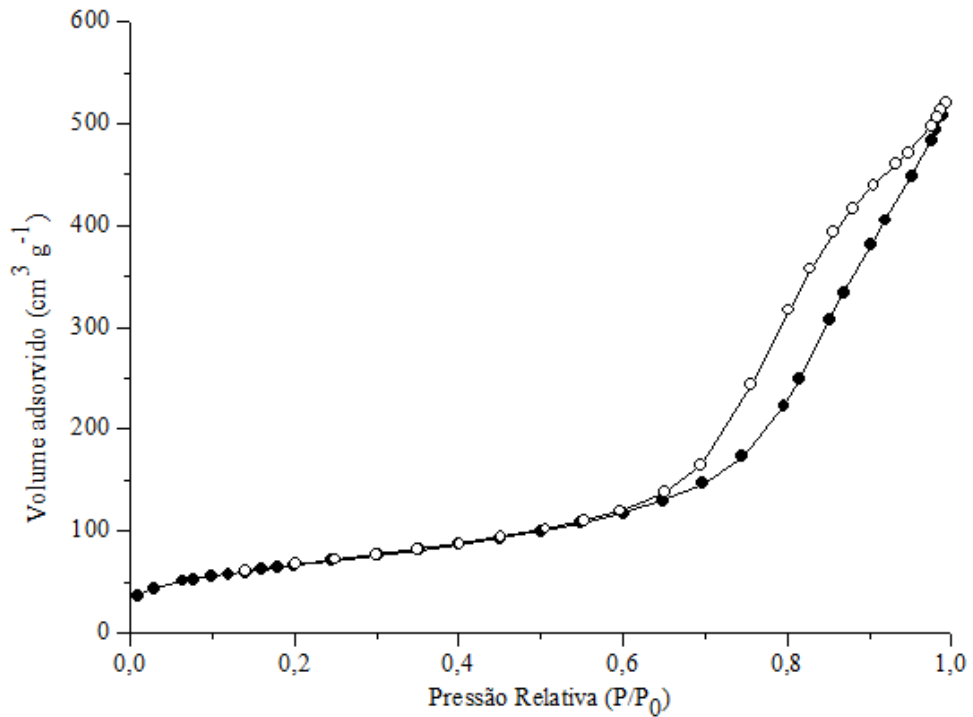


Figura 4.4: Isoterma de fisissorção de nitrogênio do catalisador Al₂O₃-600.

A Figura 4.5 mostra a isoterma de fisissorção de nitrogênio do catalisador fosfato de nióbio calcinado a 350°C (NbOPO₄-350). A curva de histerese desse catalisador pode ser classificada de acordo com a IUPAC, como sendo do tipo H1 e é característica de materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme ordenadas regularmente. O modelo geométrico para os materiais mesoporosos é o cilindro e/ou poliédrico com extremidades abertas (FIGUEIREDO; ÓRFÃO 2001).

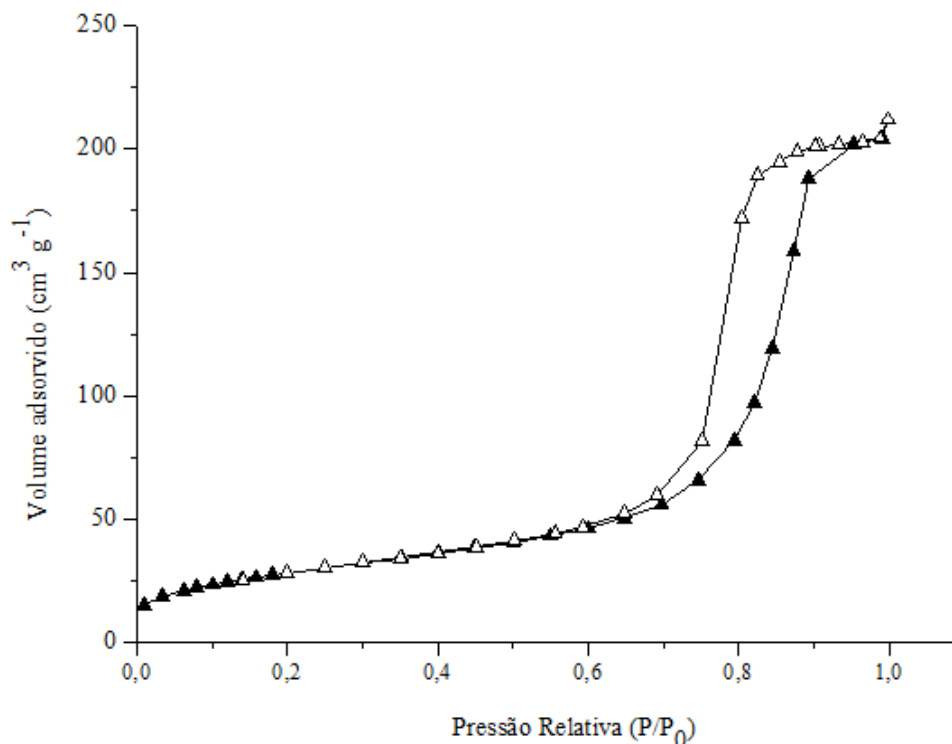


Figura 4.5: Isotherma de fisissorção de nitrogênio do catalisador NbOPO₄-350.

A Figura 4.6 mostra a isoterma de fisissorção de nitrogênio do catalisador de óxido de nióbio calcinado a 400°C (Nb₂O₅-400). De acordo com a curva de histerese desse catalisador, esta pode ser classificada como sendo do tipo H3, característico de materiais constituídos por partículas em forma de placas o que leva a geração de poros em forma de fendas. Observa-se a partir da Figura 4.6 que as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio do catalisador Nb₂O₅-400 são coincidentes sob pressões relativas inferiores a 0,4 e superiores a 0,75. O mesmo comportamento foi observado por CHAI *et al.* 2007 para os catalisadores de óxido de nióbio calcinados a 350, 400 e 500°C. O autor considerou que estes catalisadores apresentavam histerese do tipo H2, sob pressão relativa abaixo de 0,80 e do tipo H3 sob pressões relativas superiores a esta, por apresentar ramos assintóticos ao eixo vertical a partir dessa pressão relativa.

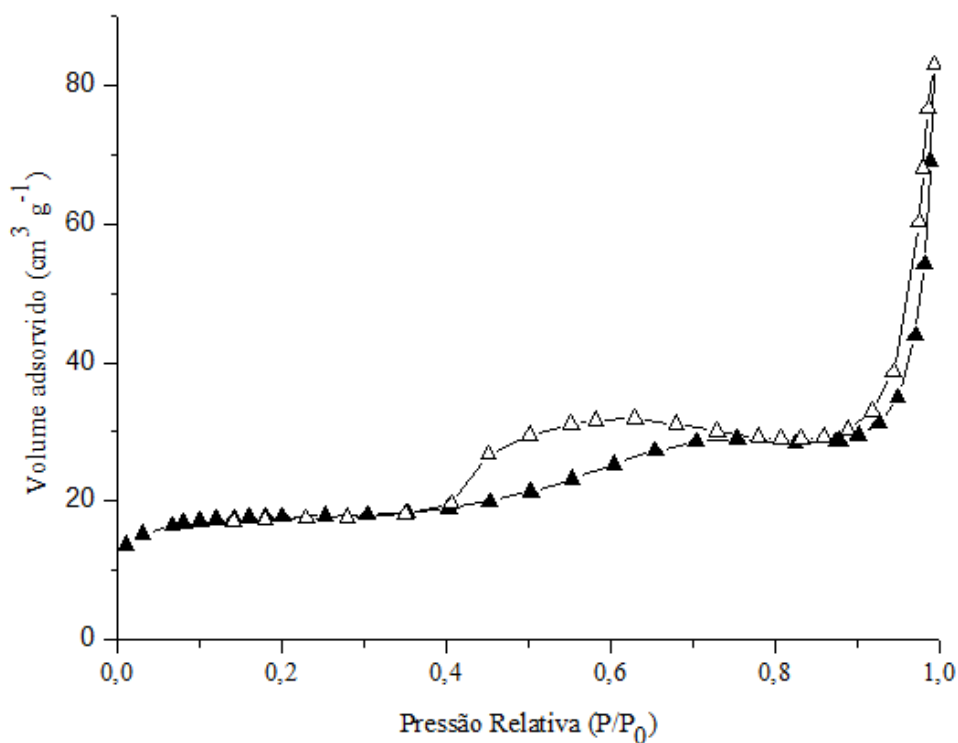


Figura 4.6: Isoterma de fisissorção de nitrogênio do catalisador Nb₂O₅-400.

A Figura 4.7 mostra a isoterma de fisissorção de nitrogênio do catalisador zeólita FAU calcinada a 773 K (ZeFAU-500). A curva de histerese desse catalisador é melhor classificada como sendo do tipo H4, ou seja, os dois ramos da isotérmica são praticamente horizontais numa faixa de pressão relativa de 0,45 até 1, aproximadamente. Esse tipo de comportamento é característico de materiais que possuem poros estreitos em fenda, ou ainda materiais microporosos (FIGUEIREDO; ÓRFÃO 2001).

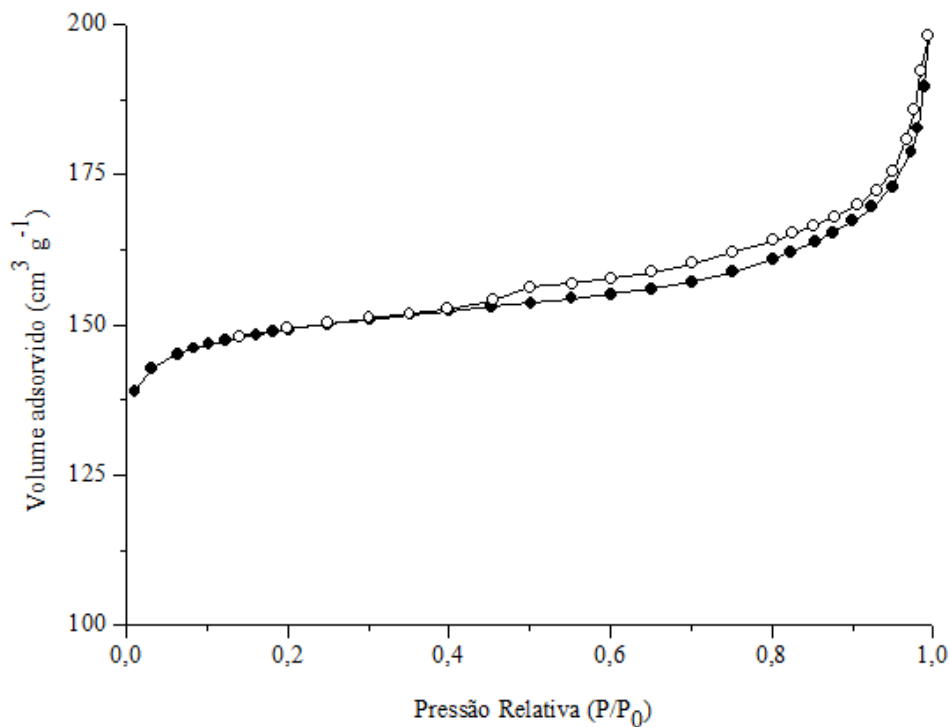


Figura 4.7: Isoterma de fisissorção de nitrogênio do catalisador ZeFAU-500.

Complementando o estudo de fisissorção de nitrogênio, a Tabela 4.4 apresenta dados adicionais obtidos e interpretados a partir das isotermas de fisissorção de nitrogênio dos catalisadores estudados. Sabe-se que a área superficial BET corresponde à área coberta pelas moléculas de gás de nitrogênio e é dependente do volume de poros e ainda da distribuição do tamanho dos poros presentes na amostra de catalisador (YONAMINE 2010).

Tabela 4.4: Dados de área superficial BET, tamanho médio e volume dos poros dos catalisadores.

Catalisador	Área Superficial BET (m ² g ⁻¹)	Tamanho médio dos poros (nm)	Volume de poros (cm ³ g ⁻¹)
Al ₂ O ₃ -350	340	8,55	0,728
Al ₂ O ₃ -600	240	12,44	0,748
NbOPO ₄ -350	103	12,25	0,316
Nb ₂ O ₅ -400	60	4,49	0,068
ZeFAU-500	498	2,22	0,276

Dentre os catalisadores empregados, o catalisador ZeFAU-500 apresentou maior área superficial e menor tamanho médio dos poros, o que leva a crer que realmente estes possuem poros estreitos em fendas ou até mesmo microporos, como previsto através da curva de

histerese deste catalisador. Os catalisadores NbOPO₄-350 e Nb₂O₅-400 apresentaram as menores áreas superficiais, equivalentes a 103,22 e 60,53 m².g⁻¹, respectivamente. O catalisador Nb₂O₅-400 possui ainda o menor volume de poros dentre os catalisadores apresentados.

A temperatura de calcinação tem grande efeito nas propriedades dos materiais cerâmicos podendo influenciar parâmetros importantes, como transições de fases, formação de poros e tamanho de partícula (CONCEIÇÃO; SOUZA 2008). Nos catalisadores de alumina, observou-se que o aumento da temperatura de calcinação resultou no decréscimo da área superficial dos catalisadores de 340 para 240 m².g⁻¹ para os catalisadores Al₂O₃-350 e Al₂O₃-600, respectivamente. Em contrapartida, o aumento da temperatura de calcinação teve um efeito positivo sobre o tamanho dos poros desses catalisadores, levando a um aumento deste de aproximadamente 30 % (8,55 para 12,44). Por fim, para os catalisadores de alumina, a temperatura de calcinação não afetou significativamente o volume dos poros destes.

4.2.2 Difratomia de Raio-X

As Figuras 4.8 a 4.12 mostram os perfis de difratometria de raio-X dos catalisadores Al₂O₃-350, Al₂O₃-600, NbOPO₄-350, Nb₂O₅-400 e ZeFAU-500. Os difratogramas dos catalisadores sem calcinar foram obtidos para avaliação do efeito da temperatura de calcinação na estrutura cristalina desses materiais.

A Figura 4.8 apresenta os difratogramas dos catalisadores de alumina sem calcinar, Al₂O₃-350 e Al₂O₃-600. Para o catalisador de alumina sem calcinar, observa-se a formação de picos principais a 2θ equivalentes a 14,06, 28,02, 38,30, 49,10, 64,90, 66,94 e 72,00° aproximadamente. Para o catalisador Al₂O₃-350, observou-se a presença dos picos a 14,06, 28,20, 38,30 49,10 e 66,94°, coincidentes com o material sem calcinar, porém todos com menor intensidade. Nesse catalisador, observou-se a formação de um novo pico a 46,22° e o aumento da intensidade do pico a 66,94°.

O catalisador Al₂O₃-600 apresentou picos coincidentes ao catalisador de alumina sem calcinar, apenas a 38,30 e 66,94°, aproximadamente. Ainda em relação ao difratograma do material de alumina sem calcinar, observou-se que o aumento da temperatura de calcinação

ocasionou a diminuição e/ou desaparecimento de grande parte dos picos. Quando comparado ao catalisador Al_2O_3 -350, tem-se o aumento da intensidade dos picos relativos a 46,22 e 66,94°.

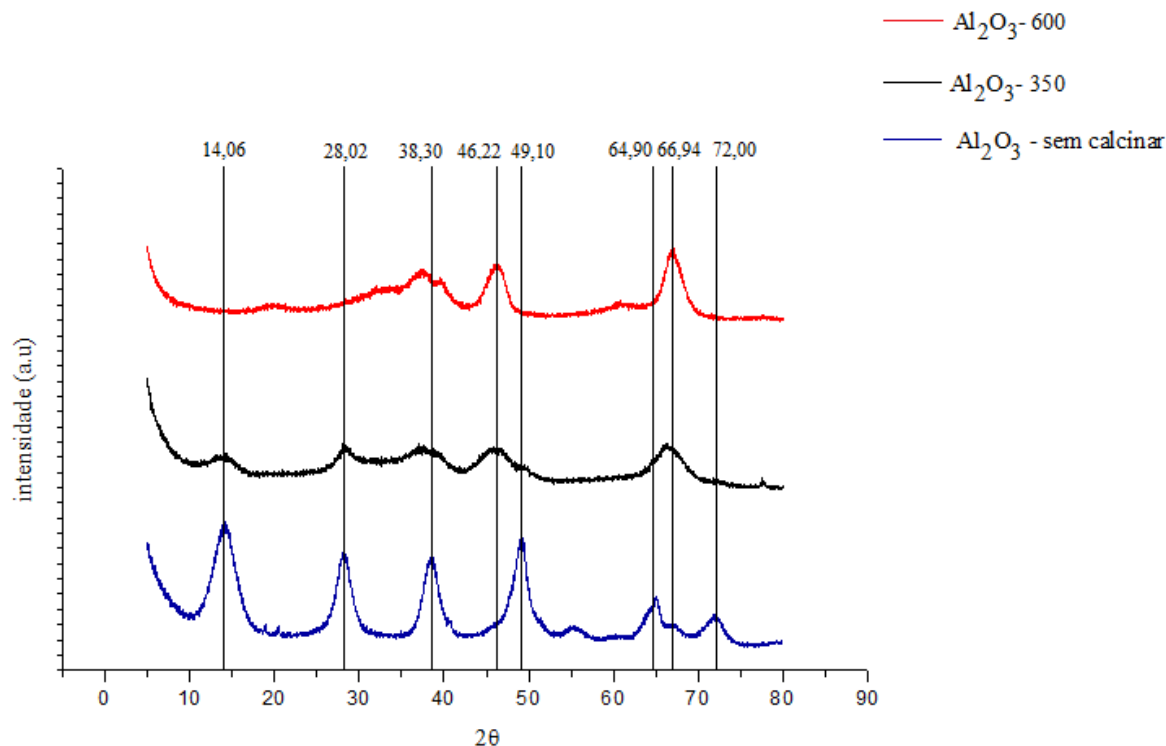


Figura 4.8: Difratoograma de raio-X dos catalisadores de alumina sem calcinar, Al_2O_3 -350 e Al_2O_3 -600.

Através da ficha cristalográfica da alumina (JCPDS 10-0425) foi possível a comparação e identificação das fases e das distâncias interplanares (Índice de Miller, indicados em parênteses, Figura 4.9) referentes aos picos principais. Nota-se a presença das fases γ - AlOOH e γ - Al_2O_3 no catalisador Al_2O_3 -350. O aumento da temperatura de calcinação levou ao desaparecimento de picos relativos à fase γ - AlOOH e ao surgimento e/ou aumento dos picos relativos a fase γ - Al_2O_3 . De acordo com JUN-CHENG *et al.* 2006, o aumento da intensidade dos picos indicam a melhoria da cristalinidade da estrutura γ - Al_2O_3 . Finalmente, os catalisadores Al_2O_3 -350 e Al_2O_3 -600 podem ser identificados como catalisadores de γ - Al_2O_3 .

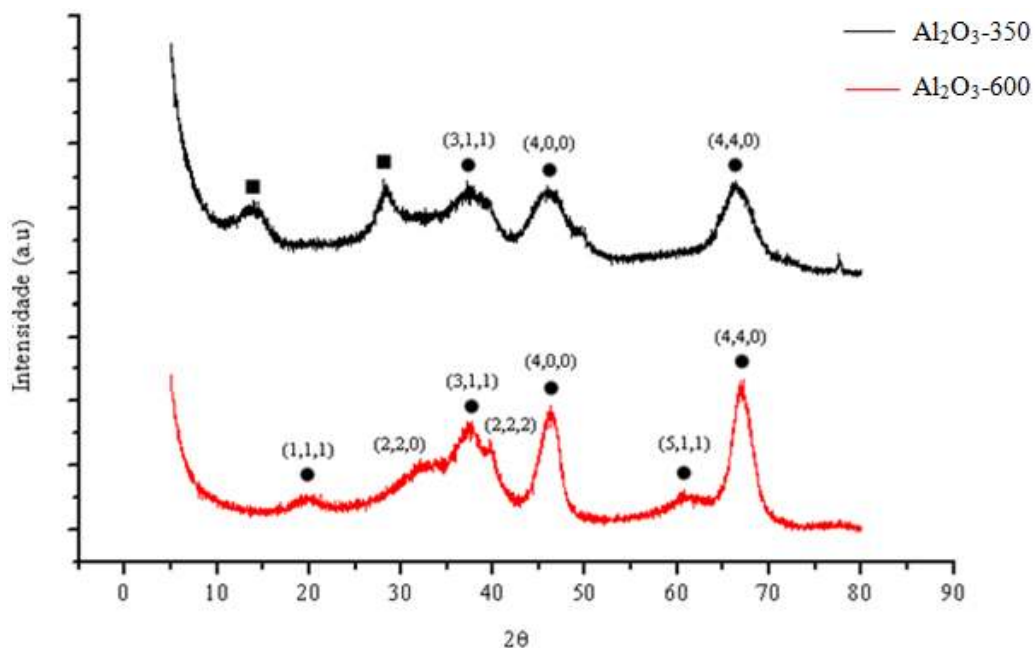


Figura 4.9: Difratoograma de raio-X dos catalisadores Al₂O₃-350 e Al₂O₃-600. ● γ -Al₂O₃ e ■ γ -AlOOH.

A Figura 4.10 apresenta os difratogramas dos catalisadores NbOPO₄ sem calcinar e NbOPO₄-350. Percebe-se que a calcinação desse catalisador não provocou mudanças significativas na cristalinidade desse material, uma vez que não se observa a formação de novos picos e nem mesmo diferenças significativas na intensidade dos picos referentes a este catalisador.

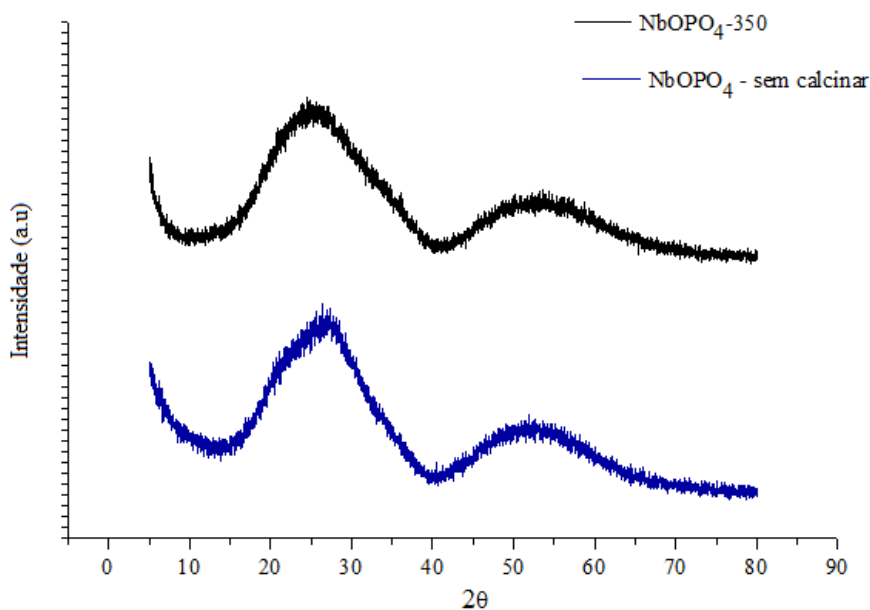


Figura 4.10: Difratoograma de raio-X do catalisadores, NbOPO₄ sem calcinar e NbOPO₄-350.

A Figura 4.11 mostra os difratogramas dos catalisadores, Nb₂O₅ sem calcinar e Nb₂O₅-400. Percebe-se que a calcinação desse catalisador provocou o aumento da intensidade do pico principal ($2\theta = 25,68^\circ$) e o surgimento de um ombro a $33,82^\circ$, aproximadamente. Não se observa o surgimento de outros picos.

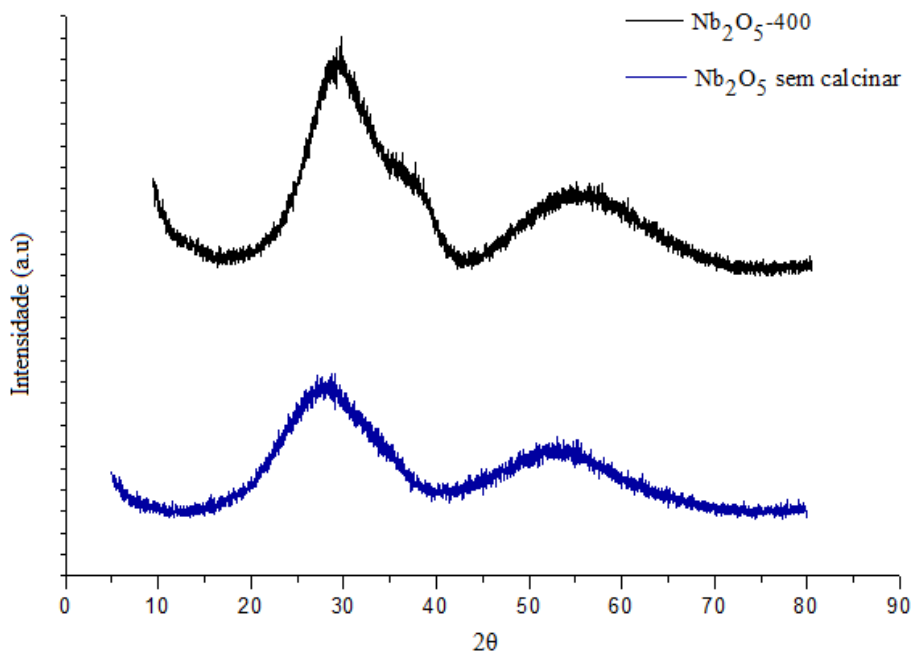


Figura 4.11: Difratograma de raio-X do catalisador Nb₂O₅ sem calcinar e Nb₂O₅-400.

Através da Figura 4.12 pode-se comparar os difratogramas de raio-X dos catalisadores, NbOPO₄-350 e Nb₂O₅-400. Primeiramente, nota-se em ambos catalisadores a presença de apenas dois e largos picos. Pode-se considerar que estes catalisadores possuem estruturas amorfas. CHAI *et al.* 2007 observou que os difratogramas de raio-X dos catalisadores Nb₂O₅ calcinados a 623 e 673 K e constatou que estes possuem estruturas amorfas. LA CRUZ *et al.* avaliaram catalisadores a base de NbOPO₄ na reação de alquilação do éter dimetílico. A partir do difratograma de raio-X do catalisador comercial NbOPO₄ calcinado a 773 K por 4 horas, notou-se a ausência de picos de grande intensidade, sendo considerado assim, um catalisador com estrutura amorfa.

A diferença principal entre estruturas amorfas e cristalinas é o arranjo atômico destas. Estruturas amorfas, também denominadas estruturas vítreas possuem arranjos atômicos aleatórios e sem simetria. São características de materiais sólidos, líquidos e gasosos alotrópicos (Disponível em: <http://www.fem.unicamp.br/~caram/7.%20ESTRUTURA%20AMORFA%20GRAD.pdf> Acessado em 23 de julho de 2011). Já as estruturas cristalinas

apresentam seus átomos distribuídos de maneira ordenada como se fossem células. (Disponível em: <http://www.dem.feis.unesp.br/maprotec/educ/mcm1/aula%5B3%5D.pdf> Acessado em 23 de julho de 2011).

Assim, como SUN *et al.* 2007, através dos difratogramas de raio-X dos catalisadores NbOPO₄-350 e Nb₂O₅-400 (Figura 4.12) nota-se a semelhança entre as estruturas dos catalisadores NbOPO₄-350 e Nb₂O₅-400, por apresentar picos sob mesmo ângulo de Bragg (2θ) e de intensidades próximas.

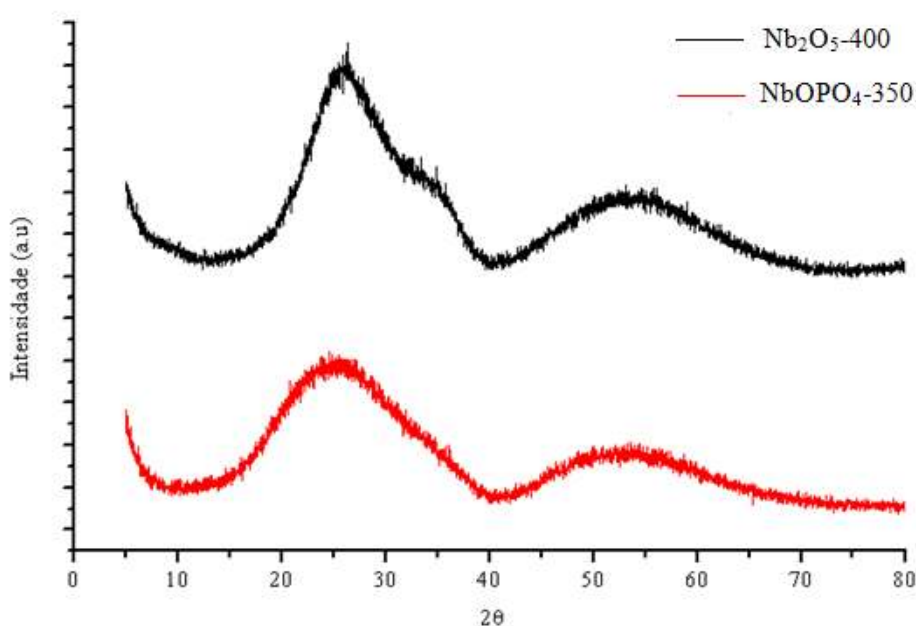


Figura 4.12: Difratoograma de raio-X dos catalisadores Nb₂O₅-400 e NbOPO₄-350.

A Figura 4.13 mostra os difratogramas de raio-X dos catalisadores ZeFAU sem calcinar e ZeFAU-500. Observa-se, diferentemente dos demais catalisadores, a presença de inúmeros picos de diferentes intensidades. A calcinação desse catalisador não propiciou a formação de novos picos, entretanto levou ao aumento da intensidade dos picos já observados, indicando a melhoria da cristalinidade desse material (JUN-CHENG *et al.* 2006).

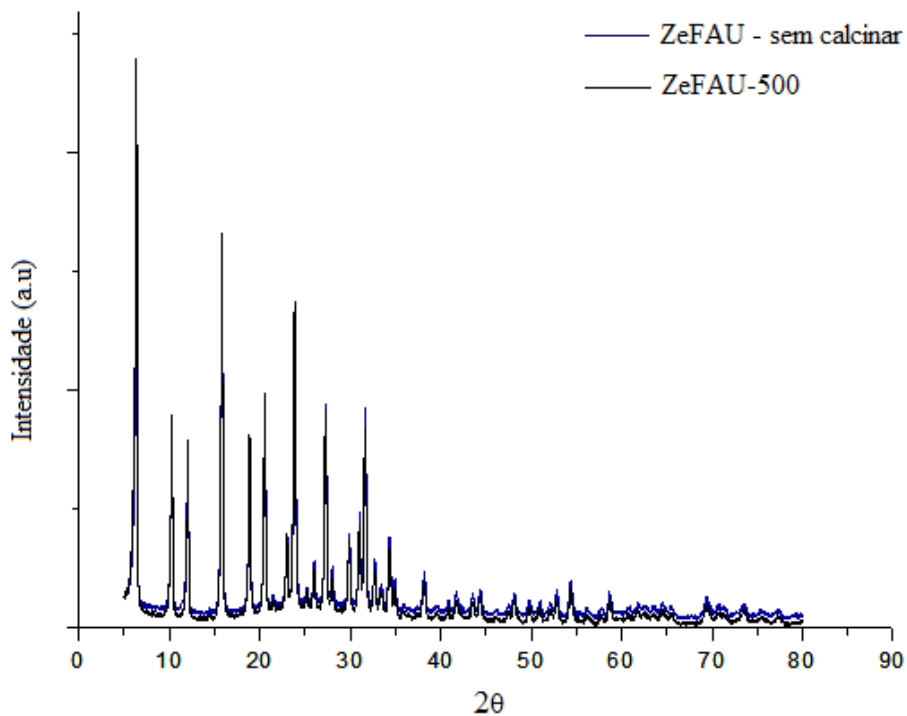


Figura 4.13: Difratoograma de raio-X do catalisador de zeólita sem calcinar e ZeFAU-500.

Através da ficha cristalográfica do catalisador ZeFAU foi possível a comparação e identificação das distâncias interplanares (Índice de Miller, indicado entre parênteses, Figura 4.14) A (Disponível em: http://izasc-mirror.la.asu.edu/fmi/xsl/IZA-SC/ftc_fw.xml?b=Atlas_main&lay=fw&-max=25&STC=FAU&-find). Como esperado, o catalisador ZeFAU-500 apresentou picos e índices de Miller característicos da zeólita faujasita.

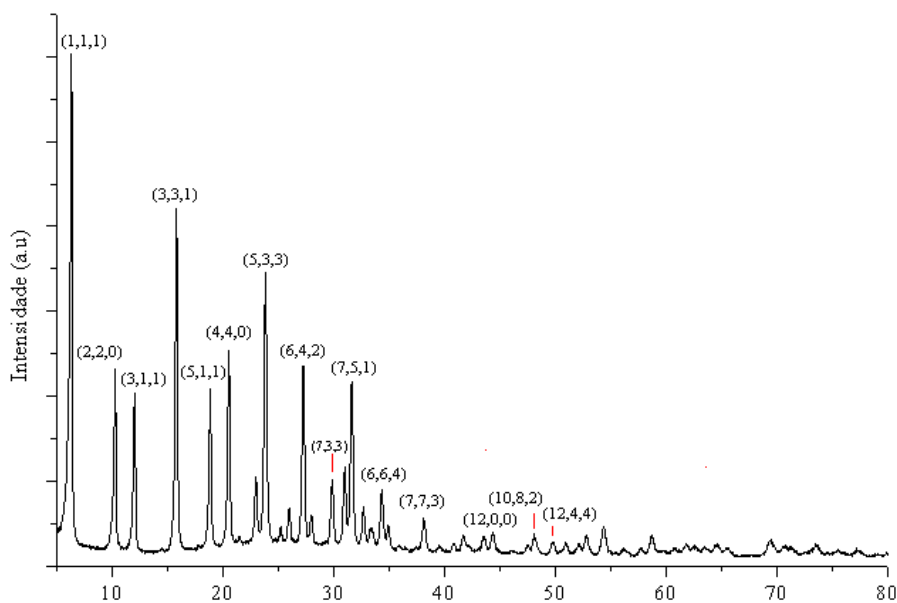


Figura 4.14: Difratoograma de raio-X do catalisador ZeFAU-500.

Através da Equação de *Scherrer* (SCHERRER *et al.* 1918) foram determinados o tamanhos dos cristalitos dos catalisadores estudados. O cristalito é um parâmetro próprio da difração de raios-X. Define-se cristalito, como sendo a região do cristal coerente e sem defeitos (SAAVEDRA *apud* CARDOSO, JORDÃO, 2001). Os ângulos de Bragg (em graus) referentes aos picos que foram utilizados para obtenção dos tamanhos dos cristalitos são expressos na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Tamanho médio dos cristalitos dos catalisadores.

Catalisador	2θ (plano)	Tamanho do cristalito (nm)
Al ₂ O ₃ -350	66,393 (4,4,0)	2,164
Al ₂ O ₃ -600	66,977 (4,4,0)	3,509
NbOPO ₄ -350	-	-
Nb ₂ O ₅ -400	-	-
ZeFAU-500	6,325 (1,1,1)	39,860

Para os catalisadores Al₂O₃-350 e Al₂O₃-600, observa-se que o aumento da temperatura de calcinação favoreceu o aumento do tamanho do cristalito. O catalisador ZeFAU-500 apresentou tamanho de cristalito significativamente maior que os demais catalisadores. E para os catalisadores a base de nióbio, os tamanhos dos cristalitos não foram determinados, uma vez que não faz sentido a obtenção desse parâmetro para materiais que apresentam estrutura amorfa.

4.2.3 Dessorção a temperatura programada de isopropilamina (TPD-IPA)

As Figuras 4.15 a 4.19 mostram os perfis de TPD-IPA dos catalisadores Al₂O₃-350, Al₂O₃-600, NbOPO₄-350, Nb₂O₅-400 e ZeFAU-500. O sinal referente à massa 44 representa a quantidade de um fragmento da molécula de isopropilamina dessorvida do catalisador e está relacionado à presença de sítios ácidos de Lewis no catalisador. Os sinais referentes às massas 15 e 41 representam as quantidades de amônia e propeno dessorvidas do catalisador, respectivamente e estão relacionados com a presença de sítios ácidos de Bronsted no catalisador.

A Figura 4.15 mostra o perfil de TPD-IPA do catalisador Al₂O₃-350. Nota-se a presença de um pico principal assimétrico, com dessorção máxima de IPA (m/e = 44) em torno de 149°C e o aparecimento de ombros a 104 e 207°C. Tem-se ainda, o aparecimento de

um outro pico relativo ao mesmo sinal sob temperatura mais elevada de 455°C, associado a sítios ácidos fortes de Lewis. Paralelamente, observa-se o aparecimento de picos de dessorção relativos aos sinais $m/e = 15$ e $m/e = 41$ sob temperatura de 385°C. Estes picos indicam a presença de sítios ácidos de Bronsted nesse catalisador.

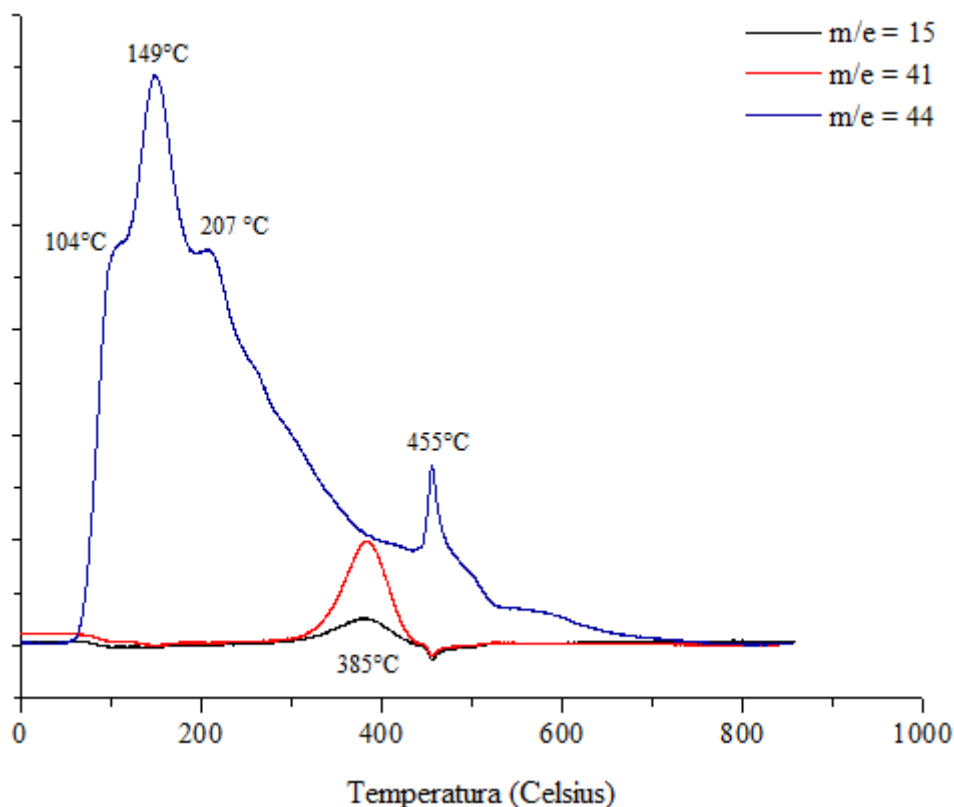


Figura 4.15: TPD-IPA do catalisador Al_2O_3 -350.

A Figura 4.16 mostra o perfil de TPD-IPA do catalisador Al_2O_3 -600. Observa-se a presença de dois picos principais a 93 e 145°C, relativos ao sinal, $m/e = 44$ e a presença de sítios ácidos de Lewis com diferentes forças nesse catalisador. Em relação aos sinais $m/e = 15$ e $m/e = 41$, têm-se a formação de picos a 397°C relativos à presença de sítios ácidos de Bronsted no catalisador Al_2O_3 -600.

Comparado ao catalisador Al_2O_3 -350 (Figura 4.15), acredita-se que o aumento da temperatura de calcinação impulsionou o aumento das intensidades dos picos a 104 e 149°C, levando a formação dos acentuados picos referentes às temperaturas de 93 e 145°C, presentes no catalisador Al_2O_3 -600. Verifica-se ainda o deslocamento dos picos relativos aos sinais $m/e = 15$ e $m/e = 41$ de 385 para 397°C, associados à formação de sítios ácidos de Bronsted mais fortes.

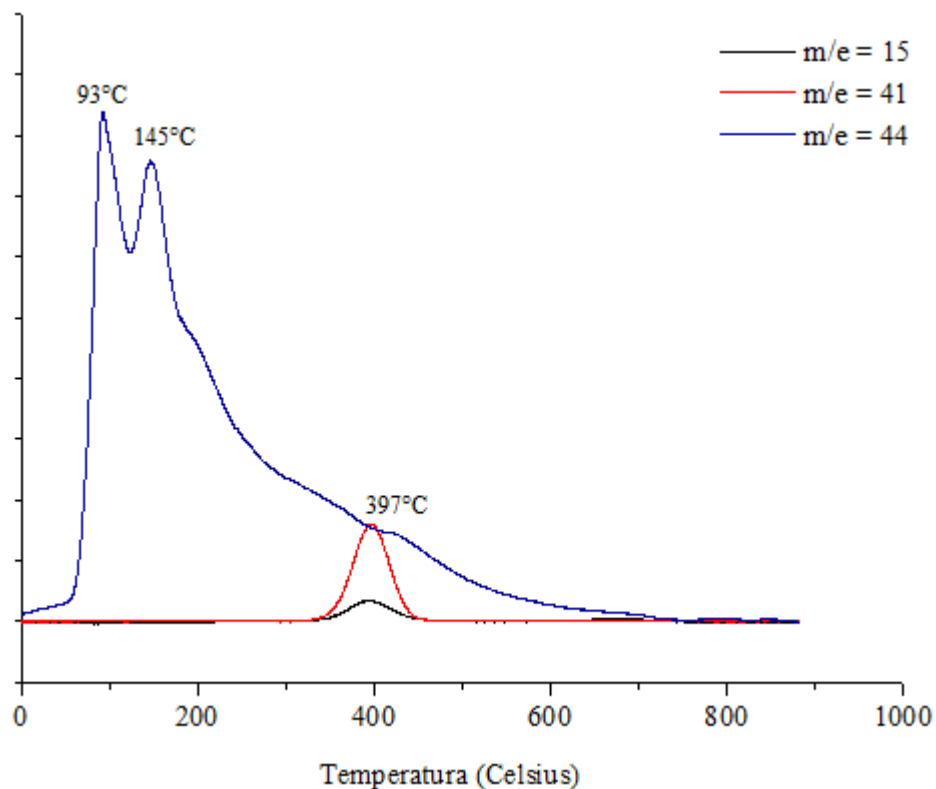


Figura 4.16: TPD-IPA do catalisador Al₂O₃-600.

A Figura 4.17 mostra o perfil de TPD-IPA do catalisador NbOPO₄-350. Diferentemente dos perfis apresentados, o perfil de dessorção de IPA, relativo ao sinal, m/e = 44) não possui um pico principal e sim diferentes picos sob temperaturas de 176, 240, 327 e 408°C, relativos à presença de sítios ácidos de Lewis de diferentes forças nesse catalisador. Paralelamente, observa-se o aparecimento de picos de dessorção relativos aos sinais m/e = 15 e m/e = 41 sob temperatura de 397°C associados à presença de sítios ácidos de Bronsted no catalisador NbOPO₄-350.

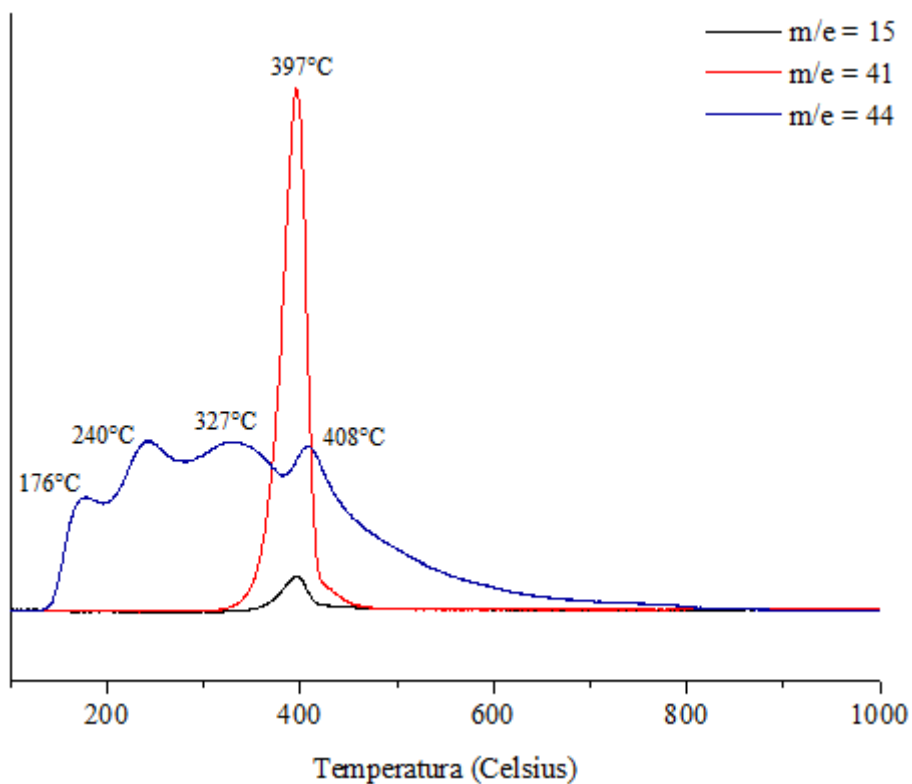


Figura 4.17: TPD-IPA do catalisador NbOPO₄-350.

A Figura 4.18 mostra o perfil de TPD-IPA do catalisador Nb₂O₅-400. Assim como o catalisador NbOPO₄-350, o perfil de dessorção de IPA, relativo ao sinal, m/e = 44, apresenta diferentes picos sob temperaturas de 115, 163, 220, 269°C, associados a presença de sítios ácidos de Lewis de diferentes forças nesse catalisador. Paralelamente, observa-se o aparecimento de picos de dessorção relativos aos sinais m/e = 15 e m/e = 41 sob temperatura de 381°C, associados à presença de sítios ácidos de Bronsted no catalisador Nb₂O₅-400.

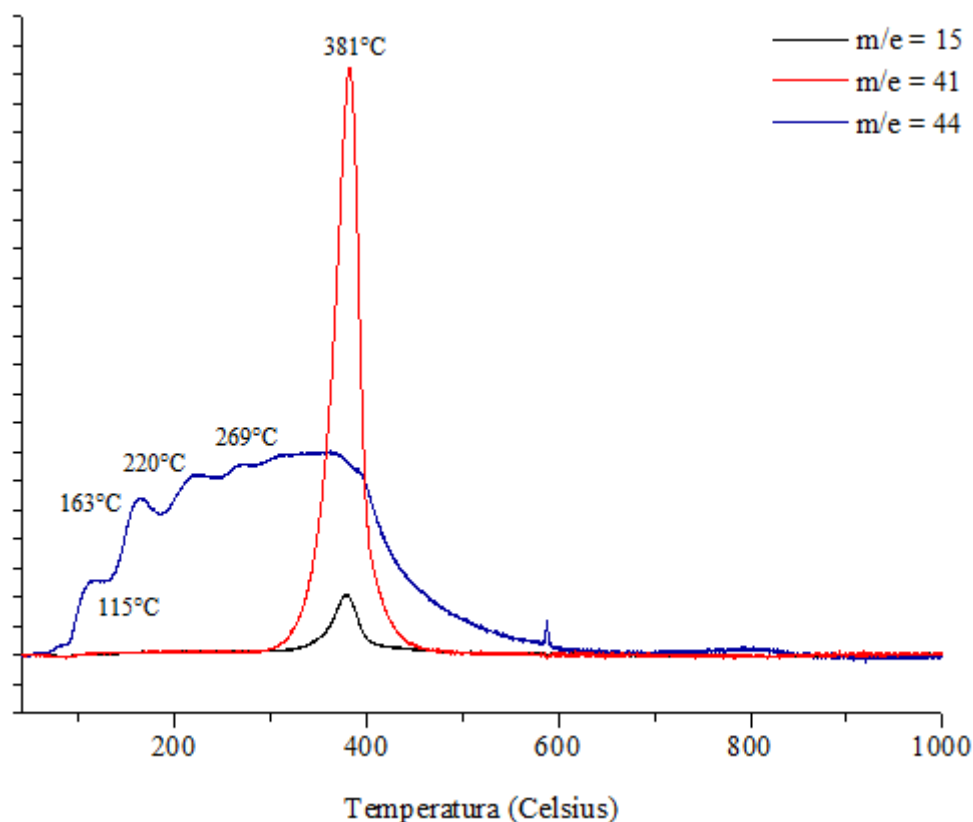


Figura 4.18: TPD-IPA do catalisador Nb₂O₅-400.

A Figura 4.19 mostra o perfil de TPD-IPA do catalisador ZeFAU-500. O perfil de dessorção de IPA, relativo ao sinal, $m/e = 44$, indica a presença de diferentes picos sob temperaturas de 107, 155, 209, 257, 290°C associados à presença de sítios ácidos de Lewis de diferentes forças nesse catalisador. Os picos de dessorção relativos aos sinais $m/e = 15$ e $m/e = 41$ são observados sob temperatura de 370°C e indicam a presença de sítios ácidos de Bronsted nesse catalisador.

Na Tabela 4.6 estão expostas as quantidades, em milimols de sítios ácidos de Lewis e sítios ácidos de Bronsted por grama de catalisador, presentes nos catalisadores estudados. Primeiramente, observa-se que todos os catalisadores apresentaram maiores quantidades de sítios ácidos de Lewis que de Bronsted. O catalisador que apresentou maiores quantidades de sítios ácidos de Lewis e Bronsted e conseqüentemente, maior acidez total foi o catalisador ZeFAU-500. Entre os catalisadores de alumina, Al₂O₃-350 e Al₂O₃-600, nota-se que o aumento da temperatura de calcinação levou a formação de maiores quantidades de sítios ácidos tanto de Lewis como de Bronsted. A densidade de sítios ácidos dos catalisadores

decreceu de acordo com a ordem: $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-400} > \text{NbOPO}_4 \sim \text{ZeFAU-500} > \text{Al}_2\text{O}_3\text{-600} > \text{Al}_2\text{O}_3\text{-350}$.

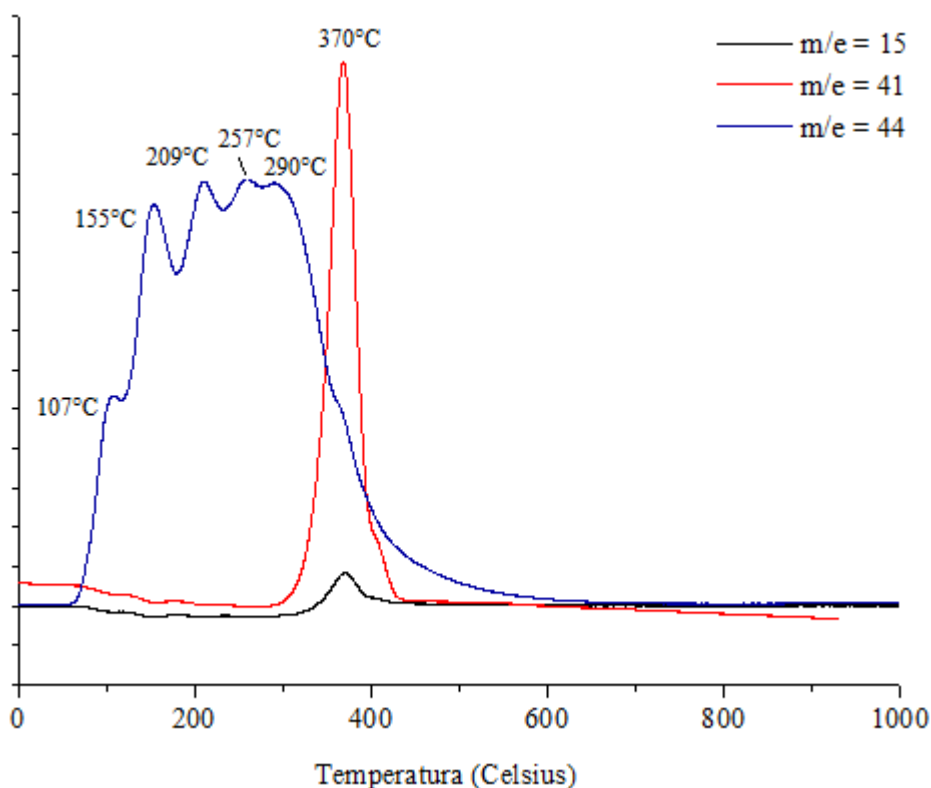


Figura 4.19: TPD-isopropilamina do catalisador ZeFAU-500.

Tabela 4.6: Quantidades de sítios ácidos de Lewis e Bronsted e acidez total (milimols de sítios ácidos/grama de catalisador) para os catalisadores, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-350}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-600}$, $\text{NbOPO}_4\text{-350}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-400}$ e ZeFAU-500.

Catalisador	¹ Sítios de Lewis	² Sítios de Bronsted	³ Acidez Total	⁴ Densidade de sítios ácidos
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-350}$	1,35	0,08	1,43	0,004
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-600}$	2,85	0,20	3,05	0,012
$\text{NbOPO}_4\text{-350}$	1,33	0,38	1,71	0,016
$\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-400}$	1,04	0,50	1,54	0,025
ZeFAU-500	7,09	1,41	8,50	0,016

¹milimols de sítios de Lewis/grama de catalisador

²milimols de sítios de Bronsted/grama de catalisador

³milimols de sítios de ácidos/grama de catalisador

⁴milimols de sítios de ácidos/m²

Em relação à temperatura em que os picos relativos aos sinais $m/e = 15$ e $m/e = 41$ foram formados e a presença dos sítios ácidos de Bronsted nos catalisadores, tem-se que à

força ácida destes decresceram de acordo com a ordem: $\text{NbOPO}_4 \sim \text{Al}_2\text{O}_3\text{-600} > \text{Al}_2\text{O}_3\text{-350} > \text{Nb}_2\text{O}_5\text{-400} > \text{ZeFAU-500}$.

4.3 Testes Catalíticos

4.3.1 Conversão de glicerol em função do período e da temperatura reacional

As performances dos catalisadores comerciais $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-350}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-600}$, $\text{NbOPO}_4\text{-350}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-400}$ e ZeFAU-500 foram avaliadas em condições pré-estabelecidas com o intuito de conhecer o comportamento do sistema reacional de desidratação do glicerol sob pressão ambiente frente as mudanças de temperatura. As Figuras 4.20 a 4.24 mostram o comportamento da conversão do glicerol em função do período e da temperatura reacional para os catalisadores empregados. Com o intuito de obtenção da isoconversão entre os testes catalíticos, estes foram realizados sob diferentes velocidades espaciais (*WHSV*).

Primeiramente, através das Figuras 4.20-4.24, nota-se que o período reacional de 12 horas foi suficiente para que o estado estacionário assegurado tenha sido atingido para todos catalisadores e temperaturas reacionais estudadas. A Figura 4.20 mostra os perfis de conversão de glicerol do catalisador $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-350}$, em função do período reacional e temperaturas reacionais de 573, 598 e 623 K. Quando a reação foi conduzida a 623 K, esse catalisador mostrou-se estável durante todo período reacional e praticamente não houve desativação catalítica. Já para as reações conduzidas a 598 e 573 K, observa-se uma pequena desativação desse catalisador e o estado estacionário é atingido após as primeiras 4 horas reacionais.

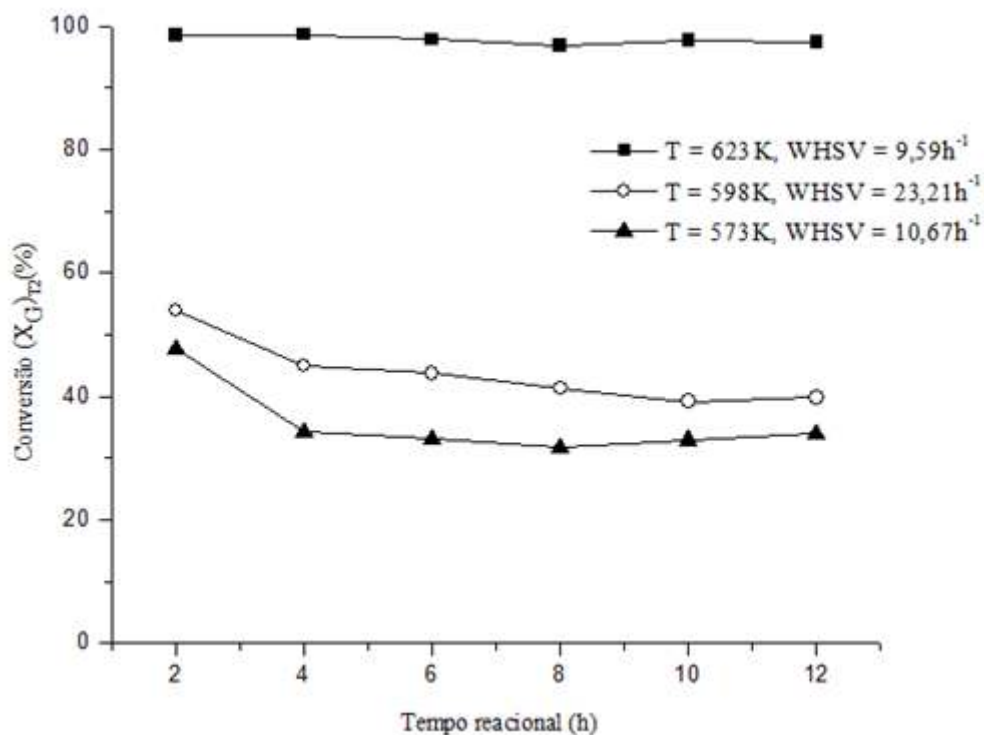


Figura 4.20: Conversão do glicerol para o catalisador Al_2O_3 -350 durante avaliação do efeito da temperatura de reação.

A Figura 4.21 mostra os perfis de conversão de glicerol do catalisador Al_2O_3 -600, em função do período reacional e temperaturas reacionais de 573, 598 e 623 K. Assim, como no catalisador Al_2O_3 -350 (Figura 4.20), quando a reação foi conduzida a 623 K, o catalisador Al_2O_3 -60 mostrou-se estável e praticamente não houve desativação catalítica. Os perfis de conversão de glicerol desse catalisador sob temperaturas de 598 e 573 K mostram que o estado estacionário foi atingido após 6 horas reacionais. Pode-se perceber ainda que para a reação conduzida a 598 K, a desativação do catalisador e conseqüentemente o decréscimo da conversão de glicerol é mais pronunciado que para a reação conduzida a 573K.

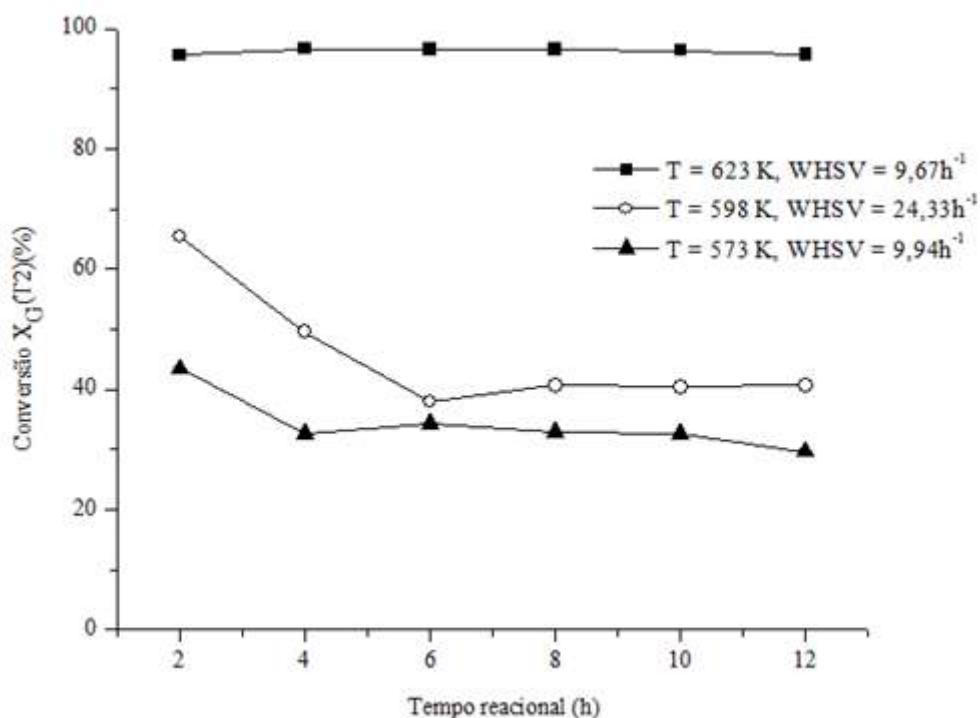


Figura 4.21: Conversão do glicerol para o catalisador Al₂O₃-600 durante avaliação do efeito da temperatura de reação.

A reação de desidratação do glicerol sob catalisador NbOPO₄-350 foi realizada primeiramente a 623 K. No entanto, ao longo de 16 horas reacionais, observou-se uma contínua queda nos valores de conversão de glicerol, indicando a desativação desse catalisador. Como a temperatura de calcinação do catalisador NbOPO₄-350 é a mesma que a temperatura reacional, suspeitou-se que mudanças na estrutura desse catalisador poderiam estar ocorrendo e estas seriam responsáveis por sua desativação. Nesse sentido, um novo teste catalítico sob mesma temperatura reacional de 623 K foi realizado, porém com catalisador NbOPO₄-375, calcinado sob temperatura superior a temperatura reacional. Entretanto, para este catalisador, observou-se também uma contínua queda na conversão de glicerol em função do período reacional, demonstrando assim, a sensibilidade dos catalisadores de NbOPO₄ a elevadas temperaturas reacionais. Os perfis de conversão de glicerol dos catalisadores NbOPO₄-350 e NbOPO₄-375 são expressos através da Figura 4.22.

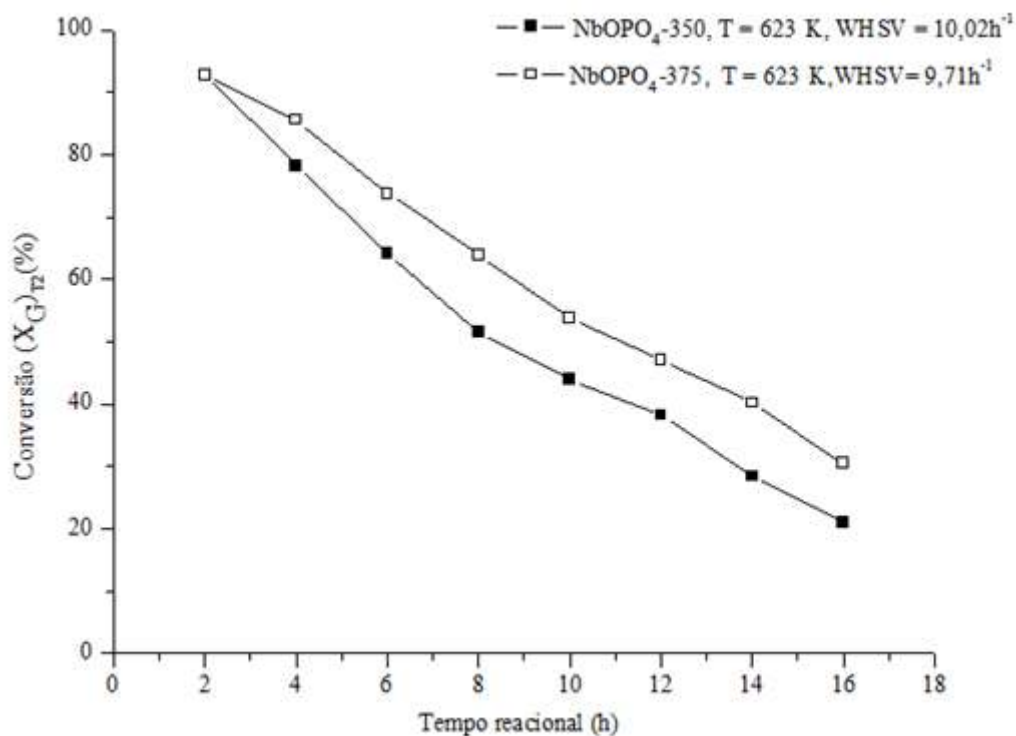


Figura 4.22: Conversão do glicerol para o catalisador NbOPO₄-350 e NbOPO₄-375 durante avaliação do efeito da temperatura de reação.

A partir desses resultados, conclui-se que a desativação do catalisador NbOPO₄-350 nada tem ver com a temperatura a qual o mesmo foi calcinado, uma vez que o mesmo comportamento foi observado para o mesmo catalisador calcinado a temperatura superior a temperatura reacional (NbOPO₄-375). Com o intuito de obtenção dos parâmetros cinéticos das reações estudadas, convencionou-se realizar a reação de desidratação do glicerol sob catalisador NbOPO₄-350 e temperaturas reacionais de 548, 573 e 598 K (Figura 4.23). Observa-se que para todas as temperaturas estudadas, o estado estacionário foi obtido após 6 horas reacionais.

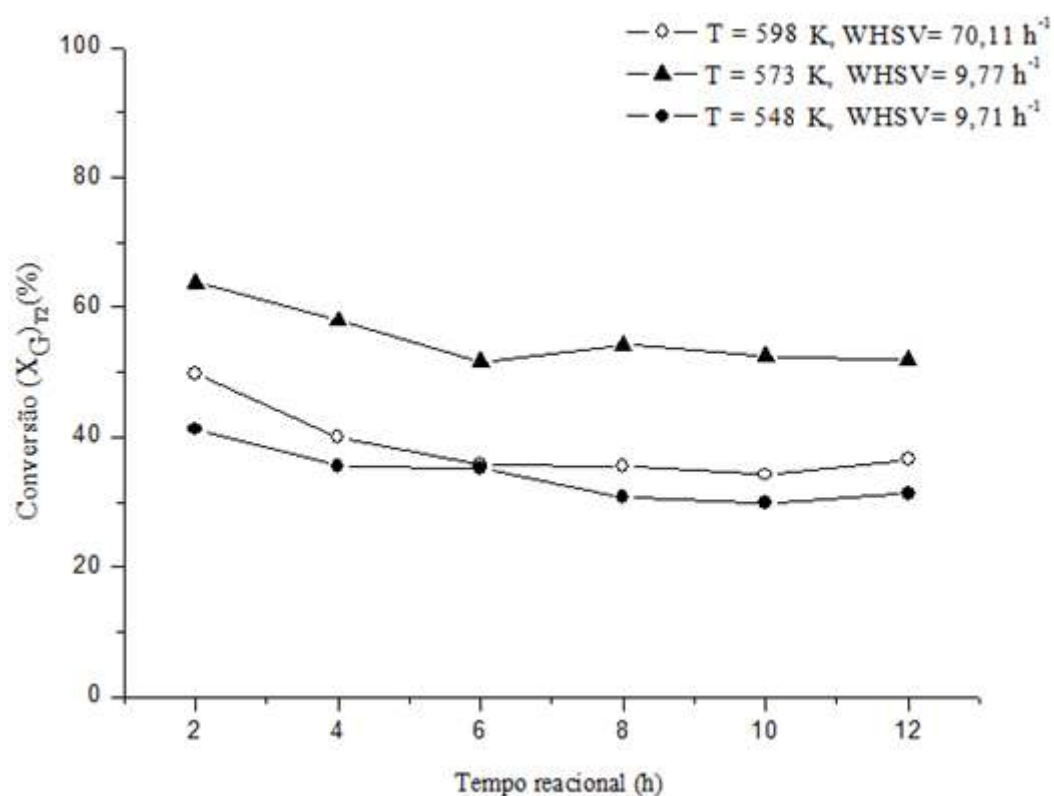


Figura 4.23: Conversão do glicerol para o catalisador NbOPO₄-350 durante avaliação do efeito da temperatura de reação.

A Figura 4.24 mostra os perfis de conversão de glicerol do catalisador Nb₂O₅-400 em função do período reacional e das temperaturas reacionais de 573, 598 e 623 K. A partir dos perfis de conversão de glicerol desse catalisador, observa-se que para todas as temperaturas, o estado estacionário foi obtido após 6 horas reacionais.

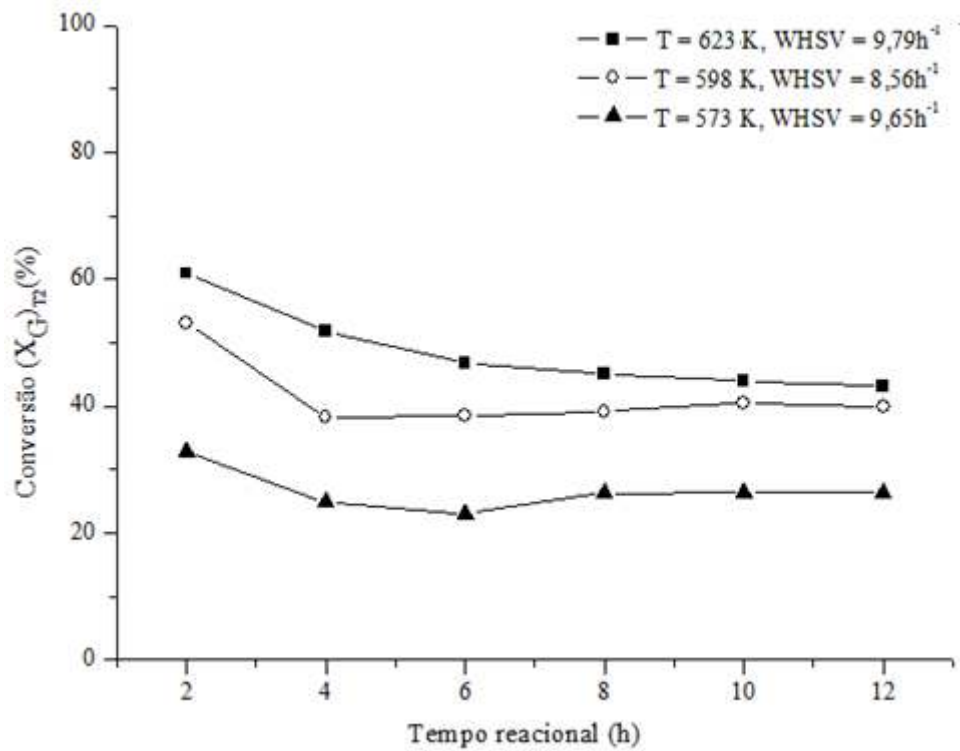


Figura 4.24: Conversão do glicerol para o catalisador Nb₂O₅-400 durante avaliação do efeito da temperatura de reação.

A Figura 4.25 mostra os perfis de conversão de glicerol do catalisador ZeFAU-500 em função do período reacional e das temperaturas reacionais de 573, 598 e 623 K. A partir dos perfis de conversão de glicerol desse catalisador, observa-se que para todas as temperaturas reacionais, o estado estacionário foi obtido após 4 horas reacionais.

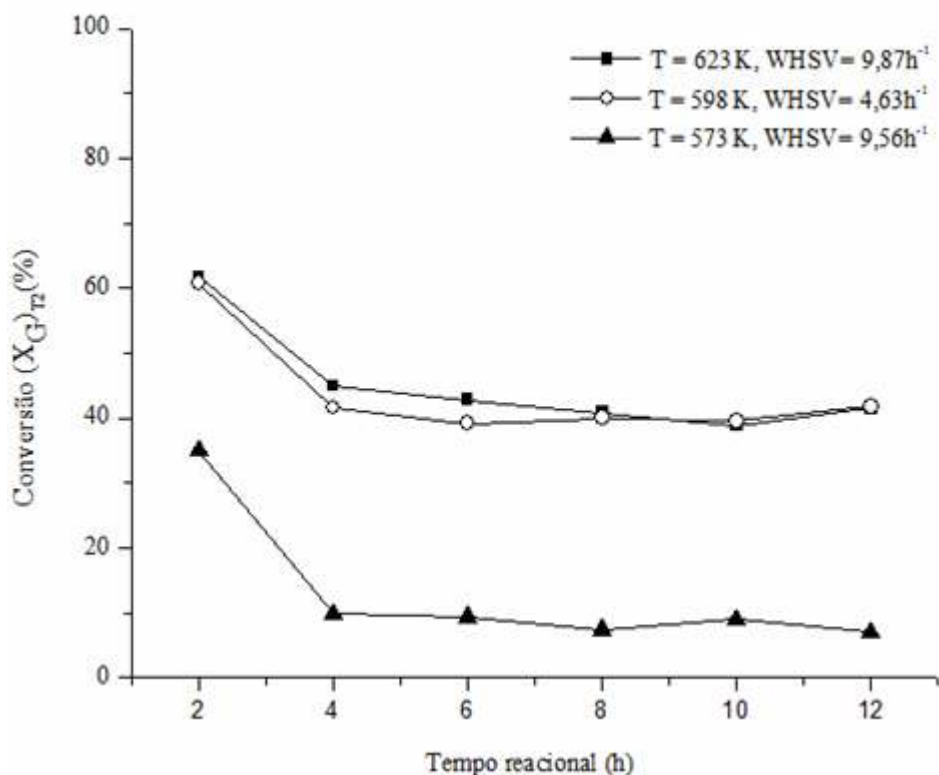


Figura 4.25: Conversão do glicerol para o catalisador ZeFAU-500 durante avaliação do efeito da temperatura de reação.

Na Tabela 4.7 são apresentados os valores de conversão de glicerol em função da temperatura reacional. São apresentados os valores de conversão de glicerol, $(X_G)_{FG}$, $(X_G)_{FC}$, $(X_G)_{T1}$ e $(X_G)_{T2}$. Nota-se, primeiramente, que $(X_G)_{FG}$ assume valor igual a zero para todos testes catalíticos. Em outras palavras, não foi identificada a formação de qualquer composto na fase gasosa.

Através dos valores de $(X_G)_{T1}$ e $(X_G)_{T2}$, observa-se a discrepância existente entre estes para a maioria dos testes catalíticos realizados. A razão dessas pronunciadas diferenças pode ser atribuída ao fato de não ter sido possível a identificação de todos os produtos obtidos e/ou a formação de compostos que permanecem adsorvidos ou depositados sobre os catalisadores (TOLEDO; SOARES 2010). Apenas para as reações sob os catalisadores Al_2O_3 -350, Al_2O_3 -600 e ZeFAU-500, ambos sob temperatura reacional de 573 K, tem-se valores próximos entre as duas conversões.

Tabela 4.7: Resumo dos resultados dos testes catalíticos para os catalisadores comerciais.

Catalisador	Temperatura reacional (K)	Pressão (bar)	WHSV (h ⁻¹)	(X _G) _{FG} (%)	(X _G) _{FC} (%)	(X _G) _{T1} (%)	(X _G) _{T2} (%)
Al ₂ O ₃ -350	623	1	9,59	0,00	61	61	97
	598	1	23,21	0,00	19	19	40
	573	1	10,67	0,00	37	37	35
Al ₂ O ₃ -600	623	1	9,67	0,00	88	88	96
	598	1	24,33	0,00	42	42	50
	573	1	9,94	0,00	31	31	31
NbOPO ₄ -350	598	1	70,11	0,00	20	20	34
	573	1	9,77	0,00	24	24	52
	548	1	9,71	0,00	8	8	30
Nb ₂ O ₅ -400	623	1	9,79	0,00	26	26	44
	598	1	8,56	0,00	26	26	39
	573	1	9,65	0,00	7	7	25
ZeFAU-500	623	1	9,87	0,00	18	18	41
	598	1	4,63	0,00	23	23	49
	573	1	9,56	0,00	10	10	8

4.3.2 Oxidação a Temperatura Programada (TPO)

A fim de se obter maiores conhecimentos a cerca da estabilidade dos catalisadores empregados, testes de TPO foram realizados, após o período reacional. A partir desses testes, foi possível a determinação das seletividades de carbono obtidas durante o período reacional de 12 horas sob diferentes temperaturas reacionais. O sinal referente à massa 44 (m/e = 44) representa a quantidade de dióxido de carbono formada que por dedução refere-se à quantidade de carbono formada sobre os catalisadores.

As Figuras 4.26 a 4.30 mostram os perfis de TPO obtidos para os catalisadores Al₂O₃-350, Al₂O₃-600, NbOPO₄-350, Nb₂O₅-400 e ZeFAU-500 em função da temperatura reacional.

A Figura 4.26 mostra o perfil de TPO do catalisador $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-350}$ em função da temperatura reacional. Observa-se que o aumento da temperatura reacional levou ao aumento da intensidade dos picos e ao surgimento de picos sob temperaturas mais elevadas. A presença de diferentes picos no perfil de TPO está associada à formação de diferentes tipos de coque sobre o catalisador (BAYRAKTAR, KUGLER 2002).

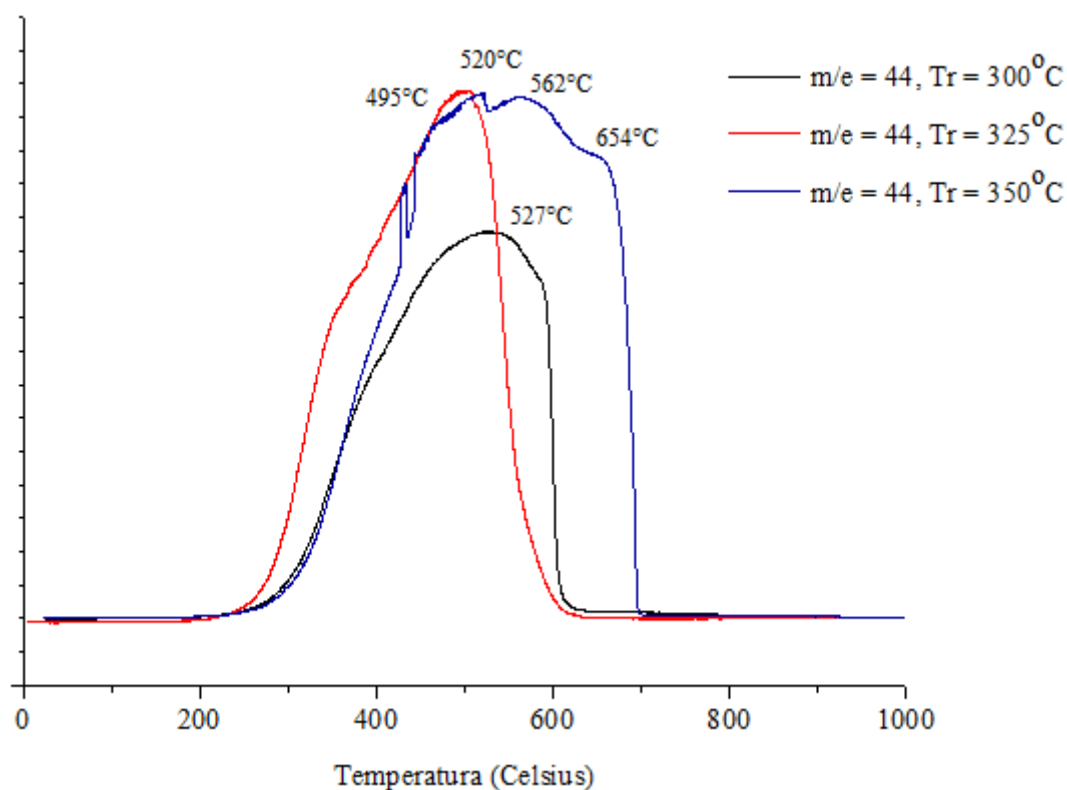


Figura 4.26: Perfil de TPO do catalisador $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-350}$ sob diferentes temperaturas reacionais.

A Figura 4.27 mostra o perfil de TPO do catalisador $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-600}$ em função da temperatura reacional. Assim, como o catalisador $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-350}$, verifica-se o aumento da intensidade dos picos e o surgimento de novos picos sob diferentes temperaturas, com o aumento da temperatura reacional.

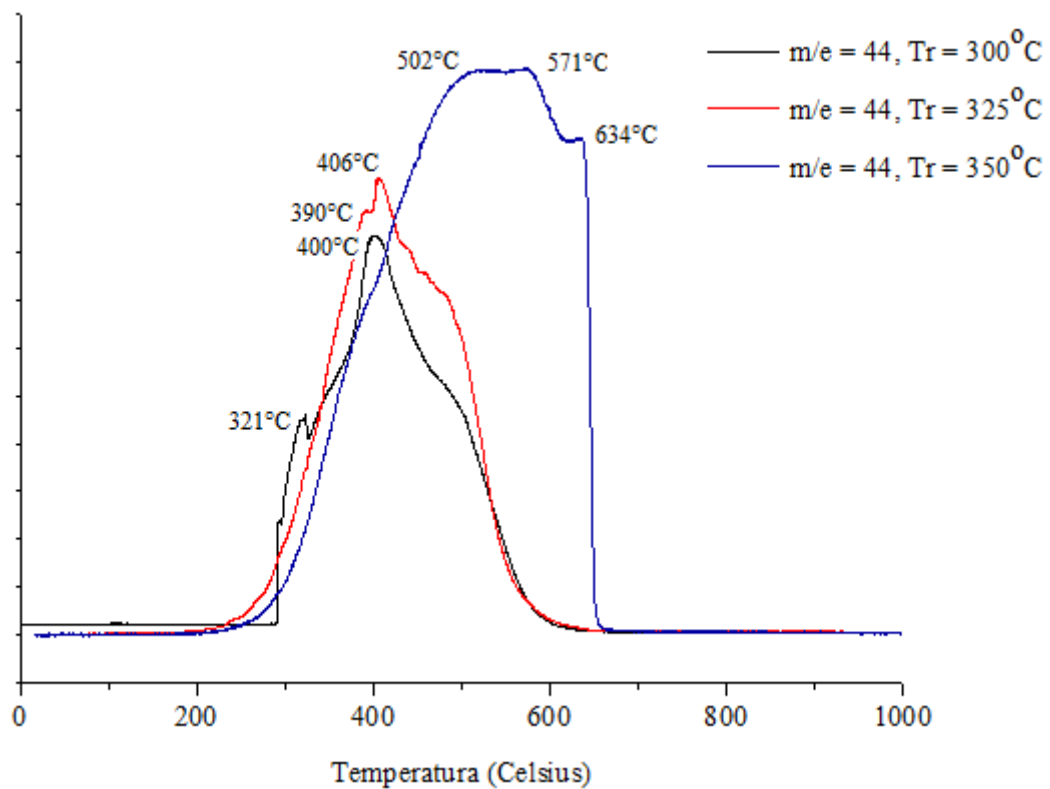


Figura 4.27: Perfil de TPO do catalisador $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-600}$ sob diferentes temperaturas reacionais.

A Figura 4.28 mostra os perfis de TPO do catalisador $\text{NbOPO}_4\text{-350}$ em função da temperatura reacional. Verifica-se, assim como nos catalisadores de alumina (Figuras 4.26-27), o aumento da intensidade dos picos e o surgimento de novos picos sob diferentes temperaturas, com o aumento da temperatura reacional.

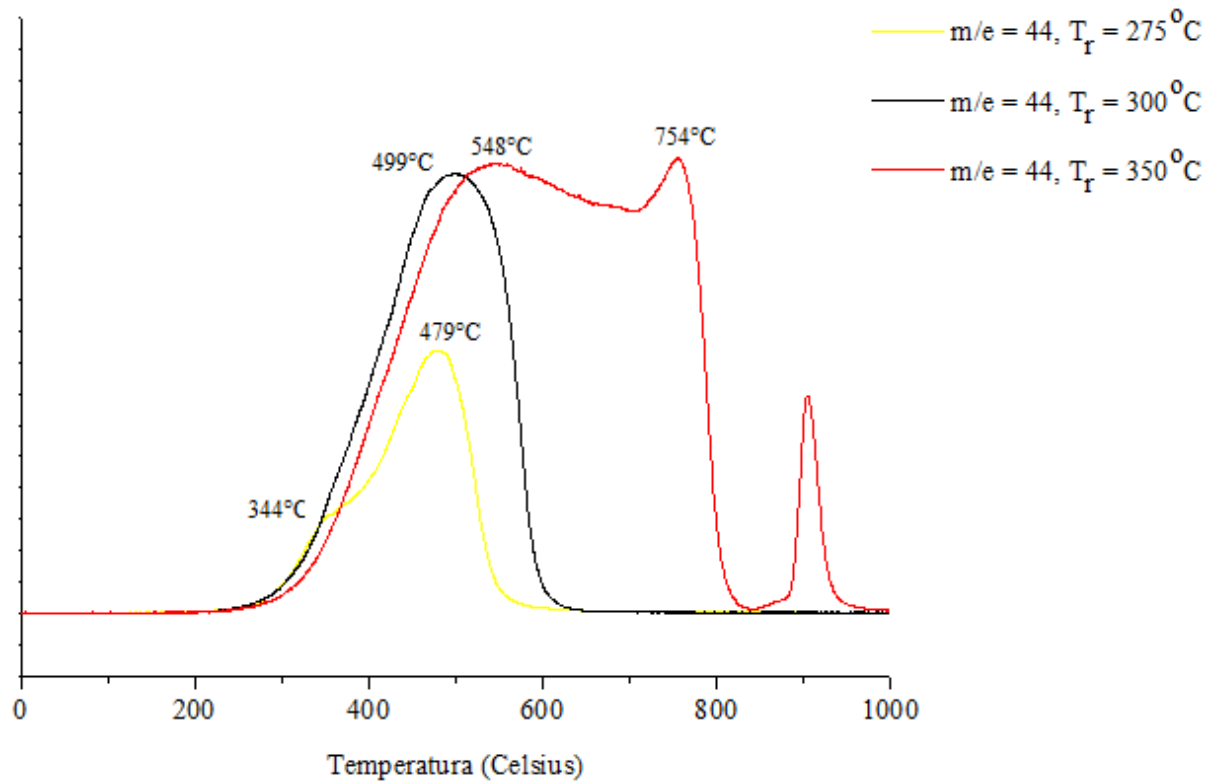


Figura 4.28: Perfil de TPO do catalisador $\text{NbOPO}_4\text{-350}$ sob diferentes temperaturas reacionais.

A Figura 4.29 mostra os perfis de TPO dos catalisadores $\text{NbOPO}_4\text{-350}$ e $\text{NbOPO}_4\text{-375}$ sob temperatura reacional de 350°C . Observa-se que os catalisadores apresentaram picos principais em temperaturas próximas, o que pode estar associado à formação de espécies de carbono semelhantes nesses catalisadores.

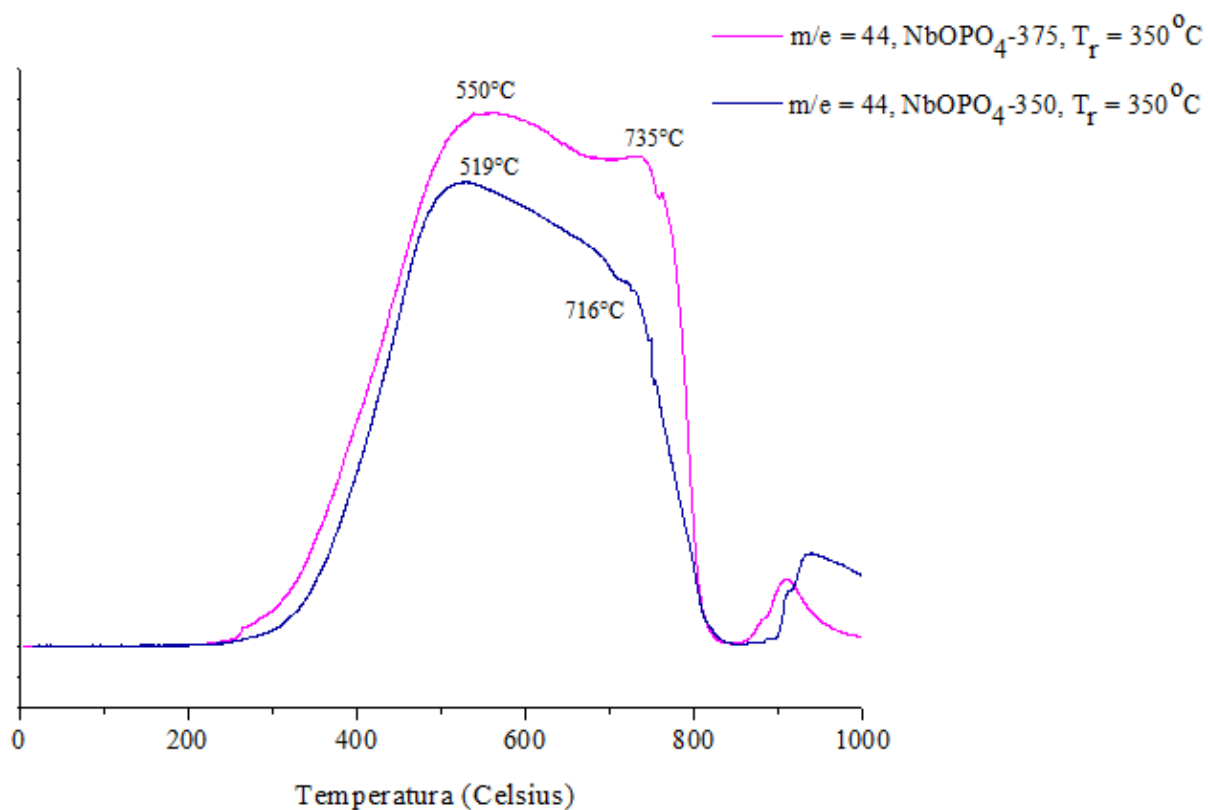


Figura 4.29: Perfil de TPO do catalisador NbOPO₄-350 sob diferentes temperaturas reacionais.

A Figura 4.30 mostra o perfil de TPO do catalisador Nb₂O₅-400 em função da temperatura reacional. Assim como o catalisador NbOPO₄-350, observou-se o aumento da intensidade dos picos e o surgimento de novos picos sob diferentes temperaturas, com o aumento da temperatura reacional.

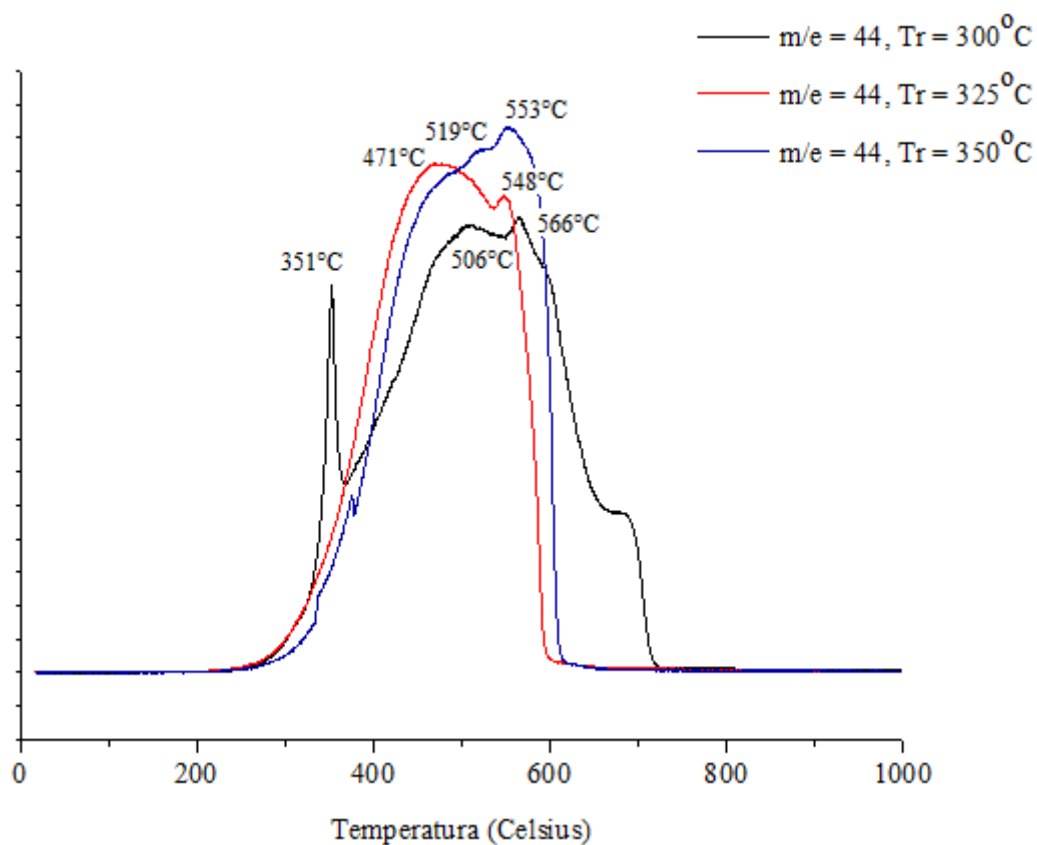


Figura 4.30: Perfil de TPO do catalisador Nb₂O₅-400 sob diferentes temperaturas reacionais.

A Figura 4.31 mostra os perfis de TPO do catalisador ZeFAU-500 em função da temperatura reacional. Verifica-se, assim como nos demais catalisadores, o aumento da intensidade dos picos e o surgimento de novos picos sob diferentes temperaturas, com o aumento da temperatura reacional.

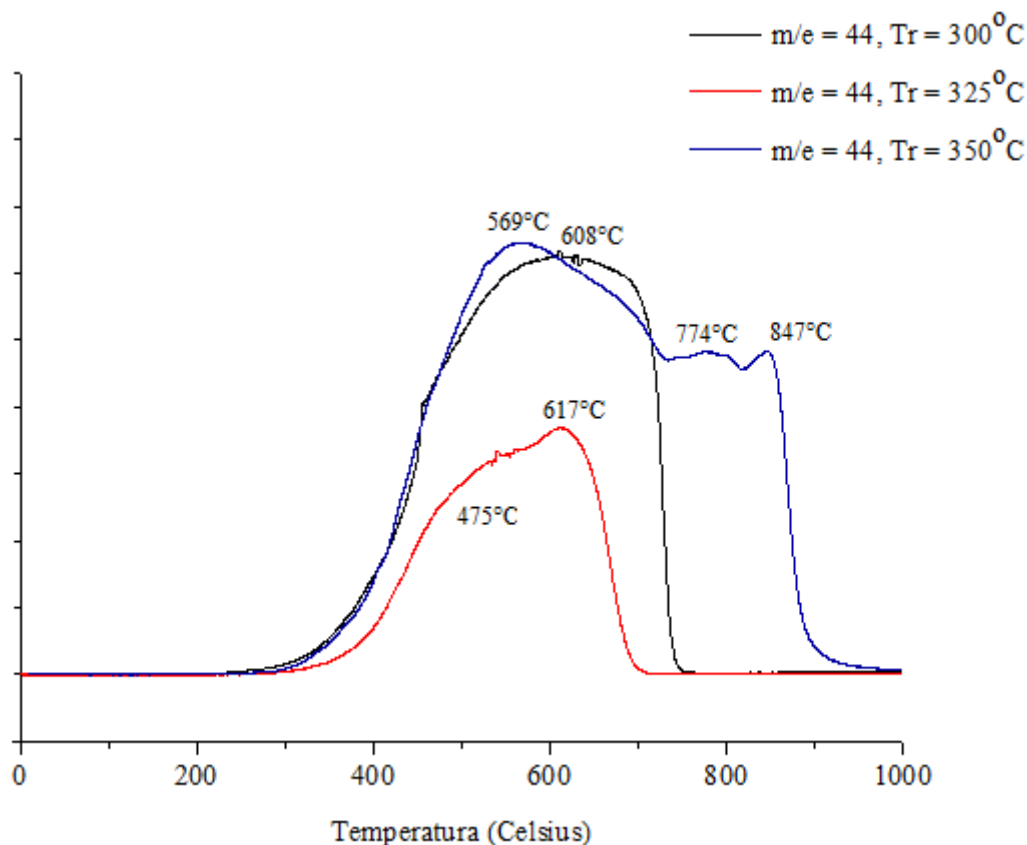


Figura 4.31: Perfil de TPO do catalisador ZeFAU-500 sob diferentes temperaturas reacionais.

Em geral, observa-se através dos perfis de TPO apresentados que o aumento da temperatura reacional teve importante influência na quantidade e no tipo de coque formado sobre os catalisadores. Tais afirmações podem ser verificadas através do aumento das intensidades dos picos principais e ainda do deslocamento de alguns picos observados com o aumento da temperatura reacional. Pode-se dizer assim, que a formação de coque sobre os catalisadores correlaciona-se com a temperatura reacional e conseqüentemente com atividade catalítica.

Segundo BAYRAKTAR, KUGLER 2002, compostos aromáticos submetidos a altas temperaturas podem assumir a forma de carbono grafítico. Este é formado através de reações de adição e decomposição na superfície do coque por compostos insaturados, principalmente em cadeias com estruturas alifáticas ou aromáticas, gerando um crescimento contínuo da estrutura do coque (AMORIM; SANTANA 2001). Para maiores informações acerca da natureza do carbono formados sobre os catalisadores, testes mais específicos devem ser realizados.

Na Tabela 4.8 são expressos os valores de seletividade do carbono dos catalisadores em função da temperatura reacional. Em geral, foram obtidos valores de seletividades de carbono inferiores a 10% para todos os catalisadores, exceto para o catalisador ZeFAU-500, o qual, apresentou seletividade de carbono de aproximadamente 38%. Os maiores valores de seletividade de carbono associados ao catalisador ZeFAU-500 podem ser atribuídos a estrutura microporosa, indicada pela isoterma de fisissorção desse catalisador. Segundo, ZHOU *et al.* 2007 e KIM *et al.* 2011b, materiais microporosos são menos indicados que materiais mesoporosos para a reação de desidratação do glicerol, uma vez que o preenchimento dos microporos por fontes de carbono podem ocorrer levando a limitações difusionais nestes e conseqüentemente facilitando a desativação dos mesmos.

As baixas seletividades de carbono obtidas para os demais catalisadores demonstram a não desativação destes e confirmam a estabilidade observada através dos perfis de conversão de glicerol em função do período reacional (Figuras 4.20 – 4.25).

Tabela 4.8: Seletividades de carbono em função da temperatura reacional.

Catalisador	Temperatura (°C)	Seletividade de Carbono (%)
Al₂O₃-350	350	3,04
	325	1,10
	300	4,09
Al₂O₃-600	350	2,10
	325	0,89
	300	2,83
NbOPO₄-350	325	2,77
	300	3,27
	275	2,94
Nb₂O₅-400	350	4,81
	325	5,54
	300	9,17
ZeFAU-500	350	7,17
	325	10,04
	300	37,84

Para realização dos testes de TPO, todos catalisadores foram submetidos a um fluxo de gás Hélio de 30 mL min⁻¹ sob temperatura de 350°C durante 0,25 horas, para limpeza da superfície catalítica. Acredita-se que menores valores de seletividade de carbono podem ser obtidos caso esse “pós-tratamento” seja realizado durante intervalos de tempo superiores a 0,25 horas.

4.3.3 Seletividade dos produtos em função da temperatura reacional e do tipo de catalisador

Como já dito, os testes catalíticos foram conduzidos sob diferentes velocidades espaciais (*WHSV*) para obtenção da isoconversão de glicerol entre os testes catalíticos. Desta forma, as seletividades entre os catalisadores sob diferentes faixas de conversão de glicerol e temperaturas reacionais foram comparadas. As Tabelas 4.9 e 4.10 apresentam os valores de seletividade obtidos para os produtos identificados e não identificados em função da temperatura reacional e dos diferentes catalisadores empregados.

Tabela 4.9: Seletividade Global dos produtos identificados (S_i) e não identificados (S_{ni}) sob diferentes temperaturas e catalisadores, Al₂O₃-350, Al₂O₃-600 e ZeFAU-500.

Compostos	Seletividade (%)								
	Al ₂ O ₃ -350			Al ₂ O ₃ -600			ZeFAU-500		
	350°C	325°C	300°C	350°C	325°C	300°C	350°C	325°C	300°C
Glicolaldeído dimer	1,41	2,01	6,49	13,73	3,25	6,90	2,68	2,75	3,03
Acetol	11,68	14,89	15,72	30,02	12,14	13,20	8,80	17,39	1,69
1,2-propanodiol	5,91	8,35	38,32	7,79	7,50	34,94	5,61	6,13	5,52
Acetaldeído	1,10	0,08	-	9,58	0,62	-	0,34	0,71	-
Formaldeído	-	-	-	-	-	-	3,76	2,49	-
Álcool Alílico	1,55	0,37	5,55	7,73	0,20	5,46	0,33	0,79	0,54
Acroleína	8,58	9,62	6,87	17,64	11,26	4,50	6,17	5,35	2,73
Carbono	3,04	1,10	4,09	2,10	0,89	2,83	7,17	10,04	37,84
Não identificados	66,73	63,58	22,96	11,41	64,14	32,17	65,14	54,35	48,65
(XG)_{T2} (%)	97,65	40,09	35,15	96,36	50,71	31,74	41,02	49,82	8,55

Tabela 4.10: Seletividade Global dos produtos identificados (S_i) e não identificados (S_{ni}) sob diferentes temperaturas e catalisadores, NbOPO₄-350 e Nb₂O₅-400.

Compostos	Seletividade (%)					
	NbOPO ₄ -350			Nb ₂ O ₅ -400		
	325°C	300°C	275°C	350°C	325°C	300°C
Glicolaldeído dimer	0,36	1,51	0,50	2,63	1,11	-
Acetol	5,78	9,97	4,07	11,62	6,16	0,62
1,2-propanodiol	3,49	6,31	2,68	6,98	5,16	0,60
Acetaldeído	-	0,07	-	0,09	-	-
Formaldeído	-	4,90	5,92	3,96	3,12	6,77
Álcool Alílico	0,08	0,33	0,08	1,04	0,43	0,77
Acroleína	13,34	17,27	7,93	15,23	9,08	1,37
Carbono	2,77	3,27	2,94	4,81	5,54	9,17
Não identificados	74,18	56,37	75,88	53,64	69,40	80,70
(XG) _{T2} (%)	34,94	52,45	30,61	44,10	39,50	25,18

4.3.3.1 Isoconversão de Glicerol superior a 95 %

Sob conversões de glicerol, superiores a 95%, pode-se comparar as seletividades dos produtos obtidos através das reações sob temperatura de 350°C e catalisadores Al₂O₃-350 e Al₂O₃-600. Entre os dois catalisadores, nota-se que as maiores seletividades para os produtos identificados foram obtidas com o catalisador Al₂O₃-600. Esses resultados podem estar associados a características texturais do catalisador Al₂O₃-600, como, maior valor de tamanho médio dos poros, que está associado à maior acessibilidade do reagente à superfície cataliticamente ativa.

Para ambos catalisadores, tem-se que o produto de maior formação foi o acetol. A maior formação desse composto é esperada, uma vez que os catalisadores Al₂O₃-350 e Al₂O₃-600 possuem maiores quantidades de sítios ácidos de Lewis que sítios ácidos de Bronsted e estes estão associados à formação do acetol por diversos estudos (ALHANASH *et al.* 2010). Observa-se que a seletividade obtida para o acetol sob o catalisador Al₂O₃-600 (30,02) é superior a seletividade de acetol obtida com o catalisador Al₂O₃-350 (11,68). Este

comportamento é esperado uma vez que o catalisador Al_2O_3 -600 possui mais que o dobro de sítios ácidos de Lewis que o catalisador Al_2O_3 -350.

Para os catalisadores Al_2O_3 -350 e Al_2O_3 -600 sob temperatura reacional de 350°C as seletividades de carbono obtidas foram de 3,04 e 2,10 %, respectivamente. Já as seletividades dos produtos desconhecidos foram de 66,73 e 11,41 % para os catalisadores Al_2O_3 -350 e Al_2O_3 -600, respectivamente.

4.3.3.2 Isoconversão de Glicerol de 50 %

Sob conversão de glicerol de aproximadamente 50 %, pode-se comparar as seletividades dos produtos obtidos com os catalisadores, Al_2O_3 -600 e ZeFAU-500, ambos sob temperatura reacional de 325°C e o catalisador NbOPO_4 -350 sob temperatura reacional de 300°C .

Para os catalisadores, Al_2O_3 -600 e ZeFAU-500 sob temperatura reacional de 325°C , o produto de maior formação foi o acetol, sendo que, a maior seletividade deste composto foi obtida com o catalisador ZeFAU-500 (17,39). Este resultado pode estar associado à maior quantidade de sítios ácidos de Lewis e área superficial BET apresentada por este catalisador. Apesar do catalisador ZeFAU-500 apresentar também maiores quantidades de sítios ácidos de Bronsted que o catalisador Al_2O_3 -600, a seletividade da acroleína obtida sob esse catalisador (5,35) foi inferior ao catalisador Al_2O_3 -600 (11,26). A baixa seletividade para a acroleína obtida com o catalisador ZeFAU-500 pode ser atribuída a maior seletividade de carbono apresentada por este e ainda à diferenças entre as forças dos sítios ácidos de Bronsted formados sobre este catalisador em relação ao catalisador de alumina. Uma vez que a dessorção das moléculas relativas aos sinais $m/e = 15$ e $m/e = 41$ sobre o catalisador ZeFAU-500 aconteceu sob menor temperatura que sobre o catalisador Al_2O_3 -600, acredita-se que os sítios de Bronsted do catalisador ZeFAU-500 possui força ácida inferior aos sítios ácidos de Bronsted presentes no catalisador Al_2O_3 -600.

Para os catalisadores Al_2O_3 -600 e ZeFAU-500 sob temperatura reacional de 325°C , as seletividades de carbono obtidas foram de 0,89 e 10,04 %, respectivamente. Já as

seletividades dos produtos desconhecidos foram de 64,14 e 54,35 % para os catalisadores Al_2O_3 -350 e Al_2O_3 -600, respectivamente.

Pode-se comparar ainda as seletividades dos produtos obtidos com o catalisador NbOPO_4 -350 sob temperatura reacional de 300°C e os catalisadores Al_2O_3 -600 e ZeFAU-500, sob temperatura reacional de 325°C. Entre estes catalisadores, observa-se que a maior seletividade para a acroleína (17,27) e menor seletividade para o acetol (9,97) foram obtidas com o catalisador NbOPO_4 -350 sob temperatura reacional de 300°C. Entre estes catalisadores, pode-se relacionar à maior seletividade da acroleína sob catalisador NbOPO_4 -350 a sua estrutura amorfa, com arranjos atômicos desordenados, o que pode ter favorecido o maior contato do reagente com sítios ácidos de Bronsted e ainda com a maior força destes sítios em relação aos demais catalisadores.

Para o catalisador NbOPO_4 -350 sob temperatura reacional de 300°C, obteve-se seletividade de carbono e produtos desconhecidos de 3,27 e 56,37 %, respectivamente.

4.3.3.3 Isoconversão de Glicerol de 40 %

Sob conversão de glicerol de aproximadamente 40 %, pode-se comparar as seletividades dos produtos obtidos com os catalisadores, Al_2O_3 -350 e Nb_2O_5 -400, sob temperatura reacional de 325°C e os catalisadores Nb_2O_5 -400 e ZeFAU-500, ambos sob temperatura reacional de 350°C.

Primeiramente, nota-se que acroleína e o acetol foram os produtos de maior formação para ambos os catalisadores, Nb_2O_5 -400 (9,08) e Al_2O_3 -350 (14,89), sob temperatura reacional de 325°C, respectivamente. Características como maior área superficial, tamanho de poros e maior quantidade de sítios ácidos de Lewis apresentadas pelo catalisador Al_2O_3 -350, podem justificar a maior formação do acetol neste catalisador. Já o catalisador Nb_2O_5 -400 apresentou maior quantidade de sítios ácidos de Bronsted e em relação ao catalisador Al_2O_3 -350, sítios ácidos de Bronsted de maior força e ainda estrutura amorfa. Estas características podem estar relacionadas com a maior formação de acroleína neste catalisador.

Para os catalisadores Al_2O_3 -350 e Nb_2O_5 -400 sob temperatura reacional de 325°C , as seletividades de carbono obtidas foram de 1,10 e 5,54 %, respectivamente. Já as seletividades dos produtos desconhecidos foram de 63,58 e 69,40 % para os catalisadores Al_2O_3 -350 e Nb_2O_5 -400, respectivamente.

Em relação aos catalisadores, ZeFAU-500 e Nb_2O_5 -400 sob temperatura reacional de 350°C , observa-se que os maiores valores de seletividade para os compostos acroleína (15,23) e acetol (11,62) foram obtidos com o catalisador Nb_2O_5 -400. Apesar do catalisador Nb_2O_5 -400 apresentar menor acidez total e área superficial BET, comparado ao catalisador ZeFAU-500, este apresenta maior tamanho de poros, menor seletividade de carbono e ainda estrutura amorfa, características que podem estar relacionadas aos maiores valores de seletividades desses compostos.

Para os catalisadores ZeFAU-500 e Nb_2O_5 -400 sob temperatura reacional de 350°C , as seletividades de carbono obtidas foram de 7,17 e 4,81 %, respectivamente. Já as seletividades dos produtos desconhecidos foram de 65,14 e 53,64 % para os catalisadores ZeFAU-500 e Nb_2O_5 -400, respectivamente.

Ainda sob conversão de glicerol de 40 %, pode-se verificar a influência da temperatura reacional (350 e 325°C) nas seletividades dos produtos obtidos com o catalisador Nb_2O_5 -400. Nota-se que em ambas as temperaturas reacionais, o produto de maior formação foi a acroleína. Sob temperatura reacional de 350°C , observam-se maiores valores de seletividade não só para a acroleína, mas também para os demais produtos identificados. Ou seja, a endotermicidade da reação de formação da acroleína deve ser levada em conta, uma vez que a maior seletividade deste composto foi obtida sob temperatura reacional mais elevada.

Para o catalisador Nb_2O_5 -400 sob temperaturas reacionais de 350 e 325°C , as seletividades de carbono obtidas foram de 4,81 e 5,54 %, respectivamente. Já as seletividades dos produtos desconhecidos foram de 74,18 e 22,96 % para as temperaturas reacionais de 623 e 598 K.

4.3.3.4 Isoconversão de Glicerol de 35 %

Sob conversão de glicerol de aproximadamente 35 %, pode-se comparar as seletividades dos produtos obtidos com os catalisadores, NbOPO₄-350 e Al₂O₃-350, sob temperaturas reacionais de 325 e 300°C, respectivamente.

Diferentemente dos demais catalisadores, o catalisador Al₂O₃-350 sob temperatura reacional de 300°C apresentou maior seletividade para o composto 1,2-propanodiol (38,32). Já o produto de maior formação para o catalisador NbOPO₄-350 sob temperatura racional de 325°C foi a acroleína (13,34). A maior seletividade da acroleína sob o catalisador NbOPO₄-350 pode ser atribuída à maior quantidade de sítios ácidos de Bronsted presentes neste, ao maior tamanho de poros e evidentemente à maior temperatura reacional desse teste catalítico, favorecendo a reação de formação da acroleína.

Para os catalisadores NbOPO₄-350 e Al₂O₃-350 sob temperaturas reacionais de 325 e 300°C, respectivamente, as seletividades de carbono obtidas foram de 2,77 e 4,09 %, respectivamente. Já as seletividades dos produtos desconhecidos foram de 74,18 e 22,96 % para os catalisadores NbOPO₄-350 e Al₂O₃-350, respectivamente.

4.3.3.5 Isoconversão de Glicerol de 25-30 %

Sob conversão de glicerol de aproximadamente 25-30 %, pode-se comparar as seletividades dos produtos obtidos com os catalisadores, Al₂O₃-600 e Nb₂O₅-400 sob temperatura reacional de 300°C e NbOPO₄-350 sob temperatura reacional de 275°C.

Primeiramente, pode-se comparar as seletividades dos produtos obtidos através das reações com os catalisadores Al₂O₃-600 e Nb₂O₅-400 sob mesma temperatura reacional de 300°C. Nota-se que, através do catalisador Al₂O₃-600, obtiveram-se os maiores valores de seletividade para praticamente todos os produtos e não foi observada a formação dos compostos, acetaldeído e formaldeído. O produto de maior formação para essa reação foi o 1,2-propanodiol (34,94). Sob o catalisador Nb₂O₅-400, diferentemente dos demais catalisadores, o produto de maior formação foi o formaldeído (6,77) e as seletividades dos

demais produtos não excedeu 2 %. Para este catalisador não foi observada a formação dos compostos, glicolaldeído dimer e acetaldeído.

Os baixos valores de seletividade obtidos para o catalisador Nb₂O₅-400 podem ser atribuídos a baixa área superficial BET e ainda a maior formação de coque deste comparado com o catalisador Al₂O₃-600. Para os catalisadores Al₂O₃-600 e Nb₂O₅-400 sob temperatura reacional de 300°C, as seletividades de carbono obtidas foram de 2,83 e 9,17 %, respectivamente. Já as seletividades dos produtos desconhecidos foram de 32,17 e 80,90 % para os catalisadores Al₂O₃-600 e Nb₂O₅-400, respectivamente.

Pode-se comparar ainda as seletividades dos produtos obtidos com o catalisador NbOPO₄-350 sob temperatura reacional de 275°C e os catalisadores Al₂O₃-600 e Nb₂O₅-400, ambos sob temperatura reacional de 300°C. Apesar da baixa temperatura reacional, maior valor de seletividade para a acroleína foi obtida com o catalisador NbOPO₄-350 (7,93). Observa-se que a seletividade de carbono e dos produtos desconhecidos foi de 2,94 e 75,88 %, para o catalisador NbOPO₄-350.

4.3.3.6 Isoconversão de Glicerol inferior a 10 %

Para reação realizada com o catalisador ZeFAU-500 sob temperatura reacional de 300°C não foi possível a comparação com outras reações devido ao baixo valor de conversão de glicerol (8,55) obtido para esta reação.

Nessa reação, observa-se que o produto de maior formação foi o 1,2-propanodiol (5,52). Para esse sistema reacional, não foram identificados os produtos acetaldeído e formaldeído e as seletividades dos demais produtos não excedeu 3 %. Nota-se que a seletividade de carbono (37,84) para esse catalisador foi o mais alto valor obtido entre todos os testes catalíticos com diferentes catalisadores e temperaturas. Esse alto valor de seletividade de carbono pode explicar os baixos valores de conversão de glicerol e de seletividade dos produtos identificados. A seletividade de carbono e dos produtos desconhecidos para esse catalisador foi de 37,84 e 48,65 %, respectivamente.

Em geral, observa-se através dos resultados, altas seletividades para os produtos não identificados. Acredita-se que estes produtos sejam resultantes de reações de condensação bimolecular (KIM *et al.* 2011) o que leva a formação de moléculas maiores, tais como, éteres cíclicos), como o 5-hidroxi-1,3-dioxano, 4-hidroxi metil, 1,3 dioxolano (isômeros resultantes da reação entre o glicerol e o formaldeído) e o 2-metil-1,3-dioxan-5-ol (resultantes da reação entre o glicerol e o acetaldeído) (DELEPLANQUE *et al.* 2010). A formação desses acetais oriundos do glicerol tem sido objeto de vários estudos (DEUTSCH *et al.* 2007, MOTA *et al.* 2009) e de acordo com MOTA *et al.* 2009 estes são formados na presença de agentes alquilantes ou acilantes. CORMA *et al.* 2008 advertem ainda que a combinação de sítios ácidos de Lewis e Bronsted aumenta drasticamente a ocorrência de reações de acetalização. Cetais e acetais derivados do glicerol são empregados como aditivo para combustíveis, surfactantes, flavorizantes e solventes para uso em medicina (MOTA *et al.* 2009).

4.3.4 Energia de ativação e Frequências reacionais.

Através da variação da temperatura reacional da reação de desidratação do glicerol foi possível obter os valores de energia de ativação das reações, bem como as frequências reacionais de glicerol em função da acidez dos catalisadores (Tabela 4.11). Os gráficos de regressão linear da equação de Arrhenius são apresentados no Apêndice E.

Tabela 4.11: Energia de ativação para o glicerol e frequência de consumo de glicerol em função da temperatura reacional e da acidez dos catalisadores comerciais empregados.

Catalisador	Temperatura (°C)	Energia de ativação (kJ mol ⁻¹)	(TOF _{glicérol}) ₁ (mol. h ⁻¹ .mols de sítios ácidos de Bronsted ⁻¹)	(TOF _{glicérol}) ₂ (mol. h ⁻¹ .mols de sítios ácidos de Lewis ⁻¹)	(TOF _{glicérol}) ₃ (mol.h ⁻¹ .mols de sítios ácidos totais ⁻¹)
Al ₂ O ₃ -350	350	48,85	379,36	22,48	21,22
	325		368,14	21,82	20,60
	300		168,36	9,98	9,42
Al ₂ O ₃ -600	350	64,11	156,71	11,00	10,28
	350		201,97	14,17	13,24
	325		54,01	3,79	3,54
NbOPO ₄ -350	350	110,24	206,88	59,11	45,97
	325		44,40	12,69	9,87
	275		27,17	7,76	6,04

Continuação Tabela 4.11: Energia de ativação para o glicerol e frequência de consumo de glicerol em função da temperatura reacional e da acidez dos catalisadores comerciais empregados.

Nb₂O₅-400	350	35,09	28,70	13,80	9,32
	325		22,14	10,65	7,19
	300		15,90	7,65	5,16
ZeFAU-500	350	90,95	9,59	1,91	1,59
	325		5,35	1,06	0,89
	300		2,08	0,41	0,35

Quanto maior a energia de ativação, mais sensível à temperatura é a velocidade de reação. Em outras palavras, quanto maior a energia de ativação menor a taxa de reação (FIGUEIRA, SOARES, 2010). Sendo assim, dentre os catalisadores avaliados, o catalisador NbOPO₄-350 apresentou maior sensibilidade com a relação ao consumo de glicerol. Em contrapartida, o catalisador Nb₂O₅-400 apresentou menor energia de ativação, sendo menos sensível ao consumo de glicerol, dentre os catalisadores avaliados.

Nota-se que os valores de frequência reacional em função dos sítios ácidos, (TOF_{glicerol})₁, são superiores aos valores de (TOF_{glicerol})₂ e (TOF_{glicerol})₃, para todos os catalisadores. Verifica-se ainda o aumento dos valores dos (TOF_{glicerol})₁, (TOF_{glicerol})₂ e (TOF_{glicerol})₃ em função do aumento da temperatura reacional (exceto para o catalisador Al₂O₃-600). Estes resultados indicam que os catalisadores são mais ativos sob temperaturas reacionais mais elevadas e que a reação de desidratação do glicerol é mais sensível à quantidade de sítios ácidos de Bronsted presentes nos catalisadores que sítios ácidos de Lewis.

Na Tabela 4.12 são expressos os valores de frequência de reação de formação da acroleína e do acetol em função da acidez de Bronsted (TOF_{Acroleína}) e Lewis (TOF_{Acetol}) dos catalisadores, respectivamente e da temperatura reacional. Primeiramente, percebe-se que os valores de TOF_{Acroleína} são superiores aos valores de TOF_{Acetol}, para todos os catalisadores e temperaturas reacionais avaliados. Com base nesses resultados, pode-se concluir que a formação de acroleína é mais sensível que a formação de acetol. Verifica-se ainda o aumento dos valores de TOF_{Acroleína} e TOF_{Acetol} com o aumento da temperatura reacional (exceto para o

catalisador Al₂O₃-350), indicando que os catalisadores são mais ativos sob maiores temperaturas reacionais.

Tabela 4.12: Frequência de formação dos compostos acroleína e acetol em função da temperatura reacional e das quantidades de sítios ácidos de Bronsted e Lewis dos catalisadores comerciais empregados.

Catalisador	Temperatura (K)	TOF _{Acroleína} (mol. h ⁻¹ .mols de sítios ácidos de Bronsted ⁻¹)	TOF _{Acetol} (mol. h ⁻¹ .mols de sítios ácidos de Lewis ⁻¹)
Al ₂ O ₃ -350	623	32,31	2,61
	598	33,12	3,04
	573	11,35	1,54
Al ₂ O ₃ -600	623	27,96	3,34
	598	22,06	1,67
	573	2,21	0,45
NbOPO ₄ -350	598	27,63	3,57
	573	7,30	1,14
	548	2,15	0,31
Nb ₂ O ₅ -400	623	4,21	1,54
	598	2,07	0,68
	573	0,23	0,05
ZeFAU-500	623	0,58	0,17
	598	0,09	0,02
	573	0,05	0,01

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões

Através da análise termodinâmica, foi possível estudar a influência da temperatura reacional na formação dos produtos almejados (valores das constantes de equilíbrio das reações) e ainda avaliar os calores de reação destas frente às mudanças de temperatura reacional. Tomando como base as reações isoladas de desidratação do glicerol para formação da acroleína e do acetol e os valores das constantes de equilíbrio dessas reações, tem-se que as reações secundárias de formação dos compostos 1,2-propanodiol e álcool alílico (produtos oriundos da hidrogenação do acetol e da acroleína, respectivamente) possuem constantes de equilíbrio próximas aos valores das constantes de equilíbrio das reações de desidratação do glicerol, o que leva-nos a crer que estes subprodutos serão formados no ambiente reacional da reação de desidratação do glicerol. Esta análise termodinâmica foi condizente com os resultados experimentais e com alguns resultados reportados na literatura que mencionam a presença desses subprodutos no ambiente reacional da reação de desidratação do glicerol (CHAI *et al.* 2007, CORMA *et al.* 2008), entretanto, produtos como o propanal, dióxido de carbono e acetona não foram detectados no ambiente reacional, apesar de suas reações a partir do glicerol apresentarem valores de constante de equilíbrio superiores às reações de formação do acetol e da acroleína.

A partir das isotermas de fissisocorção de nitrogênio foi possível prever como as partículas estão dispostas no catalisador e ainda supor a forma que os poros catalíticos assumem. Além disso, foram determinados os valores das áreas superficiais, tamanho médio e volume de poros dos catalisadores. Em geral, o catalisador ZeFAU-500 apresentou maior área superficial e menor tamanho médio de poros que os demais catalisadores. O aumento da temperatura de calcinação dos catalisadores de alumina levou à diminuição da área superficial dos catalisadores e ao aumento do tamanho médio de poros destes. Já os catalisadores a base de nióbio, apresentaram as menores áreas superficiais e volume de poros, dentre os catalisadores estudados.

Os difratogramas de raio-X dos catalisadores mostraram a discrepância existente entre os resultados obtidos para o catalisador ZeFAU-500 e os demais catalisadores. Este apresentou diversos picos de diferentes intensidades ao contrário dos outros catalisadores, que apresentaram menor quantidade de picos (Al_2O_3 -350 e Al_2O_3 -600) ou ainda apresentaram-se como materiais amorfos (NbOPO_4 -350 e Nb_2O_5 -400). A calcinação do catalisador ZeFAU-500 provocou o aumento da intensidade de grande parte dos picos referentes a essa amostra. O aumento da temperatura de calcinação dos catalisadores de alumina até 600°C resultou no desaparecimento de determinados picos e no aumento e/ou surgimento de outros picos característicos da estrutura da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Já os catalisadores à base de nióbio, além de possuírem estruturas semelhantes, a calcinação destes não provocou mudanças significativas nas estruturas dos materiais.

Em relação à acidez dos catalisadores estudados, observa-se que todos catalisadores apresentaram maiores quantidades de sítios ácidos de Lewis que sítios ácidos de Bronsted. Os resultados de TPD-IPA indicaram que o aumento da temperatura de calcinação provocou o surgimento de novos picos e/ou formação de sítios ácidos com diferentes forças nos catalisadores de alumina. Dentre os catalisadores estudados, a densidade de sítios ácidos decresceu de acordo com a ordem: Nb_2O_5 -400 > $\text{NbOPO}_4 \sim \text{ZeFAU-500} > \text{Al}_2\text{O}_3$ -600 > Al_2O_3 -350. Em relação a força ácida dos sítios ácidos de Bronsted, esta decresceu de acordo com a ordem: $\text{NbOPO}_4 \sim \text{Al}_2\text{O}_3$ -600 > Al_2O_3 -350 > Nb_2O_5 -400 > ZeFAU-500.

Os testes catalíticos demonstraram que os catalisadores empregados foram estáveis durante o período reacional de 12 horas, fato que pôde ser confirmado através dos testes de oxidação a temperatura programada (TPO). Segundo estes resultados, as seletividades de carbono obtidas foram inferiores a 10%, aproximadamente, exceto para o catalisador ZeFAU-500 sob temperatura reacional de 300°C , que apresentou maior seletividade de carbono (37,84) e conseqüentemente menor conversão de glicerol (8,55). A alta seletividade de carbono obtida para o catalisador ZeFAU-500 pode estar associada à estrutura microporosa desse catalisador, sugerida pela isoterma de fisissorção deste. Em geral, a seletividade de carbono relaciona-se diretamente com a temperatura reacional.

Apesar da estabilidade dos catalisadores, nota-se a partir dos resultados de seletividade da acroleína, que estes foram ineficientes para produção deste composto. Estes resultados não

são surpreendentes, uma vez que todos os catalisadores possuem maiores quantidades de sítios ácidos de Lewis que de Bronsted, concordando com os trabalhos reportados na literatura (ALHANASH *et al.* 2010). A máxima seletividade obtida para acroleína foi de 17 %, aproximadamente, obtida com os catalisadores Al_2O_3 -600 e NbOPO_4 -350 sob temperaturas reacionais de 350 e 300°C, respectivamente. Vale salientar que estes dois catalisadores apresentaram sítios ácidos de Bronsted com aproximadamente mesma força e por sua vez, forças superiores aos demais catalisadores estudados

A maior seletividade obtida para o acetol foi de 30%, sob o catalisador Al_2O_3 -600 e temperatura reacional de 350°C. Sob ambos catalisadores, Al_2O_3 -350 e Al_2O_3 -600 e temperatura reacional de 300°C, obteve-se o composto 1,2-propanodiol, oriundo da reação de hidrogenação do acetol, como produto de maior formação. Para a maioria dos catalisadores e temperaturas reacionais empregadas, altos valores de seletividade associados aos produtos não identificados foram observados.

O desenvolvimento de processos catalíticos a partir de materiais renováveis é uma alternativa de grande interesse. Em se tratando da reação de desidratação do glicerol, maiores informações acerca de características essenciais dos catalisadores, tais como acidez e principalmente, a quantidade de coque formadas sobre estes são de suma importância para viabilidade desse processo. Outra questão que deve ser levada em conta é a grande quantidade de produtos ainda não identificados formados para as reações realizadas. A busca da identidade desses produtos é de grande interesse e importância para esse tipo de sistema reacional.

Sugestões

As seguintes sugestões para os próximos trabalhos são relevantes:

- Utilização de um gás inerte no decorrer da reação (He, Ar).
- Utilização de outras técnicas de caracterização da natureza e da composição do coque, tais como análises gravimétricas ou termogravimétricas (TGA) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

- Utilização do HPLC acoplado ao GCMS para quantificação e melhor identificação dos produtos.
- Com o intuito de produzir acroleína, sugere-se a busca por catalisadores que contenham maiores quantidades de sítios ácidos de Bronsted sejam utilizados.

Referências Bibliográficas

ALHANASH A., Elena F. Kozhevnikova, Ivan V. Kozhevnikov, Gas-phase dehydration of glycerol to acrolein catalysed by caesium heteropoly salt. *Applied Catalysts A: General* 378, 11-18, 2010.

AMORIM M.F., Santana E.M., Kalid R.A. Modelagem de forno de pirólise: Previsão de tempo de campanha. Salvador, 2001.

ARAÚJO B. A., Lima Y. J. K., Lima D.P. Glicerol: Um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. *Quim. Nova*, Vol.34, Nº2, 306-319, 2011.

ARESTA M, Dibenedetto A, Nocito F, Pastore C. A study on the carboxylation of glycerol to glycerol carbonate with carbon dioxide: the role of the catalyst, solvent and reaction conditions. *J Mol Catal A*, 257:149–53, 2006.

ATIA H., Armbruster U., Martin A., *J. Catal.*, 258, 71–82, 2008.

ATIA H., Armbruster U., Martin A. Influence of alkaline metal performance of supported silicotungstic acid catalysts in glycerol dehydration towards acrolein. *Applied Catalysis A: General* 393, 331–339, 2011.

ATKINS P., Paula J. *Physical Chemistry for the Life Sciences*, 8ª Edição, 2006.

BALARAJU M. Nikhitha P. Jagadeeswaraiiah K. Acetylation of glycerol to synthesize bioadditives over niobic acid supported tungstophosphoric acid catalysts.

BALLINGER T.H, Yates J.T, *Langmuir* 7: 3041, 1991.

BAYRAKTAR O., Kugler E.L. Characterization of coke on equilibrium fluid catalytic cracking catalysts by temperature-programmed oxidation. *Applied Catalysis A: General* 233, 197–213, 2002.

BERROCAL G.J.P., Rangel M.C. Desenvolvimento de catalisadores baseados em níquel e rutênio para a reforma do metano. Salvador, 2009.

BIEBL H. Fermentation of glycerol by *Clostridium pasteurianum*—batch and continuous culture studies. *J Ind Microbiol Biotechnol* 27, 18–26, 2001.

BOSCH H, Janssen F. *Catal. Today* 2:369, 1988.

BUHLER W., Dinjus E., Ederer H.J., Kruse A., Mas C., *J. Supercrit. Fluids* 22, 37-53, 2001.

BUHLER W., Dinjus E., Ederer H.J., Kruse A., Mas C., *J. Supercrit. Fluids* 22, 37-53, 2001.)

CAVANI F., Guidetti S., Marinelli L., Piccinini M., Ghedini E. Signoretto M. The control of selectivity in gas-phase glycerol dehydration to acrolein catalysed by sulfated zirconia. *Applied Catalysis B: Environmental* 100, 197-204, 2010.

CHAI S., Wang H.P., Liang Y., Xu B. Sustainable production of acrolein: gas-phase dehydration of glycerol over Nb_2O_5 catalyst. *Journal of Catalysis* 250, 342-349, 2007 b.

CHAI S.H., Wang H.P, Liang Y., Xu B.Q. Sustainable production of acrolein: Preparation and characterization of zirconia-supportde 12-tungstophosphoric acid catalyst for gas-phase dehydration of glycerol. *Applied Catalysts A: General* 353, 213-222, 2009.

CHAI S.-H., Wang H.-P., Liang Y. Xu B.-Q., *Green Chem.*, 9, 1130–1136, 2007.

CHI Z., Pyle D., Wen Z., Frear Z., Chen S. A laboratory study of producing docosahexaenoic acid from biodiesel-waste glycerol by microalgal fermentation. *Process Biochemistry* 42, 1537–1545, 2007.

CHO G. H. P.; Yeong, S. K.; Ool, T. L.; Chuah, C. H.; *J. Surf. Deter.* 9, 147, 2006.

CIOLA R. Fundamentos da Catálise, 1ª Edição, 304-308, 1981.

CORMA A., G.W., Huber, L. *J. Catal.*, 257, 163–171, 2008.

CORMA A. Iborra S., Sabater M.J., Leyva-Pérez A., Santos L.L., Veltý A., Ruiz V.R. Gold catalysts and solid catalysts for biomass transformations: Valorization of glycerol and glycerol–water mixtures through formation of cyclic acetals. *Journal of Catalysis* 271, 351–357, 2010.

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 catalysis. *Catalysis Today*, 2010.

FERREIRA P., Fonseca I.M., Ramos A.M., Vital J., Castanheiro J.E. Esterification of glycerol with acetic acid over dodecamolybdophosphoric acid encaged in USY zeólita *Catalysis Communications* 10, 481–484, 2009.

FIGUEIRA C.E., Soares R.R. Estudo da Reforma a vapor de glicerol: Análise Termodinâmica e Avaliação de Catalisadores Pt-Ru suportados em carbono. Uberlândia, 2010.

FRUSTERI F., Arena F., Bonura G., Cannilla C., Spadaro L., Di Blasi O. Catalytic etherification of glycerol by tert-butyl alcohol to produce oxygenated additives for diesel fuel. *Applied Catalysis A: General* 367, 77–83, 2009.

GORTE R.J. Temperature-programmed desorption for characterization of oxide catalysts. *Catalysis Today* 28, 405–414, 1996.

GRANGE P. *Catal. Rev-Sci. Eng.*, 21, 1980.

GUERRERO-PÉREZ O.M., Bañares M.A. Niobium as promoting agent for selective oxidation reactions. *Catalysis Today* 142, 245–251, 2009.

HILL C. G. J. An Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design. 1ª Edição, 1937.

IIZUKA T., S. Fujie, T. Ushikubo, Z. Chen and K. Tanabe, *Appl. Catal.*, 1986.

JIA C., Liu Y., Schmidt W., Lu A., Schuth F., Small-sided HZSM-5 zeolite as highly active catalyst for a gas phase dehydration of glycerol to acrolein. *Journal of Catalysis* 269, 71-79, 2010a.

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, 71-79, 2010.

JOHNSON D.T, Taconib K.A. Intercontinental Biodiesel Group, St. Louis, MO 63166. Department of Chemical and Materials Engineering, University of Alabama, www.interscience.wiley.com, DOI 10.1002/ep.10225

KATRYNIOK B., Paul S., Capron M., Dumeignil F. Towards the sustainable production of acrolein by glycerol dehydration. *ChemSusChem* 2009, 2, 719-730

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

KIM Y.T., Jung K., Park E.D. Gas-phase dehydration of glycerol over supported silicotungstic acids catalysts. *Bull. Korean Chem. Soc.*, Vol. 31, N°11, 3283, DOI 10.5012/bkcs.2010.31.11.3283, 2010.

KNOZINGER H, Ratnasamy P. *Catal Rev-Sci. Eng.* p. 17-31, 1978.

KONGPATPANICH K., Nanok T., Boekfa B., Limtrakul J., Structures and reaction mechanisms of glycerol dehydration over H-ZSM-5 zeolite. *Prepr. Pap-Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.* 55(1), 2010.

KRAFIT, P.; Franck, C.; de Andolenko, I.; Veyrac, R.; US pat. 20080281132, 2008.

LEE PC, Lee WG, Lee SY, Chang HN. Succinic acid production with reduced by-product formation in the fermentation of *Anaerobiospirillum succinic* produces using glycerol as a carbon source. *Biotechnol Bioeng*, 72:41–8, 2001.

LEE SH, Park DR, Kim H. Direct preparation of dichloropropanol (DCP) from glycerol using heteropolyacid (HPA) catalysts: a catalyst screen study. *Catal. Commun* 2008;9:1920–3, 2008.

LIMA. D.O., Sogabe V.P., Calarge T.C C., Uma análise sobre o mercado mundial do biodiesel. Universidade Federal do Mato Grosso do Sul. Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural, Julho de 2008.

LI J., Wang T. Coupling reaction and azeotropic distillation for the synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate. *Chemical Engineering and Processing* 49, 530–535, 2010.

LOVELESS B.T., Gyanani A., Muggli D.S. Discrepancy between TPD- and FTIR-based measurements of Brønsted and Lewis acidity for sulfated zirconia. *Applied Catalysis B: Environmental* 84, 591–597, 2008.

MANFRO R.L., Costa A.F., Ribeiro N.F.P., Souza M.M.V.M. Hydrogen production by aqueous-phase reforming of glycerol over nickel catalysts supported on CeO₂. *Fuel Processing Technology* 92, 330–335, 2011.

MARTINS D.F., Soares R.R. Contribuição ao estudo da reforma a vapor do glicerol em catalisadores Pt/C – Efeito do tamanho de partícula de Pt e do pH da solução de alimentação. Uberlândia, 2009.

MOTA C. J. A., Gonçalves V. L. C., Pinto B. P., Silva J. C., Catal. Today, 133-135, 673, 2008.

MOTA C. J. A., Silva C. X.A., Gonçalves V.L.C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção do biodiesel. Quim. Nova, Vol 32, N° 3, 639-648, 2009.

MUSIALSKA K., Finocchio E., Sobczak I., Busca G., Wojcieszak R., Gaigneaux E., Ziolk M. Characterization of alumina and niobia supported gold catalysts used for oxidation of glycerol. Applied Catalysts A, 2010.

NEHER A., HAAS T., US Patent 5 387 720, to Degussa Aktiengesellschaft, 1993.

NING L., Ding Y., Chen W., Gong L., Lin R., Lu Y., Xin Q. Glycerol dehydration to acrolein over activated carbon-supported silicotungstic acids, Chin J Catal, 29(3), 212-214, 2008.

OTT L., Bicker M., Vogel H. Catalytic dehydration of glycerol in sub- and supercritical water: a new chemical process for acrolein production. DOI: 10.1039/b506285c, 2005.

PAGLIARO M., ROSSI M., The future of glycerol – New usages for a versatile Raw Material, RSC Publishing: Cambridge, 2008.

RAHMAT N., Abdul R.M., Abdullah A.Z. 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.

RAMAYYA S., BRITTAIN A., ALMEIDA C., MOK W., ANTAL M. J., Fuel, 66, 1364, 1987.

REID R.C., Prausnitz J.M., Poling B.E. The properties of gases and liquids. 4ª Edição, 1987.

ROY D., Subramaniam B., Chaudhari R.V. Aqueous phase hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol without external hydrogen addition. *Catalysis Today* 156, 31–37, 2010.

RUIZ V.R., Velty A., Santos L. L., Leyva-Pérez A., Sabater M.J., Iborra S., Corma A. Gold catalysts and solid catalysts for biomass transformations: Valorization of glycerol and glycerol–water mixtures through formation of cyclic acetals. *Journal of Catalysis* 271, 351–357, 2010.

SABATIER P., G. Gaudion, *Compt. Rend.* 166, 1033, 1918.

SATTONNAY G., Brubach J.B., Berthet P., Huntz A.M., Roy P., Tétot R., Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: Na X-ray diffraction and infrared spectroscopy study. *Journal of solid state chemistry* 182, 1171-1176, 2009.

SONG S.H., Park D.R., Woob S. Y., Song W. S., Kwonb M. S., .Direct preparation of dichloropropanol from glycerol and hydrochloric acid gas using heteropolyacid (HPA) catalyst by heterogeneous gas phase reaction. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 16, 662–665, 2010.

SUAREZ P.A.Z., Santos A.L.F., Rodrigues J.P., Alves M. B. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. *Quim. Nova*, Vol. 32, N° 3, 768-775, 2009.

SUM Q., Fu Y., Yang H., Auroux A., Shen J. Dehydration of methanol to dimethyl ether over Nb₂O₅ and NbOPO₄ catalysts: Microcalorimetric and FT-IR studies. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 275, 183–193, 2007.

SUPRUM W., Lutecki M., Haber T., Papp H., Acidity catalysts for the dehydration of glycerol: Activity and deactivation, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 309, 71-78, 2009.

TANABE K., Okazaki S., Various reactions catalyzed by niobium compounds and materials. *Applied Catalysis A: General* 133, 191-218, 1995.

TAO L.-Z., Chai S.-H., Zuo Y., Zheng W.-T., Y. Liang and B.-Q. Xu, *Catal. Today*, 2010, DOI: 10.1016/j.cattod.2010.03.073, in press.)

TOLEDO L C., Soares R. R. Efeito promotor do rênio ao catalisador Pt/C na reforma líquida do glicerol. Uberlândia 2011.

TSUKUDA E., SATO S., Takahashi R. Sodesawa T., *Catal. Commun.*, 2007, 8, 1349–1353.

UMBARKAR S.B, Kotbagi T.V, Biradar A. V., Pasricha R., Chanale J., Dongare M.K., Mamede A., Lancelot C., Payenc E., Acetalization of glycerol using mesoporous MoO₃/SiO₂ solid acid catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 310, 150–158, 2009.

USBERCO J., Salvador E. *Química Volume Único*. 5ª Edição, 2002.

VASILIADOU E.S., Heracleous E., Vasalos I.A., Lemonidou A. A. Ru-based catalysts for glycerol hydrogenolysis—Effect of support and metal precursor. *Applied Catalysis B: Environmental* 92, 90–99, 2009.

WACHS I.E., Jehng J.M., Deo G., Hi H., Arora N., Redox properties of niobium oxide catalysis. *Catalysis Today* 28, 199-205, 1996.

WANG F., J.L. Dubois, W. Ueda. Catalytic dehydration of glycerol over vanadium phosphate oxides in the presence of molecular oxygen. *Journal of Catalysis* 268, 260-267, 2009.

WATANABE M., Iida T., Aizawa, Y., Aida T. M., INOMATA H., *Technol.*, 98, 1285-1290, 2007.

XIAO L. Maa J. Zhoua J. Enhanced performance of HY zeolites by acid wash for glycerol etherification with isobutene *Applied Catalysis A: General* 393, 88–95, 2011.

XIAO L., Maa J., Zhoua J., X Guob X., Zhang S. Enhanced performance of HY zeolites by acid wash for glycerol etherification with isobutene. *Applied Catalysis A:General*, 2010.

YAN W. Suppes G.J. Low Pressure Packed-Bed Gas-Phase Dehydration of Glycerol to Acrolein. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48, 3279–3283, 2009.

YONAMINE A.H., Estudo das propriedades supercondutoras e da microestrutura do supercondutor MgB₂ puro e dopado com compostos de carbono. Bauru, 2010.

YUAN Z., Wang L., Wang J., Xia S., Chen P., hou Z., Zheng X., Hydrogenolysis of glycerol over homogenously dispersed copper on solid base catalysts. (*Applied Catalysis B: Environmental* 101, 431–440, 2011.

ZAKI M. I, Vielhaber B, Knozinger H. J. *Phys. Chem.* 90:3176, 1986.

ZHENG A., Liu S-B., Deng F., Chemoselectivity during propene hydrogenation reaction over H-ZSM-5 zeolite: Insights from theoretical calculations *Microporous and Mesoporous Materials* 121, 158–165, 2009.

ZHOU J., Huang C.-J., Zhang W.-G., Zhai H.-S., Wu H.-L., Chao Z. S., *Stud. Surf. Sci. Catal.*,165, 527–530, 2007.

ZHUANG A., Zhabg C.,Wen S., Zhao X. Wu T. (Shanghai Huayi Acrylic Acid Co), CN 101225039, 2008.

ZIOLEK M. Niobium-containing catalysts – the state of the art. *Catalysis Today*, 78, 47-64, 2003.

ZIOLEK M., Decyk P., Sobczak I., Trejda M., Florek J., Golinska H., Klimas W., Wojtaszek A. Catalytic performance of niobium species in crystalline and amorphous solids – Gas and liquid phase oxidation. Applied Catalysis A., 2010.

<http://www.planetaorganico.com.br/energiasrenov.htm>

[http://www.eia.gov/FTP/ROOT/forecasting/0484\(2010\).pdf](http://www.eia.gov/FTP/ROOT/forecasting/0484(2010).pdf)

<http://www.portaldoagronegocio.com.br/conteudo.php?id=23719>

<http://orplase.com.br/index.php/component/content/article/1-latest-news/49-producao-de-biodiesel-no-brasil-deve-crescer-50-em-2010.html>

<http://www.hojeemdia.com.br/cmlink/hoje-em-dia/noticias/economia-e-negocios/mg-perde-investimento-de-us-600-mi-1.228355?LocalLinksEnabled=false>.

http://www.rhodia.com/en/markets_and_products/leading_brands/acetow_rhodia_acetol.tcm

<http://www.ebah.com.br/content/ABAAABVuMAD/apostila-caracterizacao-mev-drx-an-1-quimica-gran>

Apêndice A: Propriedades Termodinâmicas

Tabela A.1: Entalpia padrão de formação, energia de Gibbs padrão de formação e capacidade calorífica das substâncias envolvidas nos cálculos termodinâmicos (REID *et al.* 1988).

Substância	$\Delta G_{\text{formação}}$ (kJ/mol)	$\Delta H_{\text{formação}}$ (kJ/mol)	Capacidade Calorífica do gás ideal (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
Glicerol	-448,49	-585,3	$8,424 + 0,444T - 0,316 \cdot 10^{-3}T^2 + 9,378 \cdot 10^{-8}T^3$
Água	-228,8	-242	$32,24 + 1,924 \cdot 10^{-3}T + 1,055 \cdot 10^{-5}T^2 - 3,596 \cdot 10^{-9}T^3$
Oxigênio	-	-	$28,11 - 3,68 \cdot 10^{-6}T + 1,746 \cdot 10^{-5}T^2 - 1,065 \cdot 10^{-8}T^3$
Hidrogênio	-	-	$27,14 + 9,274 \cdot 10^{-3}T - 1,381 \cdot 10^{-5}T^2 + 7,645 \cdot 10^{-9}T^3$
CO₂	-394,6	-393,8	$19,8 + 7,344 \cdot 10^{-2}T - 5,602 \cdot 10^{-5}T^2 + 1,715 \cdot 10^{-8}T^3$
CO	-137,4	-110,6	$30,87 - 1,285 \cdot 10^{-2}T + 2,789 \cdot 10^{-5}T^2 - 1,272 \cdot 10^{-8}T^3$
Acroleína	-65,19	-70,92	$11,97 + 0,210T - 1,071 \cdot 10^{-4}T^2 + 1,906 \cdot 10^{-8}T^3$
Acetaldeído	-133,4	-164,4	$7,716 + 0,182T - 1,007 \cdot 10^{-4}T^2 + 2,380 \cdot 10^{-8}T^3$
Formaldeído	-110	-116	$23,480 + 3,157 \cdot 10^{-2}T + 2,985 \cdot 10^{-5}T^2 - 2,3 \cdot 10^{-8}T^3$
Propanal	-130,5	-192,2	$11,720 + 0,261T - 1,3 \cdot 10^{-4}T^2 + 2,126 \cdot 10^{-8}T^3$
Álcool Alílico	-71,30	-132,1	$-1,105 + 0,314T - 2,032 \cdot 10^{-4}T^2 + 5,321 \cdot 10^{-8}T^3$
Acetona	-153,2	-217,7	$6,301 + 0,261T - 1,253 \cdot 10^{-4}T^2 + 2,038 \cdot 10^{-8}T^3$

Os valores das propriedades termodinâmicas dos compostos, vinil álcool, acetol, 1,2-propanodiol, 1,3-dioxan-5-ol e diglicerol foram determinadas através do método de contribuição de grupos para gases ideais proposto por JOBACK *et al.* (1984). Esse método é baseado nos valores propostos por STULL *et al.* (1969). Os valores de entalpia padrão de formação (kJ/mol), a energia de Gibbs padrão de formação (kJ/mol) e ainda a capacidade calorífica em função da temperatura (J.mol⁻¹.K⁻¹) são estimados de acordo com a estrutura molecular das substâncias e são calculados a partir das seguintes expressões:

$$\Delta H_f^\circ = 68,29 + \sum_i n_i \Delta H \quad (\text{A.1})$$

$$\Delta G_f^\circ = 53,88 + \sum_i n_i \Delta G \quad (\text{A.2})$$

$$C_p = \left(\sum_i n_i \Delta a - 37,93 \right) + \left(\sum_i n_i \Delta b + 0,210 \right) T + \left(\sum_i n_i \Delta c - 3,91 \cdot 10^{-4} \right) T^2 + \left(\sum_i n_i \Delta d - 2,06 \cdot 10^{-7} \right) T^3 \quad (\text{A.3})$$

Em que n_i é o número de grupos presentes na molécula do tipo i e Δ refere-se à variação dos parâmetros de cada tipo i . A temperatura T é dada em kelvin. Na Tabela A.2 são expressos os incrementos utilizados para os cálculos das propriedades das moléculas no estado gasoso e seus respectivos valores.

Tabela A.2: Valores dos incrementos do método de contribuição de grupos de JOBACK *et al.* (1984) para gases ideais.

Incrementos	ΔH	ΔG	Δa	Δb	Δc	Δd
- CH ₃	-76,45	-43,96	1,9510 ¹	-8,08.10 ⁻³	1,53.10 ⁻⁴	-9,67.10 ⁻⁸
> CH ₂	-20,64	8,42	-9,0910 ⁻¹	9,50.10 ⁻²	-5,44.10 ⁻⁵	1,19.10 ⁻⁸
> CH-	29,89	58,36	-2,3010 ¹	2,04.10 ⁻¹	-2,65.10 ⁻⁴	1,20.10 ⁻⁷
= CH ₂	-9,63	3,77	2,36.10 ¹	-3,81.10 ⁻²	1,72.10 ⁻⁴	-1,03.10 ⁻⁷
= CH-	37,97	48,53	-8,00	1,05.10 ⁻¹	-9,63.10 ⁻⁵	3,56.10 ⁻⁸
-CH ₂ -(anel)	-26,80	-3,68	-6,03	8,54.10 ⁻²	-8,00.10 ⁻⁶	-1,80.10 ⁻⁸
>CH-(anel)	8,67	40,99	-2,05.10 ¹	1,62.10 ⁻¹	-1,60.10 ⁻⁴	6,24.10 ⁻⁸
OH (álcool)	-208,04	-189,20	2,57.10 ¹	-6,91.10 ⁻²	1,77.10 ⁻⁴	-9,88.10 ⁻⁸
-O-	-132,22	-105,00	2,55.10 ¹	-6,32.10 ⁻²	1,11.10 ⁻⁴	-5,48.10 ⁻⁸
-O- (anel)	-138,16	-98,22	1,22.10 ¹	-1,26.10 ⁻²	6,03.10 ⁻⁵	-3,85.10 ⁻⁸
O=CH- (aldeído)	-162,03	-143,48	3,09.10 ¹	-3,36.10 ⁻²	1,60.10 ⁻⁴	-9,88.10 ⁻⁸
-COOH (ácido)	-426,72	-387,87	2,41.10 ¹	4,27.10 ⁻²	8,04.10 ⁻⁵	-6,87.10 ⁻⁸

Para exemplificação do método de JOBACK foram calculados os valores das propriedades em questão para a molécula de 1,2-propanodiol. A Tabela A.3 representa os valores de entalpia padrão de formação, energia livre de Gibbs padrão de formação e capacidade calorífica das substâncias obtidos pelo método de JOBACK. A Figura 1 representa a fórmula estrutural da substância 1,2-propanodiol.

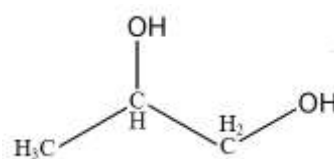


Figura A.1: Fórmula estrutural da substância 1,2-propanodiol.

De acordo com a estrutura da molécula do 1,2-propanodiol, observa-se que esta possui os seguintes grupos funcionais:

Grupo	n_i	$n_i\Delta H$	$n_i\Delta G$
- CH ₃	1	-76,45	-43,96
> CH ₂	1	-20,64	8,42
> CH-	1	29,89	58,36
- OH	2	-416,08	-378,40

Através das expressões A.1 e A.2 têm-se:

$$\Delta H_f^\circ(298,15 \text{ K}) = 68,29 + (-76,45) + (-20,64) + 29,89 + (-416,08) = -414,99 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_f^\circ(298,15 \text{ K}) = 53,88 + (-43,96) + 8,42 + 58,36 + (-378,40) = -301,70 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Para os cálculos da capacidade calorífica:

Grupo	n_i	$n_i\Delta a$	$n_i\Delta b$	$n_i\Delta c$	$n_i\Delta d$
- CH ₃	1	1,95.10 ¹	-8,08.10 ⁻³	1,53.10 ⁻⁴	-9,67.10 ⁻⁸
> CH ₂	1	-9,09.10 ⁻¹	9,50.10 ⁻²	-5,44.10 ⁻⁵	1,19.10 ⁻⁸
> CH-	1	-2,30.10 ¹	2,04.10 ⁻¹	-2,65.10 ⁻⁴	1,20.10 ⁻⁷
- OH	2	5,14.10 ¹	-13,82.10 ⁻²	3,54.10 ⁻⁴	-19,76.10 ⁻⁸
Σ		47,80	15,27.10 ⁻²	1,876.10 ⁻⁴	1,62.10 ⁻⁷

Através da Equação A.3, tem-se:

$$Cp^{\circ}(T) = (47,80 - 37,83) + (15,27.10^{-2} + 0,210)T + (1,876.10^{-4} - 3,91.10^{-4})T^2 + (1,62.10^{-7} - 2,06.10^{-7})T^3$$

Por fim, tem-se:

$$Cp^{\circ}(T) = 9,97 + 0,3627T - 2,034.10^{-4}T^2 - 0,44.10^{-7}T^3$$

Tabela A.3: Entalpia padrão de formação, energia livre de Gibbs padrão de formação e capacidade calorífica das substâncias envolvidas nos cálculos termodinâmicos obtidos pelo método de JOBACK.

Substância	$\Delta G_{\text{formação}}$ (kJ/mol)	$\Delta H_{\text{formação}}$ (kJ/mol)	Capacidade Calorífica do gás ideal (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
1,2-propanodiol	-414,99	-301,70	9,970 + 0,362T - 2,034.10 ⁻⁴ T ² - 0,440.10 ⁻⁷ T ³
acetol	-291,36	-370,06	12,811 + 0,294T - 1,511.10 ⁻⁴ T ² + 2,526.10 ⁻⁸ T ³
Vinil álcool	-78,37	-122,42	3,370 + 0,208T - 1,383.10 ⁻⁴ T ² + 3,980.10 ⁻⁸ T ³
Diglicerol	-657,52	-918,87	40,734 + 0,658T - 3,196.10 ⁻⁴ T ² + 4,360.10 ⁻⁸ T ³
1,3-dioxan-5-ol	-487,8	-301,81	-26,420 + 0,534T - 2,774.10 ⁻⁴ T ² + 3,840.10 ⁻⁸ T ³

A partir dos valores das propriedades especificadas acima foi possível a determinação das propriedades em questão das reações químicas consideradas. Essas propriedades foram determinadas a partir das expressões A.4, A.5 e A.6. A Tabela A.4 representa os valores de entalpia padrão de formação, energia de Gibbs padrão de formação e capacidade calorífica das reações químicas consideradas nos cálculos termodinâmicos.

$$\Delta H_f^{\circ} = \sum H_f^{\circ} \text{Produtos} - \sum H_f^{\circ} \text{Reagentes} \quad (\text{A.4})$$

$$\Delta G_f^{\circ} = \sum G_f^{\circ} \text{Produtos} - \sum G_f^{\circ} \text{Reagentes} \quad (\text{A.5})$$

$$Cp_r = \sum Cp_f \text{ Produtos} - \sum Cp_f \text{ Reagentes} \quad (\text{A.6})$$

Tabela A.4: Entalpia padrão de formação ($\Delta H_{r_f}^\circ$), energia de Gibbs padrão de formação ($\Delta G_{r_f}^\circ$) e capacidade calorífica das reações químicas consideradas nos cálculos termodinâmicos.

$\Delta G_{r_f}^\circ$ kJ/mol	$\Delta H_{r_f}^\circ$ kJ/mol	$Cp_r(T)$ J.mol ⁻¹ K ⁻¹
C₃H₈O₃ → C₃H₆O₂ + H₂O		
Glicerol - Acetol		
-71,67	-26,76	$Cp_{r\text{Acetol}} = 36,627 - 0,147456T + 1,7535 \cdot 10^{-4}T^2 - 7,2616 \cdot 10^{-8}T^3$
C₃H₈O₃ → C₃H₄O + 2H₂O		
Glicerol - Acroleína		
-74,30	30,38	$Cp_{r\text{Acroleína}} = 68,026 - 0,229752T + 2,299 \cdot 10^{-4}T^2 - 8,1912 \cdot 10^{-8}T^3$
C₃H₈O₃ + H₂ → C₃H₆O + 2H₂O		
Glicerol - Propanal		
-139,61	-90,9	$Cp_{r\text{Propanal}} = 40,636 - 0,188226T + 2,2081 \cdot 10^{-4}T^2 - 8,7357 \cdot 10^{-8}T^3$
C₃H₈O₃ + H₂ → C₂H₄O + H₂O		
Glicerol - Álcool Alílico		
-80,41	-30,8	$Cp_{r\text{Álcool Alílico}} = 27,811 - 0,135026T + 1,4651 \cdot 10^{-4}T^2 - 5,5407 \cdot 10^{-8}T^3$
C₃H₈O₃ → CH₂O + C₂H₄O + H₂O		
Glicerol - Formaldeído + Vinil Álcool		
70,5	99,3	$Cp_{r\text{Formaldeído}} = 30,566 - 0,099906T + 8,3 \cdot 10^{-6}T^2 + 2,9824 \cdot 10^{-8}T^3$
C₃H₈O₃ + CH₂O + C₂H₄O + H₂O		
Glicerol - Formaldeído + Acetaldeído		
-23,71	62,9	$Cp_{r\text{Acetaldeído}} = 55,012 - 0,228406T + 2,556 \cdot 10^{-4}T^2 - 9,6576 \cdot 10^{-8}T^3$
C₃H₈O₃ + H₂ → C₃H₆O + 2H₂O		
Glicerol - Acetona		
-162,31	-116,4	$Cp_{r\text{Acetona}} = 62,357 - 0,179752T + 2,117 \cdot 10^{-4}T^2 - 8,0592 \cdot 10^{-8}T^3$
C₃H₈O₃ + CH₂O → C₄H₈O₃ + H₂O		
Glicerol - 1,3 dioxan-5-ol		
27,88	-28,5	$Cp_{r\text{1,3dioxan5ol}} = -26,084 + 0,060054T + 1,92 \cdot 10^{-5}T^2 - 3,597 \cdot 10^{-8}T^3$
2C₃H₈O₃ → C₆H₁₄O₅ + H₂O		
Glicerol - Diglicerol		
10,66	9,73	$Cp_{r\text{Diglicerol}} = 56,126 - 0,228076T + 3,2275 \cdot 10^{-4}T^2 - 1,47556 \cdot 10^{-7}T^3$
C₃H₈O₃ + 3/2 O₂ → 3CO₂ + 4H₂		
Glicerol - Dióxido de Carbono		
-237,91	-140,7	$Cp_{r\text{CO}_2} = 154,691 - 0,40132648T + 2,6612 \cdot 10^{-4}T^2 - 5,8013 \cdot 10^{-8}T^3$
C₃H₈O₃ → 3CO + 4H₂		
Glicerol - Monóxido de Carbono		
253,5	36,29	$Cp_{r\text{CO}} = 192,746 - 0,445654T + 3,4433 \cdot 10^{-4}T^2 - 1,0136 \cdot 10^{-7}T^3$

Apêndice B: Análise dos Produtos de Reação

B.1 Análise Cromatográfica da Fase Gasosa

Na Tabela B.1 estão descritas as condições cromatográficas e características da coluna utilizada no cromatógrafo para análise dos produtos gasosos.

Tabela B.1: Condições cromatográficas e características da coluna cromatográfica.

Características da Coluna Empacotada Hayesep D			
Comprimento		Diâmetro interno	
6 m		0,25 mm	
Condições cromatográficas (Gás de Arraste: Argônio)			
Temperatura da Coluna	Temperatura do Detector FID	Temperatura do Detector TCD	Temperatura do Injetor
50°C	250°C	250°C	250°C

Para quantificação dos supostos produtos resultantes da reação, ajustou-se uma curva de calibração para cada um deles, no intuito de se obter as vazões molares a partir das áreas obtidas nos cromatogramas. Para esta calibração, ajustou-se uma vazão volumétrica de 30 mL. min⁻¹ do gás de arraste (Argônio) e uma rampa de temperatura para que fossem feitas injeções na coluna cromatográfica de várias amostras de gases (que acredita-se estarem presentes no efluente reacional) cujas frações molares (y_i) eram conhecidas. Após injetadas, cada amostra gerou um cromatograma cujas áreas eram características das frações molares de seus respectivos compostos. Uma boa quantidade de pontos (y_i , A_i) para cada composto foi obtida, possibilitando a geração de gráficos, como mostra a Figura B.1, em que o coeficiente angular da reta gerada corresponde ao fator de resposta (f_i), utilizado para o cálculo da fração molar de cada composto presente no efluente gasoso (Equação B.1).

$$y_i = f_i \cdot A_{i\text{cromatográfica}} \quad (\text{B.1})$$

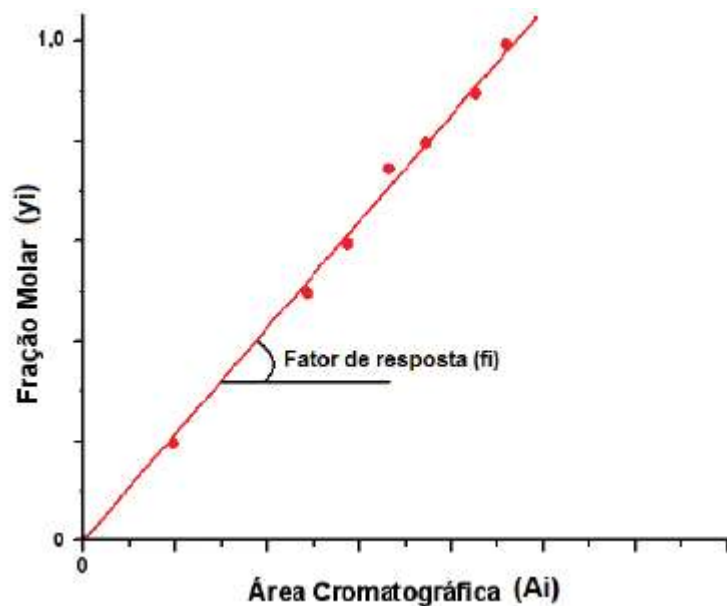


Figura B.1: Representação da curva de calibração de cada composto (fração molar em função da área cromatográfica).

Os valores dos fatores de resposta dos compostos calibrados estão reunidos na Tabela B.2.

Tabela B.2: Fatores de resposta e tempo de retenção obtidos a partir da calibração dos compostos.

Composto	Detector	Fator de resposta (fi)	Tempo de retenção (min)
Hidrogênio	TCD	$1,06 \cdot 10^{-7}$	2,7
Monóxido de carbono	TCD	$9,60 \cdot 10^{-7}$	3,5
Dióxido de carbono	TCD	$8,97 \cdot 10^{-7}$	10,5
Metano	FID	$1,10 \cdot 10^{-8}$	5,4
Etileno	FID	$6,46 \cdot 10^{-8}$	17,7
Etano	FID	$7,76 \cdot 10^{-8}$	20,3
Propileno	FID	$5,37 \cdot 10^{-8}$	28,5
Propano	FID	$6,45 \cdot 10^{-8}$	29,5
Metanol	FID	$1,08 \cdot 10^{-8}$	31,18
Acetaldeído	FID	$6,37 \cdot 10^{-9}$	31,85
Isobutano	FID	$3,95 \cdot 10^{-8}$	34,8
1-Buteno	FID	$3,73 \cdot 10^{-8}$	35,49
N-Butano	FID	$3,93 \cdot 10^{-8}$	36,11

B.2 Análise Cromatográfica da Fase Condensada

Na Tabela B.3 estão descritas as condições cromatográficas e características da coluna utilizada no cromatógrafo para análise dos produtos gasosos.

Tabela B.3: Condições cromatográficas e características da coluna cromatográfica.

Características da Coluna Supelcogel C-610H			
Comprimento		Diâmetro interno	
30 cm		7,8 mm	
Condições cromatográficas (Fase móvel: 0,1% de Ácido Fosfórico)			
Fluxo da fase móvel	Temperatura do Forno	Faixa de análise de Detector PDA	Volume do Injetor
0,7 mL.min ⁻¹	50°C	190-800 nm	20 µL

Para quantificação de todos supostos produtos resultantes da reação, ajustou-se uma curva de calibração para cada um deles, no intuito de se obter as vazões molares médias. Para esta calibração, ajustou-se uma vazão volumétrica da solução da fase móvel (0,1% de Ácido Fosfórico) de 0,7 mL.min⁻¹ e utilizou-se uma coluna supelcogel C-610H para que fossem feitas injeções de várias amostras líquidas (que acredita-se estarem presentes no efluente líquido reacional) cujas frações mássicas (x_i) eram conhecidas. Após injetadas, cada amostra gerou um cromatograma cujas áreas eram características das frações molares de seus respectivos compostos. Uma boa quantidade de pontos (x_i, A_i) para cada composto foi obtida, possibilitando a geração de gráficos, semelhantes ao mostrado na Figura B.1, em que o coeficiente angular da reta gerada corresponde ao fator de resposta (f_i), utilizado para o cálculo da fração molar de cada composto presente no efluente líquido (Equação B.2).

$$x_i = f_i \cdot A_{i\text{cromatográfica}} \quad (\text{B.2})$$

Os valores dos fatores de resposta dos compostos calibrados estão reunidos na Tabela B.4.

Tabela B.4: Fatores de resposta e tempo de retenção obtidos a partir da calibração dos compostos.

Composto	Fator de resposta (<i>f</i>)	Tempo de retenção (min)
Glicerol	$1,11 \cdot 10^{-5}$	12,02
Glicolaldeído dimer	$1,63 \cdot 10^{-6}$	11,15
Acetol	$1,11 \cdot 10^{-5}$	15,17
1,2-propanodiol	$3,47 \cdot 10^{-7}$	15,14
Acetaldeído	$3,00 \cdot 10^{-7}$	16,07
Formaldeído	$1,29 \cdot 10^{-5}$	17,30
Álcool Alílico	$1,22 \cdot 10^{-7}$	19,30
Acroleína	$3,00 \cdot 10^{-9}$	22,45

B.3 Cromatogramas da Fase Gasosa e Condensada

A Figura a seguir mostra o cromatograma dos produtos da fase condensada no detector de índice de refração (RID) para o exemplo de um teste com os catalisador Al_2O_3-600 .

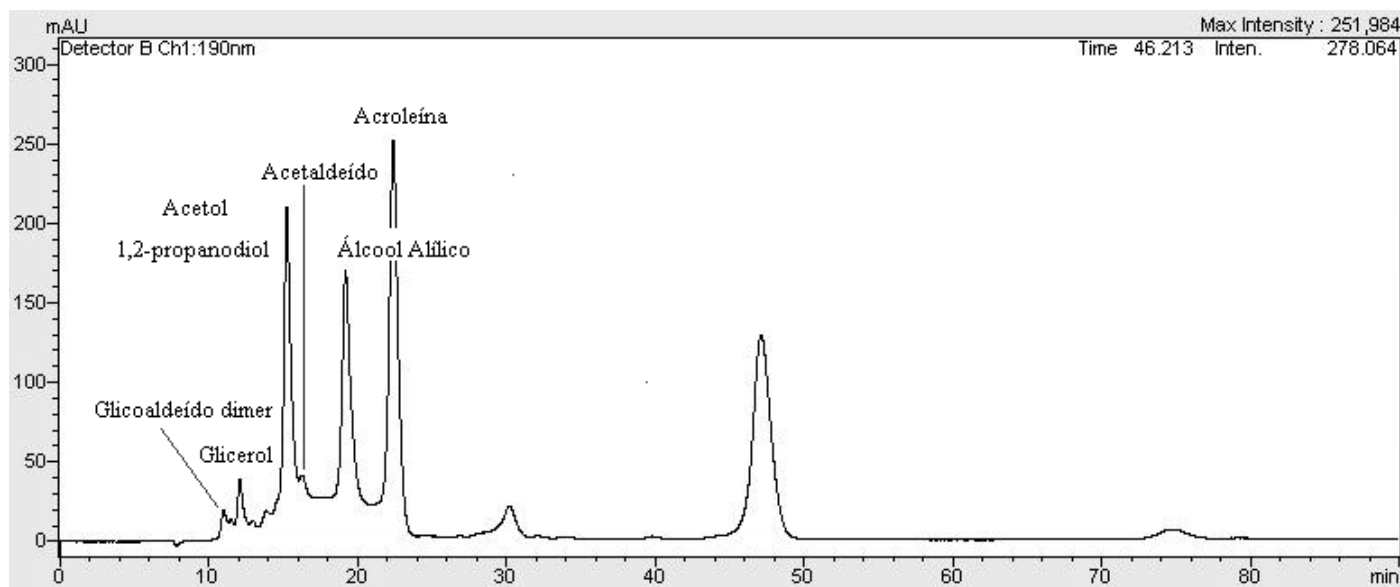


Figura B.2: Espectro Cromatografia Líquida (HPLC) catalisador Al_2O_3-600 .

Apêndice C: Cálculos de Dessorção a Temperatura Programada de Isopropilamina (TPD-IPA)

O objetivo desse apêndice é explicar como foram determinadas as quantidades de sítios ácidos presentes em cada catalisador.

- **Determinação do número de mols de sítios ácidos de Lewis**

A quantificação do sítios ácidos de Lewis presentes em uma amostra sólida está associada a quantidade de isopropilamina dessorvida dessa. Desta forma, primeiramente, para calibração do espectrofotômetro de massas empregado nesse procedimento, utilizou-se 1 mL da mistura do gás Hélio e isopropilamina a 288,15 K. A partir dessa mistura, determinou-se que a pressão de vapor da isopropilamina ($P_{v,IPA}$) sob esta temperatura correspondente a 386,59 mmHg. Através dos valores de pressão de vapor da isopropilamina e da pressão ambiente (P_{ATM}), determina-se a fração molar de isopropilamina na mistura (Equação C.1).

$$y_{IPA} = \frac{P_{v,IPA}}{P_{AMB}} \quad (C.1)$$

A partir da Equação C.2, determina-se o volume de isopropilamina utilizado para calibração.

$$V_{IPA} = V_T \cdot y_{IPA} \quad (C.2)$$

Através da Equação de Van der Waals para gases ideais (Equação C.3), determina-se o número de mols de isopropilamina utilizados na calibração.

$$P_{AMB} \cdot V_{IPA} = n_{IPA} \cdot R \cdot T_{AMB} \quad (C.3)$$

Em que: T_{AMB} representa a temperatura ambiente e R representa a constante dos gases.

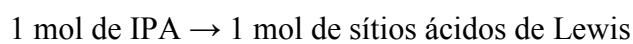
O sinal detectado pelo espectrômetro de massa correspondente a isopropilamina é o sinal detectado pela massa 44 ($m/e = 44$). Desta forma, utiliza-se da seguinte correlação:

$$n_{IPA} \rightarrow \bar{M}_{IPA}$$

Através dessa correlação e do valor da área do perfil de TPD obtido para o sinal, $m/e = 44$, determina-se o número de mols de isopropilamina que foi desorvida na amostra de catalisador ($n_{IPA,C}$) (Equação C.4).

$$n_{IPA,C} = \frac{A_{IPA,T} \cdot n_{IPA}}{\bar{M}_{IPA}} \quad (C.4)$$

Faz-se uso então da seguinte relação estequiométrica para determinação do número de mols de sítios ácidos de Lewis presentes no catalisador:



Por fim, tem-se a relação 1:1 entre o número de mols de isopropilamina e o número de sítios ácidos de Lewis. Sendo assim o número de mols de isopropilamina que foi desorvida no catalisador ($n_{IPA,C}$) correspondem ao número de mols de sítios ácidos de Lewis presentes neste ($n_{LEWIS,C}$), em outras palavras:

$$n_{IPA,C} = n_{LEWIS,C}$$

- **Determinação do número de mols de sítios ácidos de Bronsted**

A quantificação dos sítios ácidos de Bronsted presentes em uma amostra sólida está associada à quantidade de propeno desorvida dessa. Desta forma, primeiramente, para calibração do espectrofotômetro de massas empregado nesse procedimento, utilizou-se 0,30 mL de propeno. A partir desse volume de propeno obteve-se a área correspondente a esse como sendo $6,81877 \cdot 10^{-10}$. O sinal detectado pelo espectrômetro de massa correspondente ao propeno é o sinal detectado pela massa 41 ($m/e = 41$).

Através da Equação de Van der Waals para gases ideais (Equação C.5), determina-se o número de mols de propeno utilizados na calibração.

$$P_{AMB} \cdot V_{PROPENO} = n_{PROPENO} \cdot R \cdot T_{AMB} \quad (C.5)$$

Desta forma, tem-se a seguinte igualdade:

$$n_{PROPENO} = 6,81877 \cdot 10^{-10}$$

Através dessa igualdade e do valor da área do perfil de TPD obtido para o sinal, m/e = 44, determina-se o número de mols de isopropilamina que foi desorvida na amostra de catalisador ($n_{PROPENO,C}$) (Equação C.6).

$$n_{PROPENO,C} = \frac{6,81877 \cdot 10^{-10} \cdot n_{PROPENO}}{A_{PROPENO,C}} \quad (C.6)$$

Apêndice D: Cálculos de Oxidação a Temperatura Programada (TPO)

O objetivo desse apêndice é explicar como foram determinadas as quantidades de carbono depositadas em cada catalisador durante o período reacional.

- **Determinação do número de mols de dióxido de carbono formada.**

A determinação da quantidade de carbono formado durante o período reacional está associada a quantidade de dióxido de carbono formada quando a amostra de catalisador é submetido a um fluxo de gás oxigênio e uma rampa de temperatura. O sinal detectado pelo espectrômetro de massa correspondente ao dióxido de carbono é o sinal detectado pela massa 44 ($m/e = 44$).

Após o período de análise de uma determinada massa da amostra de catalisador ($m_{\text{catalisador}}$), foram realizados pulsos de um volume correspondente a 1 mL de dióxido de carbono. Através da média das áreas correspondentes a esses pulsos ($M_{CO_2}^-$), chega-se a seguinte correlação:

$$1\text{mL de } CO_2 \rightarrow M_{CO_2}^-$$

Através da Equação de Van der Waals para gases ideais (Equação D.1), determina-se o número de mols de dióxido de carbono (n_{CO_2}) utilizados na calibração.

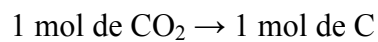
$$P_{AMB} \cdot (1\text{mL}) = n_{CO_2} \cdot R \cdot T_{AMB} \quad (\text{D.1})$$

Em que: T_{AMB} representa a temperatura ambiente e R representa a constante dos gases.

Através da área total obtida através do perfil de TPO da amostra ($n_{CO_2,T}$) é possível a determinação do número de mols de dióxido de carbono formado. A partir da Equação D.2 é possível a determinação do número de mols de dióxido de carbono formados por grama de catalisador ($n_{CO_2,C}$).

$$n_{CO_2,C} = \left(\frac{A_{CO_2,T} \cdot n_{CO_2}}{\bar{M}_{CO_2}} \right) (m_{catalisador})^{-1} \quad (D.2)$$

Faz-se uso então da seguinte relação estequiométrica para determinação do número de mols de carbono formados sobre o catalisador durante o período reacional:



Por fim, tem-se a relação 1:1 entre o número de mols de dióxido de carbono e o número de mols de carbono. Sendo assim o número de mols de dióxido de carbono formados por gramas de catalisador ($n_{CO_2,C}$) correspondem ao número de mols de carbono formados durante o período reacional por grama de catalisador ($n_{C,C}$), em outras palavras:

$$n_{CO_2,C} = n_{C,C}$$

Apêndice E: Equação de Arrhenius

A representação gráfica da Equação de Arrhenius linearizada aplicada aos testes catalíticos com os catalisadores $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-350}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-600}$, $\text{NbOPO}_4\text{-350}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-400}$ e ZeFAU-500 são representados pelas Figuras E.1, E.2, E.3, E.4 e E.5. A Tabela E.1 representa as equações obtidas através da linearização dos dados.

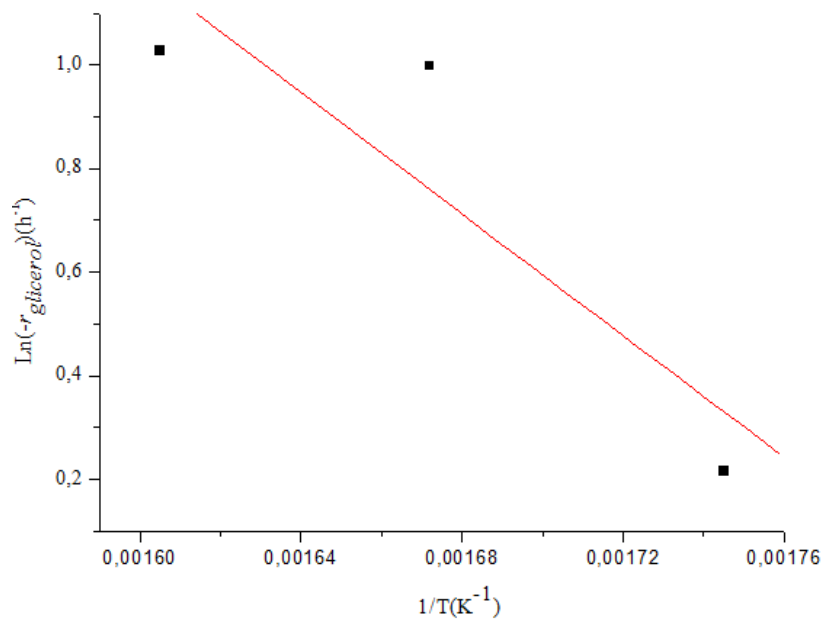


Figura E.1: Linearização da Equação de Arrhenius para o catalisador $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-350}$.

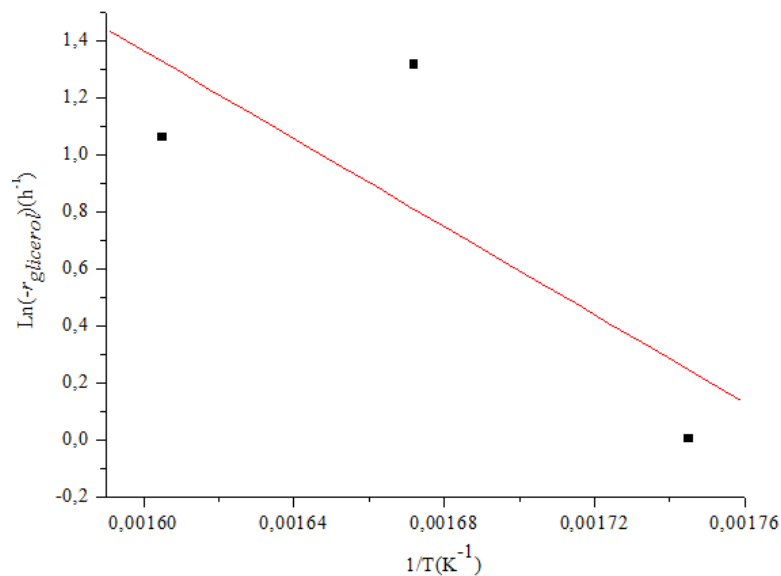


Figura E.2: Linearização da Equação de Arrhenius para o catalisador Al_2O_3 -600.

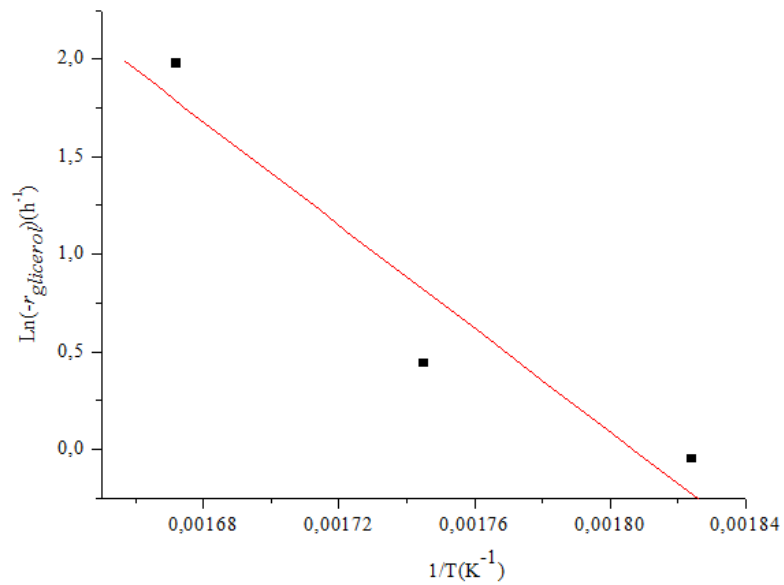


Figura E.3: Linearização da Equação de Arrhenius para o catalisador NbOPO_4 -350.

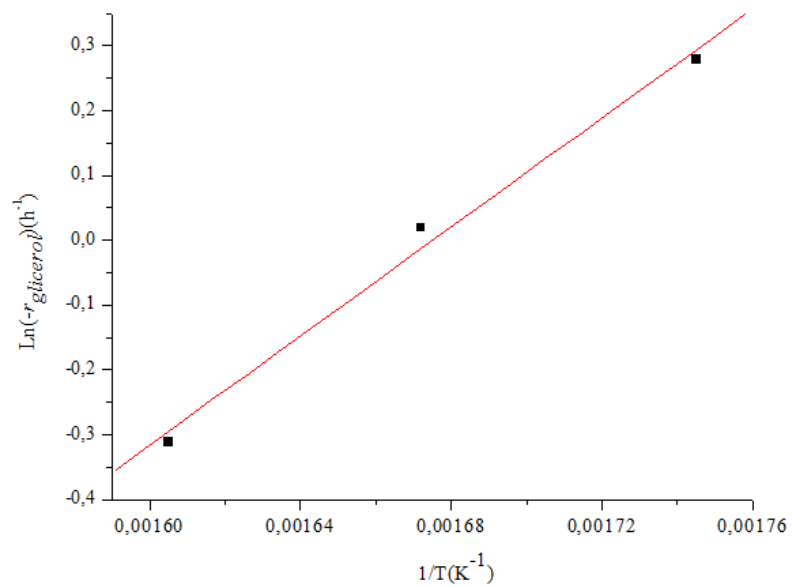


Figura E.4: Linearização da Equação de Arrhenius para o catalisador Nb_2O_5 -400.

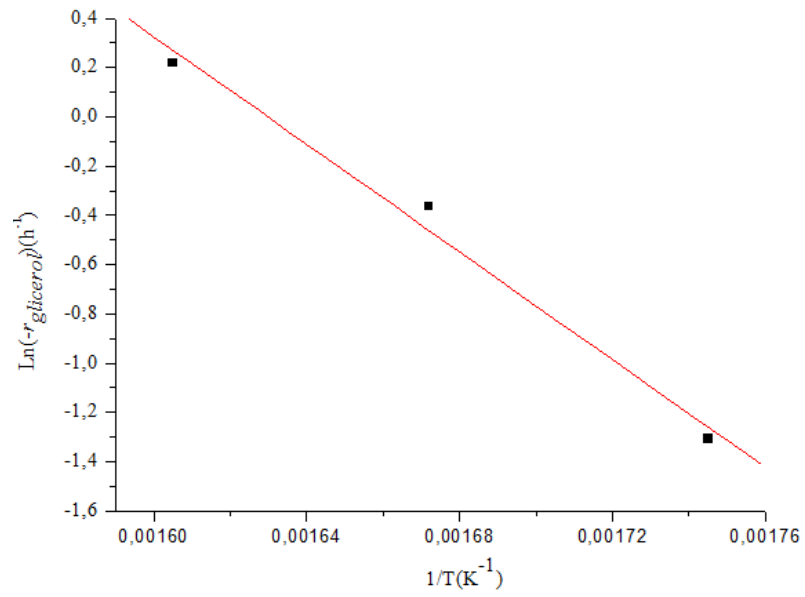


Figura E.5: Linearização da Equação de Arrhenius para o catalisador ZeFAU-500.

Tabela E.1: Equações obtidas através da linearização dos dados.

Catalisador	Equação	R ²
Al ₂ O ₃ -350	$y = 10,583 - 5876,035.x$	0,7978
Al ₂ O ₃ -600	$y = 13,700 - 7711,438.x$	0,6024
NbOPO ₄ -350	$y = 23,953 - 13259,024.x$	0,9065
Nb ₂ O ₅ -400	$y = -7,046 + 4206,464.x$	0,9910
ZeFAU-500	$y = 17,828 - 10939,557.x$	0,9876