



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Síntese de peneiras moleculares contendo bismuto e sua
aplicação como catalisadores no aproveitamento do glicerol**

FERNANDA TEIXEIRA CRUZ

Salvador – Bahia

2017

FERNANDA TEIXEIRA CRUZ

**Síntese de peneiras moleculares contendo bismuto e sua
aplicação como catalisadores no aproveitamento do glicerol**

Tese submetida ao Programa de Pesquisa e Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutora em Química.

Orientador: Prof. Dr. Artur José Santos Mascarenhas

Co-orientadora: Profa. Dra. Heloysa Martins Carvalho Andrade

Salvador – Bahia

2017

Teixeira Cruz, Fernanda
Síntese de peneiras moleculares contendo bismuto e sua
aplicação como catalisadores no aproveitamento do glicerol /
Fernanda Teixeira Cruz. -- Salvador, 2017.
114 f. : il

Orientador: Artur José Santos Mascarenhas.
Coorientador: Heloysa Martins Carvalho Andrade.
Tese (Doutorado - Programa de Pós Graduação em Química) --
Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, 2017.

1. Glicerol. 2. Desidratação Oxidativa. 3. ácido acrílico. 4.
zeólito. 5. bismuto. I. Santos Mascarenhas, Artur José. II.
Martins Carvalho Andrade, Heloysa. III. Título.


TERMO DE APROVAÇÃO

FERNANDA TEIXEIRA CRUZ SANTOS


“Síntese de peneiras moleculares contendo bismuto e sua aplicação como catalisadores no aproveitamento do glicerol”

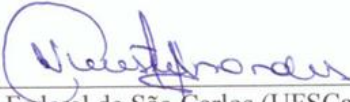
Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

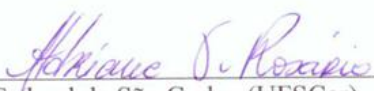
Prof. Dr. Artur José Santos Mascarenhas 
Doutorado em Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Universidade Federal da Bahia

Prof^ª. Dr^ª. Heloysa Martins Carvalho Andrade 
Doutorado em Química, Universidade de São Paulo (USP)
Universidade Federal da Bahia

Prof^ª. Dr^ª. Tereza Simonne Mascarenhas Santos 
Doutorado em Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Universidade Estadual de Feira de Santana

Prof^ª. Dr^ª. Edelza Lopes dos Santos 
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Instituto Federal da Bahia

Prof^ª. Dr^ª. Valéria Cristina Fernandes 
Doutorado em Química, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)
Universidade Federal da Bahia

Prof^ª. Dr^ª. Adriane Viana do Rosário 
Doutorado em Química, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)
Universidade Federal da Bahia

Salvador, 27 de janeiro de 2017.

DEDICATÓRIA

- A minha querida mãe, Eunice, a quem serei eternamente grata por tudo que fez e faz por mim, a qual é um exemplo de fé, perseverança e força. E que muito me ajudou com sua compreensão, força e estímulo constante.
- Ao meu amado filho, Pedro Henrique que é a minha luz, o presente que Deus me deu.
- Aos meus irmãos e meu Pai pela compreensão e carinho.
- A Deus que é a essência de todas as coisas

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho só foi possível graças à colaboração de muitas pessoas que acreditaram e/ou colaboraram direta ou indiretamente na sua execução. Gostaria de expressar a minha gratidão a todos que participaram comigo nesta jornada:

Ao Prof. Dr. **Artur José Santos Mascarenhas**, pela orientação, por acreditar na minha capacidade para a execução do projeto, pelos momentos de compreensão e da amizade que construímos.

À Profa. Dra. **Heloyza Martins Carvalho Andrade**, pela co-orientação.

Aos amigos do Laboratório de Catálise e Materiais (LABCAT): **Ednaldo, Fábio** (Shellgás), **Olivalter, Ingrid, Jefferson, Raildo, Camilinha, Marina, Mauricio, Alex Santiago, Fredson, Oseas** (Goxthoso), **Robson, Gerônimo, Nilton, Vilberto, Viviane, Danilo, Darlan, Thamyris, Nicholas, Jéssica, Kamilla, Tatiane, Laíse, Raimundo, André, Pedro, Raiane e Thiala** pelos inesquecíveis momentos de aprendizado, trabalho e descontração.

À **Melo** por ter sido meu primeiro aluno de iniciação científica como tutora e que antes mesmo do trabalho científico tornou-se um amigo de muitas risadas e bons momentos.

À **Wesllen**, um IC físico que se tornou químico e me ensinou como é necessário ter paciência com o outro. E que tomar atitudes duras muitas vezes é necessário quando se percebe que aquele alguém pode dar o seu melhor.

À **Isabela, Núbia e Tainá** minhas queridas tutorandas de iniciação científica por permitirem que as orientasse e pudesse ensinar e aprender o fazer ciência.

À **Arão**, agregado do LABCAT, cheio de vontade em ser um químico apesar de engenheiro.

À **Darllen** um grande amigo e parceiro nas noites dos testes catalíticos sempre vibrando comigo a cada resultado.

E um agradecimento especial a **Camila Carriço** (Camilona), pela verdadeira e profunda amizade, conselhos, pois apesar de distante sempre presente na minha vida.

À **Tenilson e Elias** pela disposição na realização das análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Aos meus familiares: **Pedro Henrique** (filho), **Eunice** (mãe), **Antônio José** (pai), **Fabiane** (irmã), **Felipe** (irmão), pelo incentivo, amor, carinho e compreensão nessa jornada.

Ao CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pela bolsa de estudos.

RESUMO

O aproveitamento do glicerol é uma etapa fundamental para a valorização da cadeia produtiva do biodiesel, visto que é coproduto na reação de transesterificação de óleos vegetais. Diante da necessidade de agregar valor ao glicerol, várias rotas têm sido estudadas no sentido de convertê-lo a *commodities* de maior valor agregado. Dentre as rotas avaliadas para o aproveitamento do glicerol destacam-se as reações de desidratação e desidratação oxidativa, que produzem acroleína e ácido acrílico, respectivamente, que são matérias primas importantes para produção de fármacos, tintas, polímeros superabsorventes, entre outros. A literatura relata a utilização de diversos catalisadores ácidos para a etapa de desidratação, dentre os quais se destacam os zeólitos, devido às propriedades ácidas e texturais que podem ser ajustadas a partir da escolha de uma topologia zeolítica adequada e da razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Por outro lado, para a etapa de oxidação da acroleína a ácido acrílico faz-se necessário à presença de um sítio metálico para atuar com a função redox. A inserção de bismuto em zeólitos (SABiOs) resultaria em catalisadores bifuncionais, ou seja, que possuem simultaneamente sítios ácidos e redox, capazes de catalisar a desidratação oxidativa do glicerol a ácido acrílico em uma única etapa. Em trabalhos anteriores, foram preparados zeólitos de topologia MFI contendo bismuto por síntese direta com tratamento hidrotérmico estático, mostrando que o aumento da razão molar Bi/Al resulta no aumento da acidez, provavelmente devido à formação de uma nova espécie de sítios, associada com a presença dos *clusters* óxidos de bismuto dispersos nos canais do zeólito ZSM-5. A conversão de glicerol e a seletividade à acroleína é crescente à medida que a razão molar Bi/Al aumenta até 0,33, mas para valores acima deste ocorre o decaimento. Diante disto, nesta tese foram sintetizados zeólitos de outras topologias (FAU, BEA e MOR) contendo bismuto na razão molar Bi/Al = 0,33, caracterizados e avaliados como catalisadores bifuncionais na reação de desidratação oxidativa de glicerol a ácido acrílico em uma única etapa. Os resultados obtidos mostram que a inserção do bismuto causa diminuição na conversão de glicerol e aumento nas seletividades à acroleína e ácido acrílico em todos os catalisadores investigados. No entanto a produção de ácido acrílico é baixa quando comparado com os catalisadores zeolíticos contendo vanádio ou de óxidos mistos do tipo VWNb, provavelmente porque a temperatura de redução dos *clusters* de óxido de bismuto ocorre em valores superiores aos empregados na reação. Para potencializar a função redox, o catalisador Bi-MFI foi impregnado com o teor de 5% dos seguintes metais de transição V, Mo ou W. Os catalisadores V/Bi-MFI, Mo/Bi-MFI e W/Bi-MFI foram avaliados na reação de interesse, observando-se que a presença dos metais de transição favoreceu ao aumento da conversão e seletividades à acroleína e ácido acrílico. Os maiores rendimentos em ácido acrílico foram observados no catalisador V/Bi-MFI que obteve um máximo de seletividade de 35% após 10h de reação. Desta forma, o catalisador Bi-MFI impregnado com vanádio é promissor para a reação de desidratação oxidativa do glicerol.

Palavras Chaves: glicerol, desidratação oxidativa, ácido acrílico, zeólito, bismuto

ABSTRACT

The use of glycerol is a fundamental step for the valorization of the biodiesel production chain, since it is a co-product in the transesterification reaction of vegetable oils. Several routes have been studied in order to convert glycerol to higher value added commodities. Among the evaluated routes are the gas phase dehydration and oxidative dehydration reactions, which produce acrolein and acrylic acid, respectively, which are important raw materials for the production of drugs, paints, superabsorbent polymers, among others. The literature reports the use of several acid catalysts for the dehydration step, among which the zeolites stand out due to the acidic and textural properties that can be adjusted by choosing a suitable zeolite topology and the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio. On the other hand, for the oxidation step of acrolein to acrylic acid it is necessary to have a redox metal in the catalyst composition. The insertion of bismuth into zeolites (SABiOs) would result in bifunctional catalysts, i.e., that simultaneously possess acid and redox sites, able of catalyzing the oxidative dehydration of glycerol to acrylic acid in a single step. In a previous work, MFI zeolites containing bismuth were prepared by direct synthesis under static hydrothermal treatment conditions, showing that the increase of the Bi/Al molar ratio resulted in higher acidity, probably due to the formation of a new type of acid site, associated with the presence of bismuth oxide clusters in the ZSM-5 zeolite channels. The conversion of glycerol and selectivity to acrolein increases as the Bi/Al molar ratio up to 0.33, but decreases for higher values. In this thesis, bismuth containing zeolites with different topologies (FAU, BEA and MOR) were prepared with molar ratio $\text{Bi/Al} = 0.33$, characterized and then evaluated as bifunctional catalysts in the oxidative dehydration of glycerol to acrylic acid in a single step. The results show that the insertion of bismuth causes decrease in glycerol conversion and increase in selectivities to acrolein and acrylic acid for all investigated catalysts. However, the production of acrylic acid is still very low when compared to vanadium containing zeolite catalysts or VWNb mixed oxides, probably because the reduction of the bismuth oxide clusters occurs in higher temperatures than those used in the reaction. To enhance the redox function, the Bi-MFI catalyst was impregnated with 5 wt% of V, Mo or W transition metals. The catalysts V/Bi-MFI, Mo/Bi-MFI and W/Bi-MFI were evaluated in the reaction, showing that the presence of the transition metals favored the increase of the conversion and selectivities to both acrolein and acrylic acid. The highest acrylic acid yield was observed for the V/Bi-MFI catalyst, which attained 35% of selectivity after 10h of reaction. Thus, vanadium impregnated Bi-MFI is a promising catalyst for the oxidative dehydration reaction of glycerol.

Keywords: glycerol, oxidative dehydration, acrylic acid, zeolite, bismuth

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Produção nacional de biodiesel puro B100	20
Figura 2. Reação de desidratação do glicerol a acroleína e acetol	21
Figura 3. Conversão do glicerol a ácido acrílico	22
Figura 4. Esquema dos possíveis mecanismos por catálise ácida da reação de desidratação do glicerol sobre zeólitos	27
Figura 5. Mecanismo Mars-van Krevelen na oxidação da acroleína ao ácido acrílico nos sítios redox.	27
Figura 6. Diferentes topologias dos zeólitos: (a) ZSM-5 (MFI); (b) Beta (BEA); (C) Y (FAU) e (d) Mordenita (MOR).....	32
Figura 7. Topologia do zeólito ZSM-5 (MFI).....	33
Figura 8. Topologia do zeólito Beta (BEA)	35
Figura 9. Topologia do zeólito Y (FAU)	37
Figura 10. Topologia do zeólito Mordenita (MOR).....	38
Figura 11. Fluxograma do gel de sementes do zeólito de topologia MFI	41
Figura 12. Fluxograma do gel de síntese do zeólito de topologia MFI	42
Figura 13. Fluxograma do gel de síntese do zeólito de topologia BEA	43
Figura 14. Fluxograma do gel de sementes e síntese do zeólito de topologia FAU..	45
Figura 15. Fluxograma do gel síntese do zeólito de topologia MOR	46
Figura 16. Fluxograma da impregnação do Bi/zeólito com V, Mo ou W	48
Figura 17. Esquema experimental do teste catalítico para reação de desidratação do glicerol.....	53
Figura 18. Difrátogramas de raios-X de zeólitos com diferentes topologias na forma ácida (a) sem bismuto e (b) contendo bismuto.....	54
Figura 19. Infravermelho dos SABiOs de diferentes topologias sem bismuto(a) e contendo bismuto (b).....	55
Figura 20. TG/DTG dos SABiOs de topologia MFI sem bismuto (a) e contendo bismuto (b).	58
Figura 21. TG/DTG dos SABiOs de topologia BEA: sem bismuto (a) e contendo bismuto (b)	59
Figura 22. TG/DTG dos SABiOs de topologia FAU sem bismuto (a) e contendo bismuto (b)	59
Figura 23. TG/DTG dos SABiOs de topologia MOR: sem bismuto (a) e contendo bismuto (b).	60
Figura 24. Microscopia eletrônica de varredura para os zeólitos de diferentes topologias, obtidos com diferentes razões molares Bi/Al. MFI magnificação de 4000 (a); Bi/MFI magnificação de 3000 (b); BEA magnificação de 20000 (c); Bi/BEA	

magnificação de 20000 (d); FAU magnificação de 43000 (e); Bi/FAU magnificação de 43000 (f); MOR magnificação de 10000 (g); Bi/MOR magnificação de 10000 (h) 65

Figura 25: Isotermas de adsorção dos SABiOs de diferentes topologias: (a) MFI; (b) BEA; (c) FAU e (d) MOR. 66

Figura 26. Perfis de TPD-NH₃ dos SABiOs com diferentes topologias sem bismuto (a) e contendo bismuto (b). As linhas representam: – Curva experimental; – Curva simulada. 69

Figura 27. TPR-H₂ dos SABiOs com diferentes topologias contendo bismuto na forma sódica (a) e após conversão à forma ácida (b) 71

Figura 28. Espectro de absorção por DRS UV-vis dos SABiOs com diferentes topologias contendo bismuto. 74

Figura 29. Curvas de conversão do glicerol (a), seletividade a acroleína (b) e seletividade a ácido acrílico (c) em função do tempo de reação na desidratação oxidativa do glicerol com os catalisadores zeolíticos de diferentes topologias sem bismuto. Condições do teste: massa de catalisador = 100 mg, vazão de glicerol = 2,0 mL h⁻¹, vazão de gás de arraste = 30 mL min⁻¹, temperatura = 320°C..... 77

Figura 30. Curvas de conversão do glicerol (a), seletividade a acroleína (b) e seletividade a ácido acrílico (c) em função do tempo de reação na desidratação oxidativa do glicerol com os catalisadores zeolíticos de diferentes topologias com bismuto. Condições do teste: massa de catalisador = 100 mg, vazão de glicerol = 2,0 mL h⁻¹, vazão de gás de arraste = 30 mL min⁻¹, temperatura = 320°C..... 80

Figura 31. Curvas de conversão do glicerol (a), seletividade a acroleína (b) e seletividade a ácido acrílico (c) em função do tempo de reação na desidratação oxidativa do glicerol com os catalisadores zeolíticos variando a razão molar Bi/Al. Condições do teste: massa de catalisador = 100 mg, vazão de glicerol = 2,0 mL h⁻¹, vazão de gás de arraste = 30 mL min⁻¹, temperatura = 320°C..... 84

Figura 32. Curvas de conversão do glicerol (a), seletividade a acroleína (b) e seletividade a ácido acrílico (c) em função do tempo de reação na desidratação oxidativa do glicerol com catalisadores zeolíticos variando o metal de transição como co-catalisador. Condições do teste: massa de catalisador = 100 mg, vazão de glicerol = 2,0 mL h⁻¹, vazão de gás de arraste = 30 mL min⁻¹, temperatura = 320°C. 90

Figura 33. Rotas reacionais durante a reação de desidratação oxidativa do glicerol 93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Comparação dos desempenhos dos catalisadores aplicados na reação de desidratação oxidativa de glicerol em fase gasosa, após 10 h de duração, com os dados reportados na literatura de conversão de glicerol, seletividade à acroleína e ácido acrílico, temperatura e WHSV..	26
Tabela 2. Razões molares nominais empregadas na síntese hidrotérmica dos SABiOs de topologia MFI, BEA, FAU e MOR.....	40
Tabela 3. Atribuição das bandas vibracionais dos óxidos de bismuto no infravermelho.....	56
Tabela 4. Distribuição de perda de massa relativa das amostras de diferentes topologias.....	61
Tabela 5. Análise elementar por EDX dos SABiOs de diferentes topologias.	62
Tabela 6. Análise textural dos SABiOs de diferentes topologias.....	67
Tabela 7. Quantificação de sítios ácidos por TPD-NH ₃ dos SABiOs de diferentes topologias.....	70
Tabela 8. Análise quantitativa dos dados do TPR-H ₂ dos SABiOs de diferentes topologias.....	72
Tabela 9. Energia de band gap (E _g) dos SABiOs de diferentes topologias.....	74
Tabela 10. Avaliação catalítica de 2 e 10 h dos SABiOs de diferentes topologias contendo conversão de glicerol, rendimento à acroleína, rendimento a ácido acrílico, seletividade aos produtos e quantificação de coque.....	82
Tabela 11. Avaliação catalítica de 2 e 10 h do efeito da razão Bi/Al sobre a atividade do catalisador Bi/MFI contendo conversão de glicerol, rendimento à acroleína, rendimento de ácido acrílico, seletividade aos produtos e quantificação de coque ..	86
Tabela 12. Estudo de reciclagem do catalisador Bi/MFI = 0,33, contendo conversão de glicerol, rendimento à acroleína, rendimento de ácido acrílico, seletividade aos produtos e quantificação de coque.....	88
Tabela 13. Avaliação catalítica de 2 e 10 h do efeito da adição de co-catalisadores (V,Mo,W) sobre a atividade do catalisador Bi/MFI contendo conversão de glicerol, rendimento à acroleína, rendimento de ácido acrílico, seletividade aos produtos e quantificação de coque.....	91
Tabela 14. Análise comparativa do desempenho de catalisadores H-ZSM-5 (MFI) na desidratação oxidativa do glicerol após 10h de reação.....	93

LISTAS DE SÍMBOLOS, ABREVIATURAS E SIGLAS

SABiOs	- Silicon - Aluminium - Bismuth - Oxides
BEA	- Zeólito beta
FAU	- Zeólito faujasita
MFI	- Zeólito ZSM-5
MOR	- Zeólito mordenita
MWW	- Zeólito MCM-22
FER	- Zeólito ferrierita
IZA	- International Zeolite Association (Associação Internacional de zeólitos)
LTA	- Linde tipo A
USC	- Unidade secundária de construção
TPAOH	- Hidróxido de tetrapropilamônio
TEAH	- Hidróxido de trietilamônio
SAPOs	- Silicoaluminofosfatos
WHSV	- Velocidade Espacial Horária Mássica (Weigth Hourly Space Velocity)
DRX	- Difractometria de Raios-X
FTIR	- Infravermelho com Transformada de Fourier
TG	- Termogravimetria
DTG	- Termogravimetria derivativa
EDX	- Análise Elementar por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia
MEV	- Microscopia eletrônica de varredura
BET	- Brunauer, Emmett e Teller
BJH	- Barrett, Joyner,
H-K	- Horvath-Kawazoe
D-R	- Dubinin-Radushkevich
S_{BET}	- Área superficial específica calculada pelo método BET ($m^2 \cdot g^{-1}$)
$S_{Microporos}$	- Área de microporos ($m^2 \cdot g^{-1}$)
$S_{externa}$	- Área de externa ($m^2 \cdot g^{-1}$)

V_m	-	Volume de microporos (mL g^{-1})
D_p	-	Diâmetro de poro
TPD-NH ₃	-	Dessorção Termoprogramada de Amônia
TCD	-	Detector de Condutividade Térmica
TPR-H ₂	-	Redução Termoprogramada de Hidrogênio
DRS	-	Espectroscopia por Reflectância Difusa no UV-Vis
CG	-	Cromatógrafo a gás
FID	-	Detector de Ionização em chama
χ	-	Conversão
s		Seletividade
η	-	Rendimento

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	18
2.1. OBJETIVO GERAL	18
2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS	18
3. REVISÃO DE LITERATURA	19
3.1. APROVEITAMENTO DO GLICEROL.....	19
3.2. DESIDRATAÇÃO OXIDATIVA DE GLICEROL	21
3.3. CATALISADORES PARA DESIDRATAÇÃO OXIDATIVA	23
3.3.1 Catalisadores não zeolíticos	24
3.3.2 Catalisadores zeolíticos	27
3.3.3 Catalisadores zeolíticos contendo bismuto	30
3.4 ESTRUTURA DOS ZEÓLITOS	32
3.4.1 Zeólito ZSM-5	32
3.4.2 Zeólito Beta	34
3.4.3 Zeólito Y	36
3.4.4 Zeólito Mordenita	38
4. METODOLOGIA	40
4.1. SÍNTESE DE PENEIRAS MOLECULARES.....	40
4.1.1 Síntese do zeólito de topologia MFI	40
4.1.2 Síntese do zeólito de topologia BEA	43
4.1.3 Síntese do zeólito de topologia FAU	44
4.1.4 Síntese do zeólito de topologia MOR	46
4.1.5 Conversão dos zeólitos à forma ácida	47
4.1.6 Preparação de catalisadores bimetálicos	47
4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	49
4.3. AVALIAÇÃO CATALÍTICA	52
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	54
5.1.1 Difratomia de raios-X	54
5.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho	55
5.1.3 Termogravimetria	57
5.1.4 Análise Elementar	61
5.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura	63

5.1.6 Propriedades texturais	66
5.1.7 Dessorção termoprogramada de amônia (TPD-NH ₃)	68
5.1.8 Redução termoprogramada (TPR-H ₂)	70
5.1.9. Espectroscopia por Reflectância Difusa no UV-vis (DRS)	73
5.2. AVALIAÇÃO CATALÍTICA	75
5.2.1 Influência da topologia zeolítica	75
5.2.2 Efeito da adição de bismuto	78
5.2.3 Efeito da razão Bi/Al sobre a atividade do catalisador Bi/MFI	83
5.2.4 Estudo da Reciclagem do catalisador	87
5.2.5. Efeito da adição de co-catalisadores (V, Mo, W).....	89
6. CONCLUSÕES	95
7. PERSPECTIVAS FUTURAS.....	97
8. REFERÊNCIAS.....	98
APÊNDICE A.....	106
APÊNDICE B	109
APÊNDICE C	111
ANEXO	112

1. INTRODUÇÃO

A busca por energias renováveis incentivou e intensificou a produção de biocombustíveis, dentre os quais se destaca o biodiesel¹. O biodiesel é produzido através da reação de transesterificação de óleos vegetais e/ou gorduras animais (triglicerídeos), gerando glicerol como coproduto desta reação.

O aumento da produção de biodiesel resultou em um aumento da oferta de glicerol no mercado, o que causou uma queda brusca do seu valor comercial². Por esse motivo, pesquisas vêm sendo realizadas com o objetivo de aproveitar o glicerol oriundo da produção do biodiesel, convertendo-o a outro produto de maior valor agregado³. Uma das rotas mais promissoras é a desidratação oxidativa do glicerol a ácido acrílico, que é matéria prima indispensável na fabricação de polímeros¹⁻³. Esta conversão pode ser conduzida de duas formas:

- i) Em duas etapas em que, na primeira, o glicerol é desidratado a acroleína através de um catalisador ácido e, na segunda, a acroleína é oxidada a ácido acrílico sobre um catalisador redox³.
- ii) Em apenas uma etapa, em que o glicerol sofre desidratação e oxidação sobre um catalisador bifuncional, ou seja, que possua simultaneamente função ácida e redox⁴.

Na reação de desidratação do glicerol à acroleína os catalisadores utilizados podem ser de dois grupos: i) não zeolíticos, incluindo óxidos mistos, fosfatos e heteropoliácidos, ou misturas destes⁵⁻⁷; e ii) zeolíticos⁸⁻¹¹. O uso de zeólitos como catalisadores na desidratação do glicerol tem sido extensivamente estudado nos últimos anos como um caminho promissor e sustentável para produzir acroleína e outros produtos de maior valor agregado a partir do glicerol proveniente da reação

de obtenção do biodiesel ^{1,2}. As propriedades ácidas e texturais dos zeólitos são os principais fatores que contribuem para um melhor desempenho catalítico, porém diferentes zeólitos, apresentando canais e/ou cavidades com tamanhos específicos, promovem diferentes seletividades ao produto desejado¹². Na literatura, as topologias zeolíticas que apresentaram melhores desempenhos catalíticos foram: (Beta) BEA^{12,14}, (Faujasita) FAU¹², (Mobil Five)MFI¹⁰, (Mordenita) MOR¹², (Mobil twenty two) MWW^{11,13} e (Ferrierita) FER¹⁵. Para todas elas, o problema da rápida desativação por formação de coque é uma questão fundamental a ser resolvida, a fim de que catalisadores zeolíticos possam ser empregados em processos industriais de aproveitamento do glicerol.

Alguns resultados na literatura indicam que a diminuição do tamanho dos poros conduz a uma maior seletividade, enquanto que o aumento do diâmetro de poros, assim como a acidez, conduz a conversões mais elevadas, mas também a rápida desativação por formação de depósitos carbonáceos sobre a superfície, bloqueando os sítios ácidos¹⁶. No entanto podem ser utilizadas estratégias para auxiliar nesta limitação, tais como: i) ajuste da composição do catalisador e/ou propriedades ácidas; ou ii) alteração nos parâmetros operacionais do processo reacional. Outras estratégias, como ciclos de queima de coque na presença de uma atmosfera oxidante após cada ciclo reacional¹⁵; a co-alimentação de ar durante a avaliação catalítica¹¹; ou ainda o uso de reator de leito móvel¹⁷ têm sido propostas na literatura. O uso de atmosfera oxidante durante a desidratação do glicerol tem sido utilizada como a principal estratégia para evitar a formação de coque, limitando a adsorção de espécies carbonáceas ^{17,18}.

Os compostos carbonáceos são produzidos através de reações sucessivas dos produtos primários e a formação de coque seria fortemente dependente das

propriedades catalíticas dos zeólitos, tais como a área superficial, volume de poros e a densidade de sítios ácidos, que diminuem a difusão do glicerol no interior dos microporos dos zeólitos.¹⁹

A introdução de cátions metálicos na estrutura zeolítica criaria sítios redox, que favorecem a etapa de oxidação da acroleína a ácido acrílico. A vantagem na utilização destes íons de metais de transição com potencial redox, tendo oxigênio molecular no meio reacional, uma maior seletividade a ácido acrílico e menor formação de coque. Dentre os catalisadores mais estudados estão os óxidos de Mo/V^{20,21}, W/V²¹, V/W/Nb²², MeO–Al₂O₃–PO₄²³, e os catalisadores zeolíticos V-BEA²⁴, V₂O₅/MFI²³.

Estudos anteriores mostraram que a adição do bismuto em zeólitos por síntese hidrotérmica direta incrementa suas propriedades ácidas²⁵⁻²⁷. O bismuto, além de ser o metal pesado de menor toxicidade e de ser estável, é bastante reativo em reações ácidas e redox²⁶. Estes novos catalisadores bifuncionais constituem uma nova classe de materiais denominada SABiOs (Silicon-Aluminum-Bismuth-Oxides)²⁷.

Neste trabalho, serão descritos a síntese hidrotérmica e caracterização dos zeólitos de topologia MFI (ZSM-5), BEA (beta), FAU (Y) e MOR (mordenita) contendo bismuto, bem como sua avaliação catalítica na desidratação oxidativa do glicerol, antes e após a impregnação de metais de transição (V, Mo ou W).

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo desta tese foi sintetizar peneiras moleculares contendo bismuto (SABiOs) por síntese hidrotérmica direta e investigar sua potencial aplicação catalítica em reações de aproveitamento do glicerol, obtido como coproduto do biodiesel.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Estudar a síntese hidrotérmica direta de zeólitos de diferentes topologias contendo bismuto no gel de síntese (SABiOs).
2. Investigar o desempenho destes materiais como catalisadores em reações de aproveitamento do glicerol obtido como coproduto do biodiesel, tais como a desidratação oxidativa do glicerol.
3. Investigar a variação da razão Bi/Al sobre a atividade catalítica.
4. Investigar a influência do bismuto sobre as propriedades ácidas e redox dos SABiOs.
5. Determinar a natureza das espécies de bismuto presentes na estrutura porosa dos zeólitos.
6. Investigar a adição de metais de transição redox (V, Mo e W) para incrementar a seletividade na desidratação oxidativa de glicerol a ácido acrílico.
7. Estudar os processos de desativação e regeneração dos catalisadores.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1 APROVEITAMENTO DO GLICEROL

A produção mundial de biodiesel atualmente é menor do que a de etanol, porém diferentemente do álcool que está concentrado no Brasil e nos EUA, o biodiesel é produzido em diversos países, tendo legislação específica para cada região.²⁸

O Brasil está bem posicionado no cenário de produção mundial do biodiesel, pois a partir de 2008 passou a ser obrigatório que o diesel contivesse 2% de biodiesel, e desde novembro de 2014, Lei nº 13.033/2014, este percentual alcançou o valor de 7% que vigora até fevereiro de 2017²⁸, Lei nº 13.269/2016. Contudo ainda está atrás de três potências econômicas, como Alemanha, EUA e França, que começaram a usar o biocombustível mais cedo. Na América do Sul, além do Brasil, Argentina e Colômbia também estabeleceram percentuais mínimos de adição de biodiesel.²⁸

O Brasil possui uma grande diversidade de opções para produção de biodiesel, a exemplo dos óleos de palma (azeite de dendê), o babaçu, a soja, o girassol, o amendoim, a mamona e o pinhão manso.

A produção de biodiesel no País aumentou significativamente no período de 2005 a 2016 e continua em expansão, Figura 1. O Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel (PNPB) fez projeções de que o consumo interno aumente até 2035, visto que o uso do biodiesel na frota veicular nacional é hoje uma realidade e sua produção continuará a crescer nos próximos anos. Contudo, para que esta tecnologia seja economicamente viável, ainda é necessário o aproveitamento do

glicerol, gerado como coproduto da reação de transesterificação de óleos vegetais. Visto que atualmente o Brasil ocupa a segunda posição no ranking mundial na produção de biodiesel.

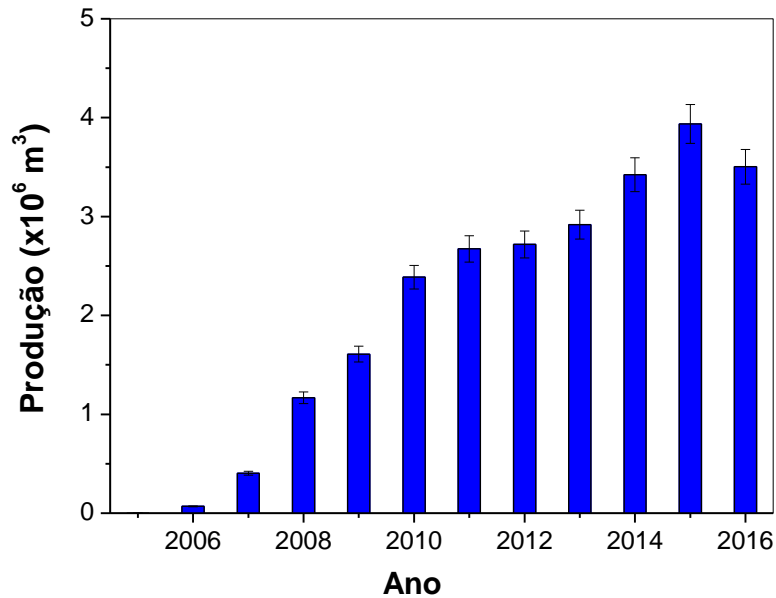


Figura 1. Produção nacional de biodiesel puro B100²⁸

Diversos estudos já foram realizados quanto ao aproveitamento do glicerol excedente, a fim de dar um destino mais nobre a essa matéria prima, como por exemplo, convertê-la a outros insumos e intermediários químicos de interesse da indústria química por processos tais como a esterificação, eterificação, desidratação, oxidação, acetalização, entre outras. Dentre estas, grande atenção tem sido dada às reações de desidratação e desidratação oxidativa do glicerol, pois produzem acroleína e ácido acrílico, respectivamente, compostos de grande interesse em Química Fina, na produção de polímeros superabsorventes, de tintas, plastificantes, entre outros.²

3.2. DESIDRATAÇÃO OXIDATIVA DE GLICEROL

A desidratação do glicerol ocorre na presença de catalisadores ácidos, produzindo acroleína e/ou acetol, como pode ser observado na Figura 2.

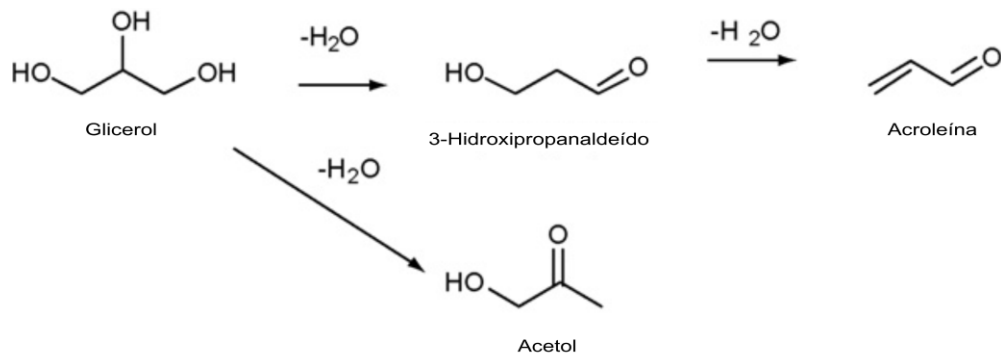


Figura 2. Reação de desidratação do glicerol a acroleína e acetol

A acroleína é o produto majoritário da desidratação do glicerol. Este insumo é usado na medicina, no tratamento de águas e como biocida na indústria do petróleo, mas também é necessário como material de partida para a síntese de produtos químicos finos e intermediários, como a metionina, fragrâncias e corantes, além da síntese do ácido acrílico que é a sua principal aplicação³⁰⁻³¹

O fator limitante da desidratação do glicerol é a formação de coque que bloqueia os sítios reacionais¹⁹. Diante desta limitação, faz-se necessário a utilização de uma atmosfera oxidante para queima do coque superficial, ou ainda conduzir a reação de desidratação em condições oxidativas.

A reação de desidratação oxidativa, Figura 3, passa pela formação da acroleína, que é um intermediário, e tem como produto final o ácido acrílico, que é matéria prima de grande importância na indústria química, usada principalmente na produção de ésteres acrílicos, na produção de acrilonitrila, na fabricação de

polímeros superabsorventes usados em fraldas descartáveis, detergentes, agentes para tratamento de água, tintas, adesivos, entre outros¹⁴. Esta reação possibilita uma rota sintética mais suave e de menor gasto energético na produção de ácido acrílico do que o processo tradicional, baseado na oxidação do propeno sobre catalisadores óxidos mistos de bismuto e metais de transição, como V, Mo e W.³²

Esta reação pode ser conduzida em duas etapas ou em uma só etapa^{3,4}, como apresentado na Figura 3.

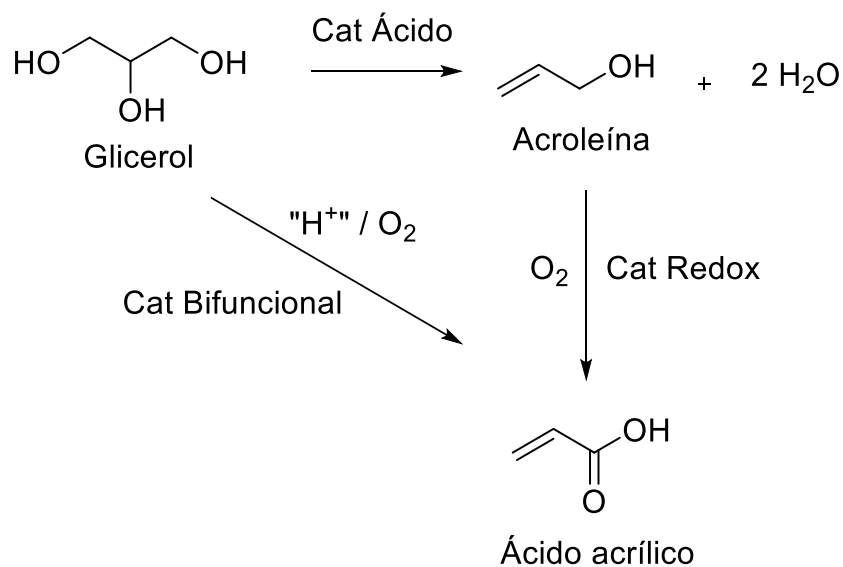


Figura 3. Conversão do glicerol a ácido acrílico³.

A reação em duas etapas ocorre a partir de catalisadores ácidos, num primeiro leito catalítico, que promovem a desidratação do glicerol à acroleína e, posteriormente, a oxidação da acroleína a ácido acrílico em outro leito catalítico na presença de oxigênio e um catalisador redox^{14,17}.

A reação numa única etapa, ou seja, em apenas um leito catalítico, ocorre com oxigênio no meio reacional e um catalisador bifuncional, ou seja, com as funções ácida e redox simultaneamente.^{14,23,33,34}

3.3. CATALISADORES PARA DESIDRATAÇÃO OXIDATIVA

Na reação de desidratação do glicerol à acroleína, os catalisadores utilizados podem ser de três grupos:

i) O primeiro grupo é o dos ácidos inorgânicos impregnados em suportes óxidos, tais como o ácido fosforoso e os heteropoliácidos.^{8,16} Neste grupo, além da acidez, é necessário levar em consideração a influência do suporte nas propriedades da fase ativa, a dispersão da fase ativa e as propriedades texturais do suporte catalítico.^{35,36}

ii) O segundo grupo é o de catalisadores de óxidos mistos, fosfatos e pirofosfatos, cujas propriedades ácidas podem ser ajustadas por etapas de calcinação, porém com menor controle da acidez do que os heteropoliácidos e os zeólitos permitem.^{20,22,27}

iii) O terceiro grupo é o de catalisadores baseados em peneiras moleculares, tais como zeólitos, silicoaluminofosfatos (SAPOs) e materiais mesoporosos, que possuem a acidez modulável, seletividade de forma e diferentes canais e/ou cavidades com tamanhos específicos.^{4,7,12,13}

Por outro lado, na desidratação oxidativa a literatura relata dois grandes grupos:

i) O primeiro grupo são os catalisadores não zeolíticos composto por fosfatos ou pirofosfatos de vanádio^{18,37}, óxidos mistos contendo V-Mo e/ou W³⁸ podendo ser mássicos ou suportados em sílica, alumina e/ou nióbia, que fornecem a função ácida³⁸, além de heteropoliácidos com óxidos de V, Mo e/ou W^{38,39}, polioxometalatos (POM) suportado em alumina³⁹.

ii) O segundo grupo são os catalisadores zeolíticos, que abrangem as peneiras moleculares microporosas e/ou mesoporosas, contendo metais de transição redox, impregnados, tais como o vanádio³³, ou com íons substituindo isomorficamente o alumínio na rede da estrutura zeolítica³⁴, tais como o ferro.

Estes catalisadores passaram por avaliação catalítica em reator de leito fixo com reação em uma única etapa ou duas etapas variando as condições de teste, como temperatura da reação, massa do catalisador, tempo de reação, concentração da solução de glicerol e velocidade espacial mássica (WHSV).³³

A Tabela 1 apresenta um comparativo do desempenho de catalisadores não zeolíticos e zeolíticos avaliados na reação de desidratação oxidativa do glicerol em diferentes condições reacionais, após 10 h de reação. Além dos resultados de conversão de glicerol e seletividade à acroleína e ácido acrílico, respectivamente, em função da temperatura e da velocidade espacial mássica (WHSV).

3.3.1. Catalisadores não zeolíticos

Na indústria a aplicação de catalisadores não zeolíticos na reação de oxidação parcial de propano a propileno acontecem sobre catalisadores metálicos de óxidos mistos.³² Esta reação apresenta outras consecutivas que produzem acroleína, ácido acrílico e acrilonitrila. Porém estes catalisadores multicomponentes metálicos precisam ser ativados em altas temperaturas, 500°C, para favorecer a estabilidade do catalisador.

Desta maneira os óxidos multicomponentes contendo Bi-Mo(W)-O modificados por outros elementos metálicos como Fe, Ni, Cu, Co, Sn, Sb, Mg e P possuem alta seletividade à acroleína. Já para a obtenção majoritária de ácido acrílico a partir da oxidação do propano são utilizados como catalisadores os

molibdatos de níquel e cobalto, óxidos mistos de fosfatos ou pirofosfatos de vanadila (VPO) modificados por telúrio.³³

Como estes catalisadores já eram aplicados na oxidação parcial do propileno à acroleína e ácido acrílico, os mesmos foram os primeiros a ser avaliados na reação de desidratação e desidratação oxidativa do glicerol em fase gasosa.

A conversão de glicerol em todos os catalisadores foi acima de 75% independente da composição. Porém as condições reacionais empregadas nestes trabalhos, principalmente temperatura e velocidade espacial (WHSV), foram divergentes, o que dificultou uma comparação direta das seletividades a acroleína e ácido acrílico.

Os catalisadores não zeolíticos apresentaram baixa seletividade a acroleína, exceto o $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ³⁷ que produziu preferencialmente acroleína (66%), porém o ácido acrílico teve a menor seletividade dentre todos os catalisadores relatados na literatura, de apenas 3%. Os demais catalisadores tiveram seletividade ao ácido acrílico acima de 10%, com um máximo de 60% para o heteropoliácido $\text{H}_{0,1}\text{Cs}_{2,5}(\text{VO})_{0,2}(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_{0,25}(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_{0,75}$.³⁹ No entanto, estes resultados foram obtidos em condições de WHSV baixo, o que significa que os reagentes permanecem um tempo maior em contato com os sítios ativos, permitindo assim a readsorção da acroleína sobre os sítios redox e sua subsequente oxidação ao ácido acrílico.

Tabela 1. Comparação dos desempenhos dos catalisadores aplicados na reação de desidratação oxidativa de glicerol em fase gasosa, após 10 h de duração, com os dados reportados na literatura de conversão de glicerol, seletividade à acroleína e ácido acrílico, temperatura e WHSV.

	Catalisador	C_{glicerol} (%)	S_{acroleína} (%)	S_{ácido acrílico} (%)	T (°C)	WHSV^b (h⁻¹)	Referência
Zeólitos	V/H-MCM-22	76,2	56,2	21	320	8,6	33
	V/H-Beta	87,6	46,3	20,2	320	8,6	33
	V/H-ZSM-5	95,9	48,7	12,5	320	8,6	33
	V/H-ZSM-11	80,3	50,9	14,5	320	8,6	33
	V/H-FER	81,7	37,7	5,5	320	8,6	33
	V/H-Y	81,3	23,2	1,1	320	8,6	33
	V/H-MOR	89,7	32,1	3,2	320	8,6	33
	V ₂ O ₅ /H-ZSM-5	97	15	17	350	3,07	23
	5% V/H-BEA (50)	75	45	25	275	1,51	14
	Fe _{4,0} -BEA-50	100	13	23	275	7,56	34
Não zeolítico	VOHPO ₄ .0,5H ₂ O	100	66	3	300		37
	V-Mo-óxidos	100	3	26	300	0,6	38
	V-Mo-Te-Nb-óxidos	99	2	28	300	0,6	38
	MoV/SiW/Al ₂ O ₃	100	2,9	12,1	300	0,31	38
	SiW/Al ₂ O ₃ e Mo ₃ VO _x	100	35,2	19,8	350	0,31	40
	SiW/Al ₂ O ₃ e Mo ₃ VO _x	100	3	46,2	450	0,31	40
	V-W-Nb-óxidos	100	17	34	290	1,24	41
	V-W-óxidos	90	20	26	300	1,21	41
	Mo-V-W-óxidos	100	8,2	30,5	250	0,42	42
	V-W-óxidos	100	11	25	310	1,41	42
	V-W-Nb-óxidos	100	3	50	265	1,93	43
	Cs(VO) _{0,2} (PMo) _{0,5} (PW) _{0,5}	100	6,9	56,6	340	0,5	39
	1Cs(VO) _{0,2} PMoW	100	9,3	40,9	340	0,5	39
	H _{0,1} Cs _{2,5} (VO) _{0,2} (PMo ₁₂ O ₄₀) _{0,25} (PW ₁₂ O ₄₀) _{0,75}	100	18	60	340	0,5	39

3.3.2 Catalisadores zeolíticos

A utilização de zeólitos como catalisadores na reação de desidratação oxidativa de glicerol favorece a etapa de desidratação do glicerol a acroleína³³. Segundo o mecanismo aceito para a desidratação do glicerol sobre zeólitos^{44,45}, Figura 4, o glicerol interage preferencialmente via o grupo hidroxila do C₂ com o sítio ácido de Brønsted, produzindo por desidratação o 3-hidroxiacetaldeído como intermediário, que é subsequentemente desidratado para produzir acroleína³³.

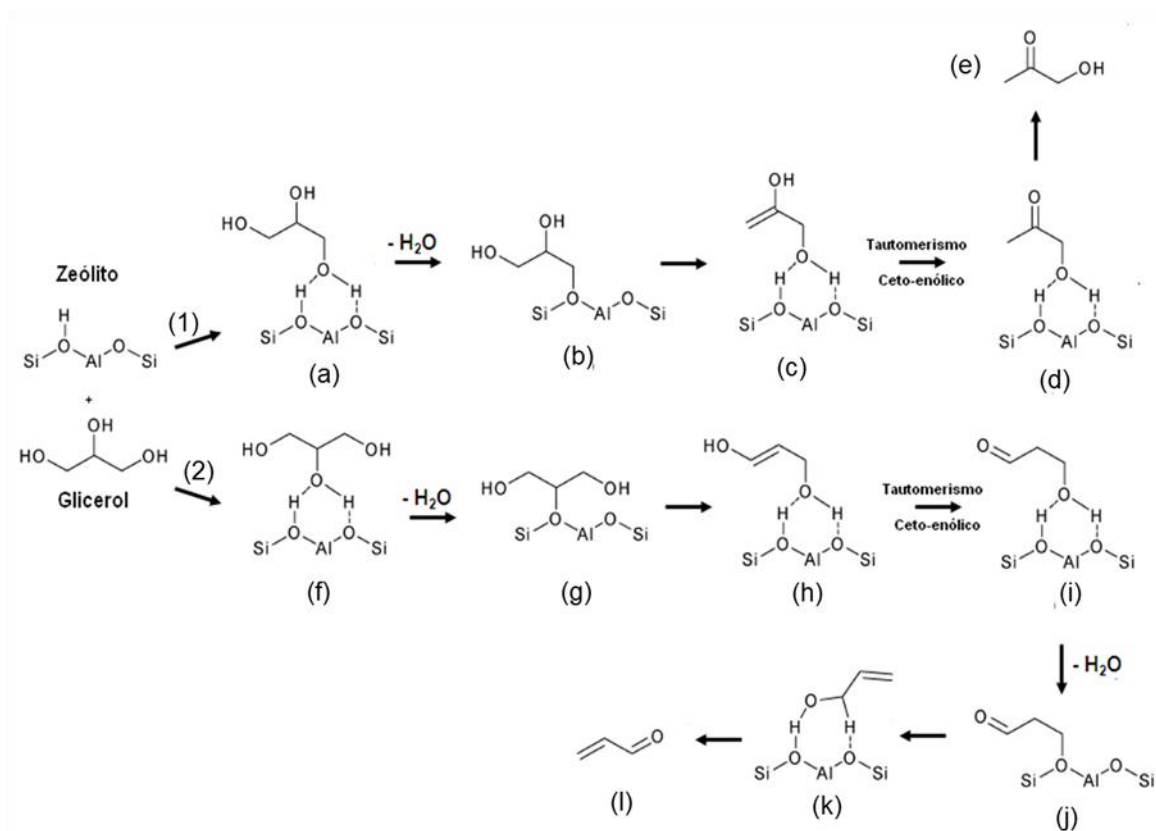


Figura 4. Esquema dos possíveis mecanismos por catálise ácida da reação de desidratação do glicerol sobre zeólitos.⁴⁴

A inserção de cátions de metais de transição com capacidade redox seja por impregnação ou substituição isomórfica, na estrutura zeolítica favorece a oxidação da acroleína ao ácido acrílico^{33,34}. No entanto, a literatura relata que a presença desses cátions no zeólito, preferencialmente, resulta na produção de ácido acrílico

com seletividades inferiores àquelas observadas para catalisadores de óxidos mistos³³.

A oxidação da acroleína parece ocorrer pelo mecanismo Mars-van Krevelen^{41, 46}, no qual: i) a acroleína é adsorvida nas espécies de M^{n+} formadas no interior dos canais e/ou cavidades dos zeólitos, sendo oxidada a ácido acrílico, com consequente redução ao estado de $M^{(n+1)}$; ii) os íons $M^{(n+1)}$ são reoxidados no processo por consumo de oxigênio molecular, Figura 5.

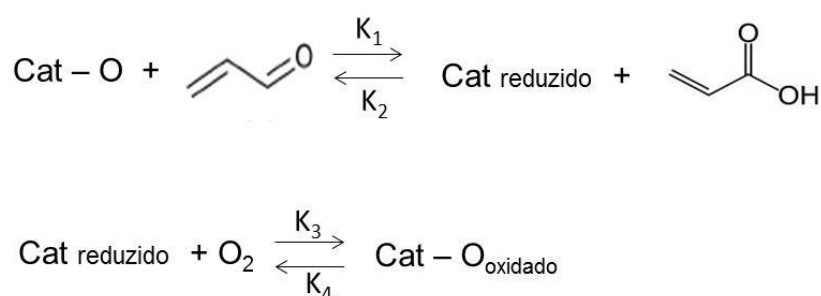


Figura 5. Mecanismo Mars-van Krevelen na oxidação da acroleína ao ácido acrílico nos sítios redox .

De acordo com a Tabela 1, os catalisadores zeolíticos apresentam a conversão de glicerol menor do que os não zeolíticos, 75 – 97%, exceto por $\text{Fe}_{4.0}\text{-BEA-50}$ ³⁴ que converteu 100% do glicerol. A seletividade a acroleína nos zeólitos foi maior do que nos óxidos mistos, tendo destaque para o V/H-MCM-22, que alcançou 56,2%.³³

Em contrapartida, a seletividade ao ácido acrílico sobre catalisadores zeolíticos foi menor do que as observadas para catalisadores de óxidos mistos. A mínima seletividade foi de 1,1% para o catalisador V/H-Y³³ e máximo de 25% no V/H-BEA (50)¹⁴. A faixa de temperatura avaliada foi mais estreita, 275 a 350°C, e os valores de WHSV elevados quando comparado com os não zeolíticos, o que dificulta a etapa de readsorção da acroleína e oxidação a ácido acrílico devido a

um menor tempo de contato do reagente com os sítios ativos do catalisador. A exceção é o catalisador 5% V/H-BEA (50), cujos testes catalíticos foram realizados com WHSV de $1,51 \text{ h}^{-1}$ o que resulta num maior valor de seletividade ao ácido acrílico (25%).

Algumas estratégias têm sido investigadas para melhorar a atividade dos catalisadores como: i) reação em leito fluidizado⁴⁷, ii) alternância entre os ciclos catalíticos com a queima do coque superficial¹¹, iii) co-alimentação com oxigênio¹⁷. Esta última opção parece ser a mais adequada para fins práticos, uma vez que as condições oxidantes favorecem a dessorção dos compostos de oligômeros oxigenados que atuam como precursores de coque, mantendo os sítios ácidos superficiais disponíveis para os ciclos catalíticos adicionais, melhorando a vida útil do catalisador^{15,17}.

As peneiras moleculares redox, tais como zeólitos contendo óxidos de metais de transição, são catalisadores alternativos promissores para esta finalidade, mas existem poucos estudos na literatura^{14,23,33,34}. Os poucos relatos empregam catalisadores com óxido vanádio impregnado na estrutura zeolítica^{14,23,33}. Uma alternativa promissora na aplicação da reação de desidratação oxidativa é a introdução de bismuto na estrutura de peneiras moleculares, resultando em catalisadores heterogêneos que combinam as vantagens de ambos os componentes, ou seja, alta atividade, alta seletividade, baixa toxicidade, possibilidade de reutilização, entre outras que atentem alguns dos princípios da Química Verde.⁴⁸⁻⁵⁰

3.3.3 Catalisadores zeolíticos contendo bismuto

O bismuto é um metal de baixa toxicidade, não radioativo, que pode ser facilmente manipulado e bastante reativo em diversas reações. Por esta razão, o bismuto e seus compostos têm sido empregados na manufatura de cosméticos, fármacos, aditivos em ligas metálicas para diminuir o ponto de fusão, confecção de materiais eletrônicos, cerâmicas, plásticos, como reagentes ou como catalisadores em síntese orgânica⁵².

A introdução de bismuto em peneiras moleculares por síntese direta²⁵, por troca iônica⁵³ ou pelo encapsulamento de compostos organobismuto⁵⁴, produz uma nova classe de materiais, os quais denominamos SABiOs (**Silicon-Aluminium-Bismuth-Oxides**). Estes novos materiais são catalisadores promissores em reações ácido-base e redox, combinando diversas propriedades dos seus componentes individuais, tais como acidez/basicidade, propriedades texturais, estabilidade hidrotérmica, seletividade de forma e controle da acessibilidade dos reagentes aos sítios catalíticos.^{25,52,56}

Dumitriu et al²⁵ estudaram a introdução de bismuto no zeólito ZSM-5 por síntese direta, variando o teor de bismuto entre 4 – 6%, visando avaliar em que extensão as propriedades estruturais, texturais e ácidas seriam afetadas pela presença do bismuto dentro dos poros do zeólito. Foi observado que a presença do bismuto afeta as propriedades ácidas do catalisador resultante, tanto pela criação de novos sítios ácidos devido às espécies de bismuto, quanto pelo aumento da força dos sítios ácidos de Brønsted.

A introdução de bismuto no zeólito ZSM-5 causa perturbação na estrutura e gera defeitos silanóis, cria sítios ácidos de Lewis fracos, que foram atribuídos a cátions bismuto (Bi^{3+}) ou bismutíla (BiO^+) coordenativamente insaturados, e sítios

fortes de Brønsted, que foram atribuídos as ligações Bi – O – Si ou ao efeito de compensação de carga causados pelos *clusters* de óxido de bismuto carregados positivamente (espécies catiônicas oligoméricas). Além disso, o material resultante apresentou uma significativa ação redox, em reações tais como a oxidação de benzeno, tolueno ou cicloexano por H₂O₂ em fase líquida como agente oxidante, mostrando-se mais ativo que as respectivas titanossilicalitas²⁵.

Em trabalho anterior, Cruz (2011)²⁷ estudou a introdução de bismuto no zeólito ZSM-5 por síntese direta variando o teor de bismuto de 3 – 8%. Foi observado que a presença do bismuto afeta as propriedades ácidas do catalisador resultante, tanto pela criação de novos sítios ácidos fortes devido às espécies de bismuto, quanto pelo aumento da força dos sítios ácidos de Brønsted, confirmando as observações de Dumitriu. Estes materiais foram avaliados na reação de desidratação do glicerol à acroleína e observou-se alta seletividade à acroleína, porém uma desativação acentuada devido à formação de coque nos canais²⁷

A aplicação de zeólitos contendo bismuto (SABiOs) como catalisadores na reação de desidratação oxidativa do glicerol é um campo promissor, visto que o bismuto é um dos metais utilizados em plantas industriais na oxidação parcial de propileno a propeno.³² No entanto, o estudo de outras topologias zeolíticas faz-se necessário, visto que não é conhecido como a geometria dos canais e/ou cavidades zeolítico afeta a formação das espécies de bismuto.

3.4 ESTRUTURA DOS ZEÓLITOS

As topologias zeolíticas investigadas neste trabalho são mostradas na Figura 6, abaixo. Cada diferente topologia é designada por um código de três letras pela Associação Internacional de Zeólitos (IZA) ⁵⁷.

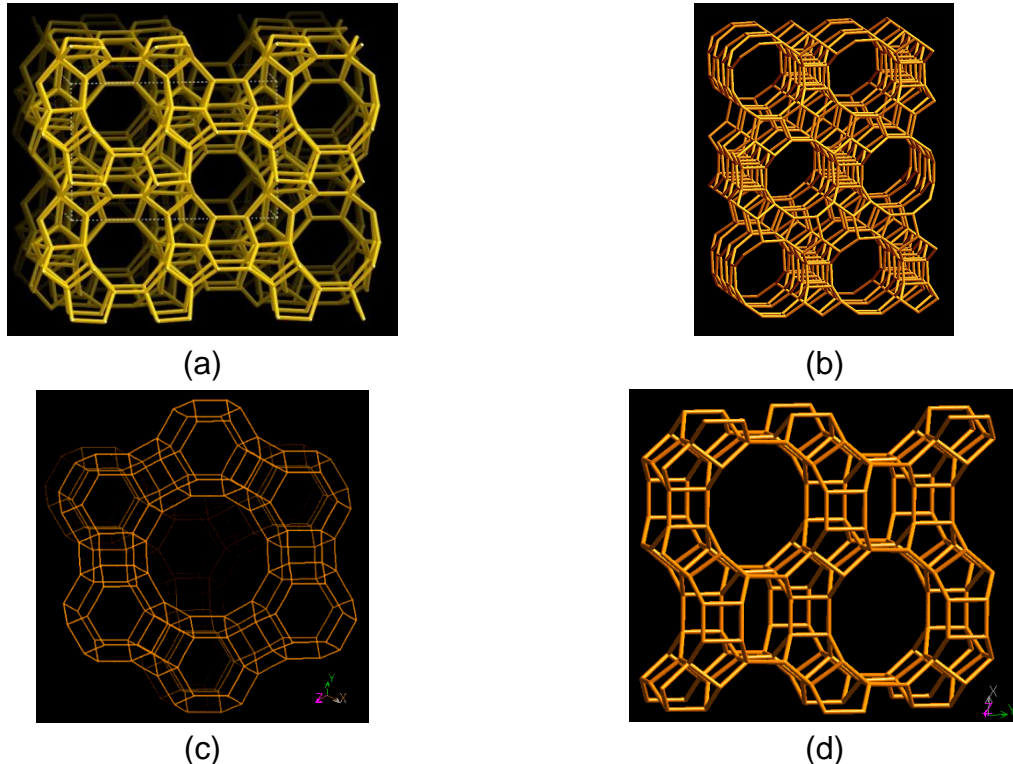


Figura 6. Diferentes topologias dos zeólitos: (a) ZSM-5 (MFI); (b) Beta (BEA); (C) Y (FAU) e (d) Mordenita (MOR)⁵⁸.

3.4.1 Zeólito ZSM-5

O zeólito ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil-5) foi sintetizado pela primeira vez e patenteado por pesquisadores da Mobil Oil Corporation na década de 70 e é o membro mais importante da família de zeólitos sintéticos. A comissão de estrutura da International Zeolite Association (IZA) designou a topologia desse zeólito como MFI (Mobil Five) cuja estrutura é formada por tetraedros ligados entre si formando anéis de 5 membros (unidade de construção secundária tipo 5-1)²², os quais se encadeiam em grupos de 8 anéis, Figura 7. Os encadeamentos dessas unidades se

combinam gerando camadas, e essas lâminas se combinam de tal forma que existe uma relação de inversão por centro de simetria entre todas as lâminas vizinhas, resultando numa estrutura tridimensional de simetria ortorrômbica (Figura 6a). O empilhamento das lâminas forma um sistema poroso constituído por dois tipos de canais elípticos que se inter cruzam: um com canais retilíneos formados por anéis de 10 membros, com abertura de 5,6 x 5,3 Å e outro sinuoso formado por anéis de 10 membros, com abertura de 5,5 x 5,1 Å, Figura 7.

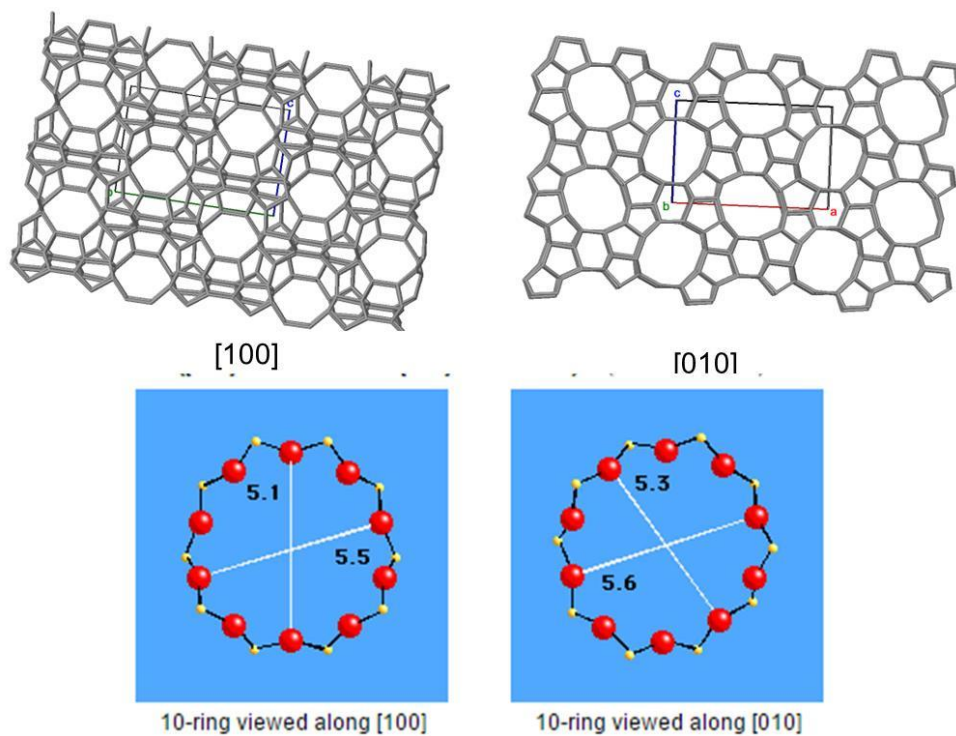
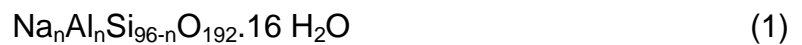


Figura 7. Topologia do zeólito ZSM-5 (MFI).⁵⁷

Os canais se interceptam perpendicularmente dando origem a cavidades de 9 Å no interior do zeólito. Nessas intersecções localizam-se preferencialmente os átomos de alumínio e, conseqüentemente, os cátions de compensação^{59,60}. A célula unitária do zeólito ZSM-5 apresenta a seguinte fórmula empírica:



em que $n < 27$. A razão Si/Al pode variar de 12 a ∞ . Neste último caso não existe alumínio na rede, mas a silicalita resultante tem a mesma estrutura.

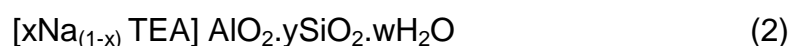
O zeólito ZSM-5 pode ser utilizado na sua forma protônica ou modificado com íons de metais de transição, que podem ser introduzido por diferentes métodos de preparação. Neste último caso, a estrutura MFI confere um ambiente eletrostático que favorece a estabilização de estados de oxidação não muito comuns e, conseqüentemente, padrões de atividade catalítica singulares.

A aplicação do ZSM-5 como catalisador se deve ao seu tamanho definido de poros, alta resistência térmica e hidrotérmica e a seus sítios ácidos fortes. Algumas das principais aplicações do ZSM-5 são nos processos de reforma, desengraxamento (*dewaxing*), conversão do metanol a gasolina, dismutação do tolueno, isomerização de xilenos, aromatização de GLP (Gás Liquefeito de Petróleo) e produção de etilbenzeno⁶¹, entre outros.

3.4.2 Zeólito Beta

O zeólito beta foi à primeira estrutura obtida utilizando um agente direcionador orgânico, cuja síntese foi desenvolvida em 1967 por pesquisadores da Mobil, exibindo melhor estabilidade térmica e ácida comparado a outros zeólitos sintetizados no mesmo período até 1988^{61,62}.

A fórmula geral do zeólito beta é:



em que $x \leq 1$, normalmente 0,4, $5 < y < 100$, tipicamente 10, $w \leq 4$, em que TEA é o cátion tetraetilamônio.

A estrutura complexa do zeólito Beta foi descrita por Cambor *et al.*⁶³ como uma estrutura com crescimento desordenado e distorcido de vários polimorfos hipotéticos, todos contendo canais tridimensionais com anéis de 12 membros, Figura 8.

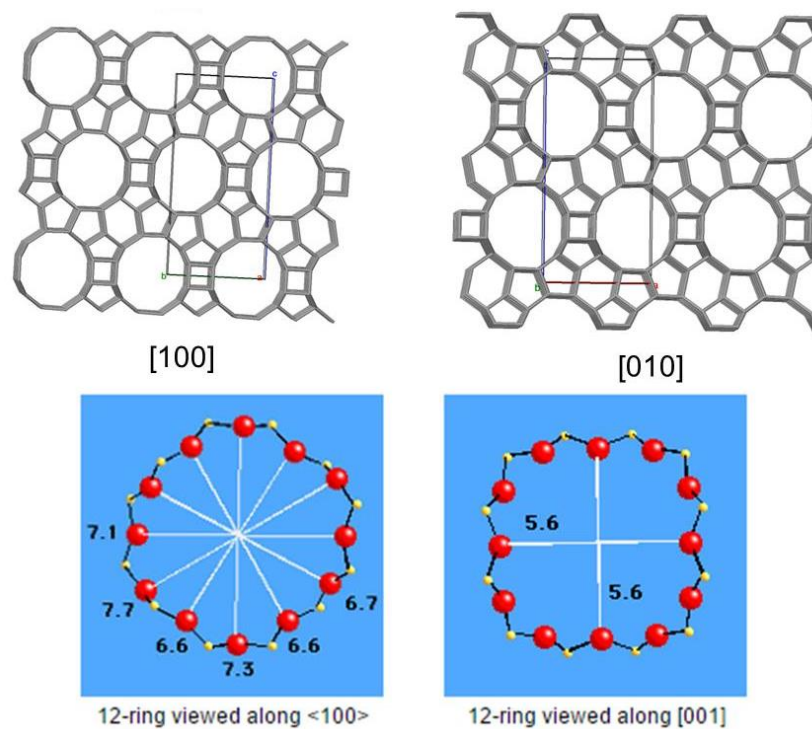


Figura 8. Topologia do zeólito Beta (BEA).⁵⁷

Os polimorfos hipotéticos podem ser construídos usando uma camada tetragonal bidimensional ao longo da sua direção normal após rotação de 90°, com ou sem translação ao longo do seu eixo tetragonal. Diferentes sequências de translações conduzem a diferentes polimorfos hipotéticos e a estrutura do próprio zeólito beta pode ser vista como um empilhamento de camadas bidimensionais tetragonais com uma sequência de translações distorcidas. Estes polimorfos descritos são denominados A e B, porém é possível que exista um terceiro, C. Sendo caracterizado por três sistemas de canais com anéis de 12 membros e dois canais lineares topologicamente idênticos mutuamente ortogonais e perpendiculares ao plano [001] nos três politipos ordenados e beta desordenado.

A Figura 6b ilustra a topologia do zeólito beta, denominado pelo IZA de BEA. O zeólito beta possui uma razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ a 50 que possibilita uma alta estabilidade térmica, ácida e hidrotérmica, por isso é possível o emprego do mesmo como catalisador em reações catalisadas por sítios ácidos. Esta característica permite a utilização do zeólito beta em uma larga variedade de processos de transformação de hidrocarbonetos em que são necessários esses requisitos, tais como o craqueamento catalítico, o hidrocraqueamento, a isomerização, a alquilação, entre outros. No craqueamento catalítico de gasóleo, a zeólita beta apresenta uma boa atividade e seletividade a destilados médios (gasolina e diesel) e uma grande quantidade de olefinas leves (isobuteno e isoamilenos) que podem ser usadas para a obtenção de gasolinas com alta octanagem²⁵⁻²⁷. As propriedades adsorventes do zeólito Beta são comparáveis às do zeólito Y (topologia FAU), que possui poros com anéis de 12 membros, mas diferem das observadas para o zeólito ZSM-5 (MFI), um típico zeólito com anéis de 10 membros⁵⁷.

3.4.3 Zeólito Y

O zeólito Y foi sintetizado comercialmente por Breck em 1964, depois da primeira produção industrial dos zeólitos A e X por Milton⁶⁴. O zeólito Y sódico (NaY) é topologicamente análogo a estrutura do aluminossilicato tipo X. A célula unitária cúbica de todos esses aluminossilicatos contém 192 tetraedros (Si, Al)O₄⁶⁴.



A comissão de estrutura da International Zeolite Association (IZA) designou a topologia desse zeólito como FAU (Faujasita), cuja estrutura de poros é

tridimensional com poros perpendiculares uns aos outros nos planos x, y, z e assemelha-se ao zeólito A de topologia LTA (Linde Type A).

O zeólito Y é construído a partir de unidades sodalitas empilhadas e unidas por anéis duplos de 6 membros que formam a supercavidade faujasita, denominada cavidade alfa, Figura 9.

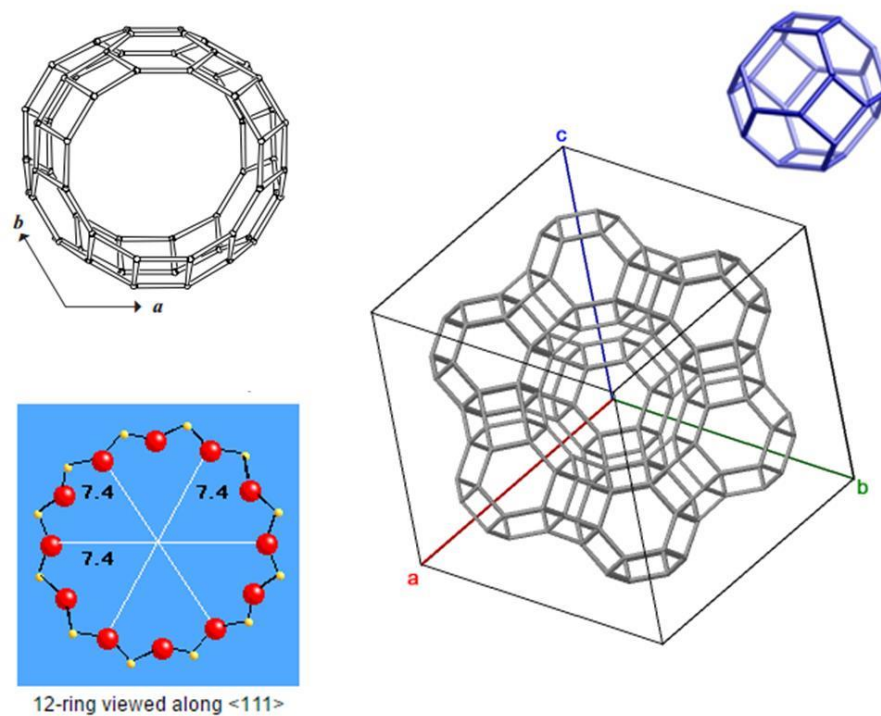


Figura 9. Topologia do zeólito Y (FAU).⁵⁷

O diâmetro de poro é grande com 7,4 Å, uma vez que a abertura é definida por um anel de 12 membros que conduz a uma cavidade de maior diâmetro com 12,7 Å, denominada cavidade α ou supercavidade faujasita. A cavidade é cercada por dez cavidades sodalita (octaedro truncado ou cavidade β) conectados em suas faces hexagonais, Figura 6c. A célula unitária é cúbica com uma razão Si/Al de 2,43. O zeólito Y é termicamente estável até 793°C⁶⁴.

O uso mais importante de zeólito Y é como catalisador ácido em unidades de craqueamento catalítico de refinaria de petróleo, para aumentar o rendimento de

gasolina e diesel a partir de parafinas pesadas. O zeólito Y substituiu o zeólito X nesta utilização por ser mais ativo e estável em temperaturas elevadas, devido à razão molar Si/Al ser superior. É também utilizado em unidades de hidrocraqueamento como um suporte para platina/paládio aumentando a quantidade de produtos aromáticos ⁶⁴.

3.4.4 Zeólito Mordenita

A estrutura cristalina do zeólito mordenita foi determinada por Meier em 1961 e refinada por Gramlich em 1971 ^{65,66}. A sua topologia é caracterizada por anéis tetraédricos com 5 membros (Figura 10), que são parte da unidade mordenita.

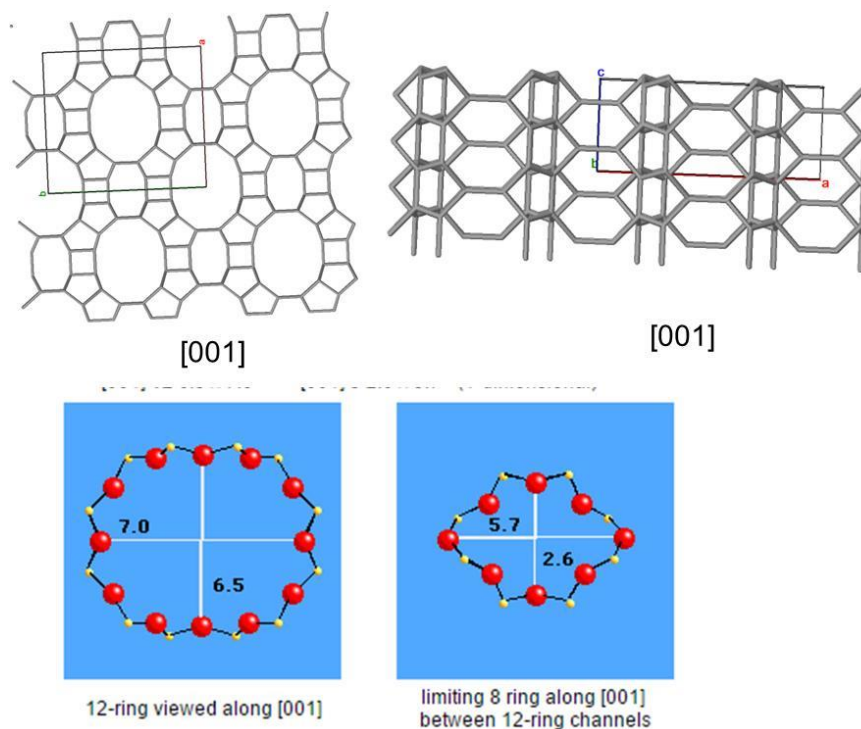


Figura 10. Topologia do zeólito Mordenita (MOR).⁵⁷

Estas unidades de construção são interligadas pelo compartilhamento da borda na forma de cadeia que são por sua vez interligados entre si por anéis duplos de 4 membros formando uma célula unitária com anéis de 8 membros para a janela

de acesso ao poro. Estas células são orientadas paralelamente ao plano (010) que interliga as células formando canais com anéis de 12 membros paralelamente à direção cristalográfica [001]. Os anéis de 8 membros não são alinhados paralelamente formando canais paralelos à direção cristalográfica [010]⁶⁷ (Figura 6d). A comissão de estrutura da International Zeolite Association (IZA) denominou a topologia peculiar da mordenita com a sigla MOR.

O zeólito mordenita é muito utilizado como adsorvente⁶⁸, em processos de separação de gases, derramamentos de óleo, produtos químicos e resíduos animais, como também é adicionado em suplementos na alimentação animal, tratamento de água, liberação controlada de fertilizante⁶⁹ ou como catalisador na desparafinação⁷⁰.

4 METODOLOGIA

4.1. SÍNTESE DAS PENEIRAS MOLECULARES

Os zeólitos contendo bismuto foram sintetizados pelo método hidrotérmico a partir de adaptações nas metodologias propostas pela International Zeolite Association ⁵⁷. Em todos os casos, a fonte de bismuto, o nitrato de bismuto pentaidratado, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, foi adicionado aos géis de síntese após a solubilização total da fonte de alumínio. A razão molar Bi/Al variou de acordo com o mostrado na Tabela 2.

Tabela 2. Razões molares nominais empregadas na síntese hidrotérmica dos SABiOs de topologia MFI, BEA, FAU e MOR.

Topologia	Amostra	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2/(\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3)$
ZSM-5 (MFI)	Bi/Al = 0	45	0	45
	Bi/Al = 0,33	56	0,33	45
Beta (BEA)	Bi/Al = 0	50	0	50
	Bi/Al = 0,33	66,7	0,33	50
Y (FAU)	Bi/Al = 0	10	0	10
	Bi/Al = 0,33	13,3	0,33	10
Mordenita (MOR)	Bi/Al = 0	30	0	30
	Bi/Al = 0,33	40	0,33	30

4.1.1 Síntese do zeólito de topologia MFI

O gel de sementes foi preparado em béquer de teflon contendo 35,5 mL de água deionizada em que foi adicionado hidróxido de sódio 0,69 g NaOH (Synth). Após totalmente dissolvido, foi adicionado à mistura reacional 5,76 mL do hidróxido de tetrapropilamônio, (TPAOH, Aldrich, 20% em solução aquosa) gota a gota

permanecendo sob agitação por 20 min. Depois foi adicionado 4,96 g de sílica Aerosil 200 (Degussa) lentamente e o gel de sementes permaneceu sob agitação por 60 min até obter um gel homogêneo, sendo envelhecido na temperatura de 25°C por 16 h, sem agitação (Figura 11).



Figura 11. Fluxograma do gel de sementes do zeólito de topologia MFI.

O gel de síntese foi preparado em um béquer de teflon contendo 43,4 mL de água deionizada e 0,44 g NaOH (Synth), depois foi adicionado 1,76 g de nitrato de alumínio $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Synth) e, após total dissolução, foi adicionado 0,83 g de nitrato de bismuto, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Vetec) permanecendo sob agitação por 10 min. Após este processo, foi adicionado 3,53 g de sílica Aerosil 200 (Degussa) lentamente permanecendo sob agitação durante 60 min, sendo posteriormente adicionado o gel de sementes, preparado anteriormente. Este gel permaneceu sob agitação por 15 min para homogeneizar, sendo depois transferida para uma autoclave de aço, com copo interno de teflon, que foi submetido a tratamento hidrotérmico estático a 180°C por 40 h. A autoclave foi resfriada em água corrente e

as amostras recém-sintetizadas foram filtradas, lavadas repetidamente e secas a 100°C por 24h (Figura 12).

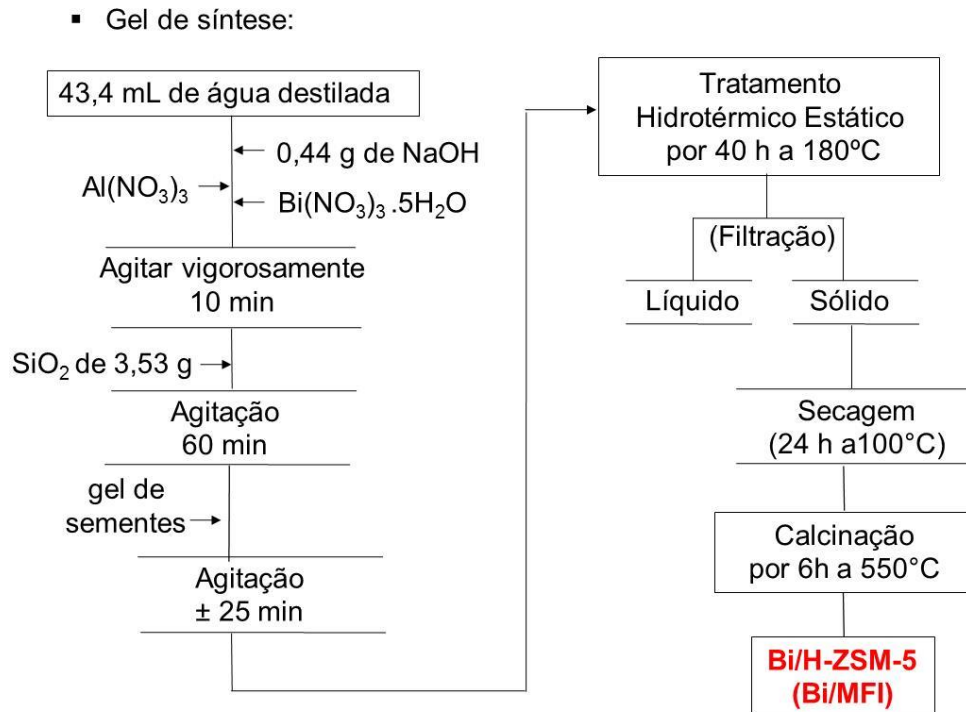


Figura 12. Fluxograma do gel de síntese do zeólito de topologia MFI.

Os sólidos obtidos foram calcinados na mufla da temperatura de 25°C até 550°C, sob vazão de nitrogênio (30 mL min⁻¹), utilizando uma taxa de aquecimento de 1°C min⁻¹, sendo substituído por ar sintético (30 mL min⁻¹) permanecendo na temperatura por 6 horas, sendo resfriados sob vazão de ar sintético e armazenados em dessecador.

O aquecimento do procedimento de calcinação deve ocorrer em atmosfera inerte (nitrogênio) para evitar que ocorra degradação do direcionador orgânico dentro dos canais e cavidades do zeólito. E a troca pelo ar sintético é para que ocorra a degradação da substância orgânica presente na estrutura zeolítica.

4.1.2. Síntese do zeólito de topologia BEA

O zeólito Bi/BEA foi preparado a partir de 14,85 mL de água deionizada num béquer de teflon em que foi adicionado 44,8 mL de hidróxido de tetraetilamônio (TEAH, Aldrich, 20%, em solução aquosa) depois foi adicionado 0,1325 g de cloreto de sódio (NaCl, Synth) e posteriormente o cloreto de potássio 0,36 g (KCl, Synth), Figura 13.

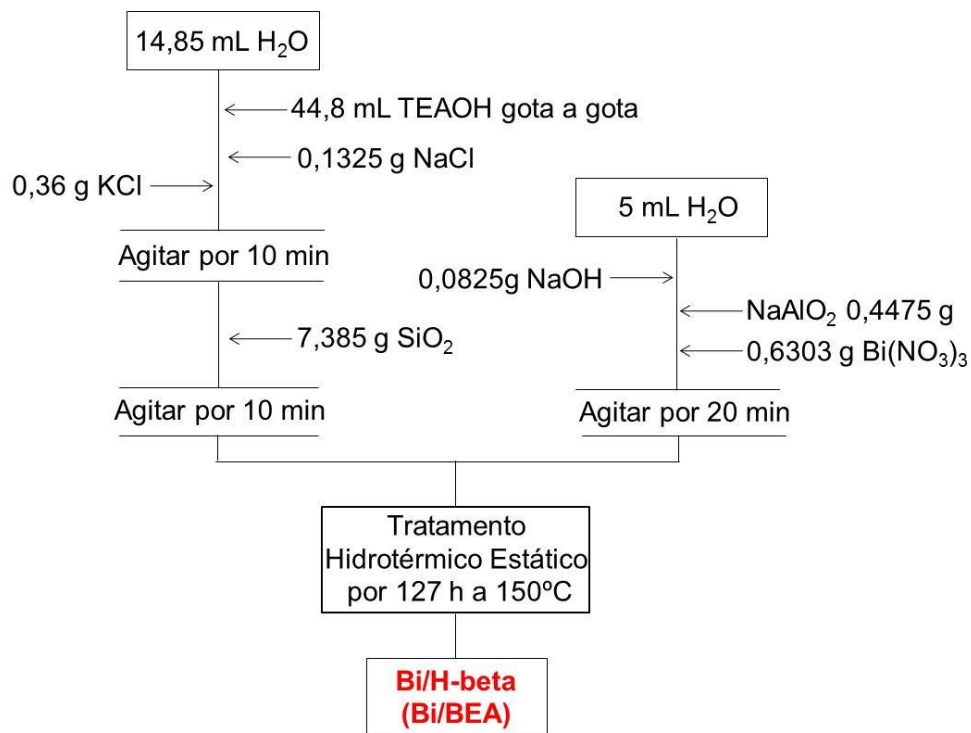


Figura 13. Fluxograma do gel de síntese do zeólito de topologia BEA.

Esta mistura reacional permaneceu em agitação por 20 min. Após este tempo foi adicionado 7,385 g de sílica Aerosil 200 (Degussa) lentamente, permanecendo sob agitação por mais 10 min até que toda a mistura reacional estivesse homogênea. Em outro béquer de teflon contendo 5 mL de água deionizada foi adicionado 0,0825 mg de hidróxido de sódio (NaOH, Synth) após total solubilização adicionou-se 0,4475 g de aluminato de sódio, (NaAlO₂, Aldrich) e 0,6303 g de Bi(NO₃)₃.5H₂O (Vetec) permanecendo sob agitação por 10 min. Após este período a

mistura reacional contida no primeiro béquer foi adicionada ao segundo permanecendo sob agitação por 20 min. Posteriormente o gel obtido foi transferido para um copo de teflon para ser submetido ao tratamento hidrotérmico estático na temperatura de 150°C por 5 dias

As amostras recém-sintetizadas foram filtradas, lavadas repetidamente até pH igual a 8 e secas a 60°C por 24h em estufa. Estas foram calcinadas da temperatura ambiente até 500°C, sob vazão de nitrogênio (30 mL min⁻¹), numa taxa de aquecimento de 1°C min⁻¹, e então o vazão de nitrogênio foi substituída por ar sintético (30 mL min⁻¹) permanecendo na temperatura de 500°C por 6 horas. As amostras foram então resfriadas sob vazão de ar sintético e armazenadas em dessecador.

4.1.3 Síntese do zeólito de topologia FAU

O zeólito Bi/FAU foi sintetizado primeiro preparando o gel de sementes, num béquer contendo 13,30 mL de água deionizada foi adicionado 2,71 g de NaOH (Synth). Após total dissolução foi adicionado 1,39 g de NaAlO₂ (Aldrich) e 15,15 g da solução de silicato de sódio, Na₂SiO₃ (Aldrich, 40% SiO₂), permanecendo sob agitação por 10 min e maturação de 24hs a temperatura de 25°C (Figura 14).

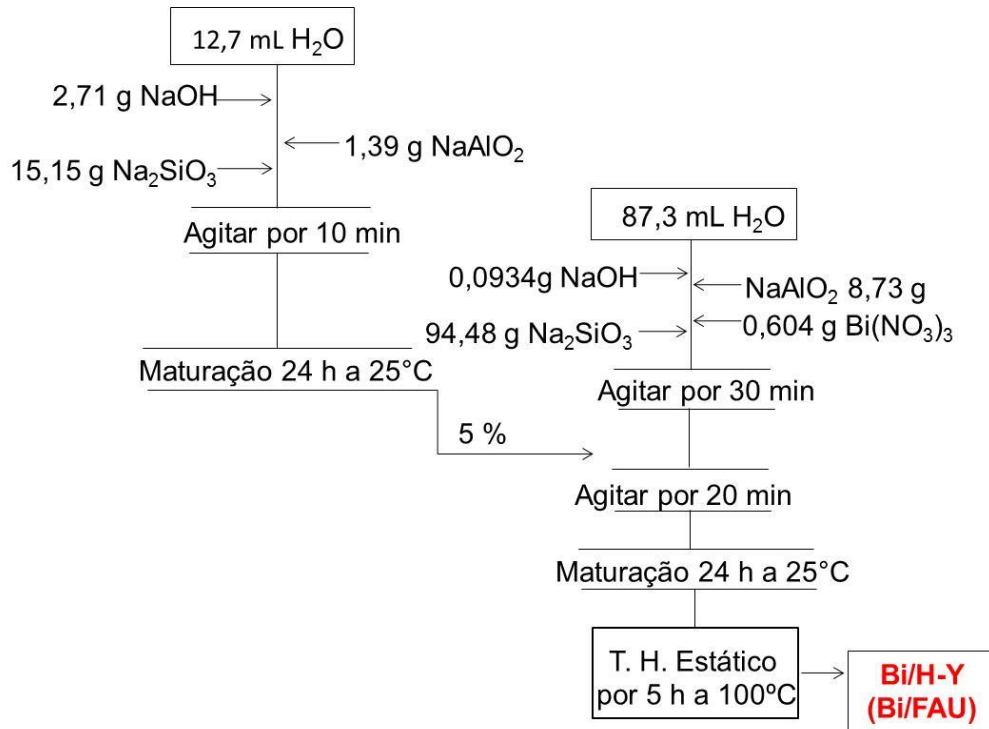


Figura 14. Fluxograma do gel de sementes e síntese do zeólito de topologia FAU.

O gel de síntese foi preparado a partir de 87,32 mL de água deionizada em que foi adicionado 0,0934 g de NaOH (Synth), 8,73 g de NaAlO₂ (Aldrich), 6,04 g de Bi(NO₃)₃.5H₂O (Vetec) e 94,48 g de silicato de sódio coloidal Ludox HS-40 (Aldrich, 40% SiO₂), estes permaneceram sob agitação vigorosa até formação do gel homogêneo. Posteriormente, 11 g do gel de sementes preparado anteriormente foram adicionados à mistura reacional do gel de síntese, permanecendo em agitação por 20 min e maturação de 24 h. Em seguida o material foi transferido para uma autoclave, que foi submetida a tratamento hidrotérmico estático por 5 h a 100°C.

As amostras recém-sintetizadas foram filtradas, lavadas repetidamente até pH neutro e secas a 60°C por 24h. Estas foram calcinadas da temperatura ambiente até 500°C, sob vazão de nitrogênio (30 mL min⁻¹), numa taxa de aquecimento de 1°C min⁻¹, e então o vazão de nitrogênio foi substituído por ar sintético (30 mL min⁻¹)

permanecendo na temperatura por 6 horas. As amostras foram então resfriadas sob vazão de ar sintético e armazenadas em dessecador.

4.1.4. Síntese do zeólito de topologia MOR

O zeólito Bi/MOR foi sintetizado utilizando 80 mL de água deionizada num béquer de teflon sendo adicionado 4,18 g de NaOH (Synth) permanecendo em agitação até total dissolução, depois foi adicionado 1,61 g de NaAlO₂ (Aldrich), depois foi adicionado 1,69 g de Bi(NO₃)₃.5H₂O (Vetec) e a mistura reacional permaneceu sob agitação por 10 min até homogeneizar. Posteriormente foi adicionado lentamente, sob agitação, 20,54 g de sílica Aerosil 200 (Degussa). O gel obtido foi transferido para uma autoclave, que foi submetida a tratamento hidrotérmico estático a 150°C por 12 dias, Figura 15.

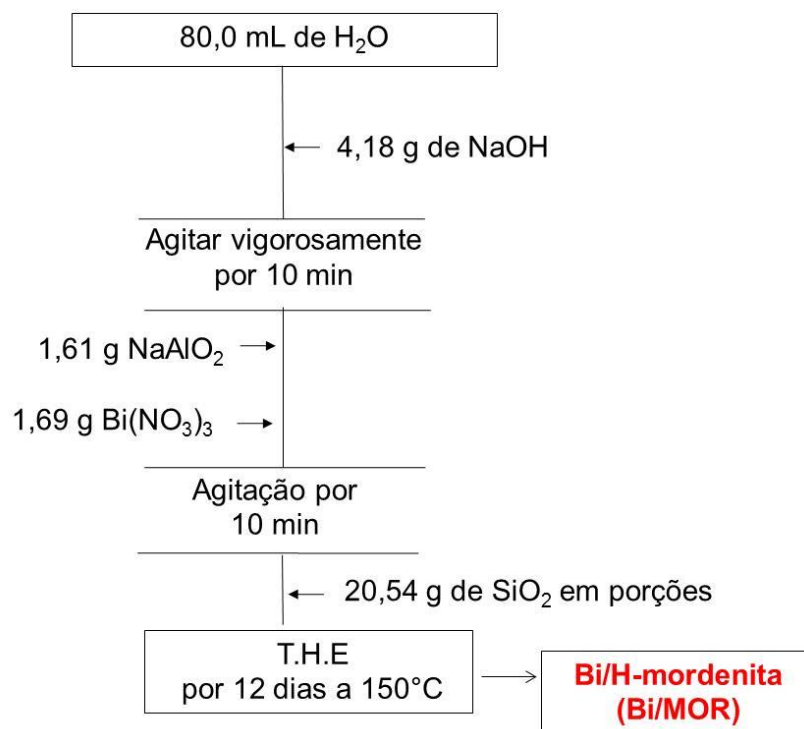


Figura 15. Fluxograma do gel síntese do zeólito de topologia MOR.

As amostras recém-sintetizadas foram filtradas, lavadas até pH menor que 10 e secas a 60°C por 24 h. Elas foram calcinadas da temperatura ambiente até 500°C, sob vazão de nitrogênio (30 mL min⁻¹), numa taxa de aquecimento de 1°C min⁻¹, e então o nitrogênio foi substituído por ar sintético (30 mL min⁻¹) permanecendo nesta temperatura por 6 horas. As amostras foram resfriadas sob vazão de ar sintético.

4.1.5. Conversão dos zeólitos à forma ácida

A conversão à forma ácida se deu através de uma suspensão formada pela amostra na forma sódica com uma solução 1 mol L⁻¹ de cloreto de amônio (NH₄Cl), na proporção de cada 1g do zeólito / 100mL de solução, mantida sob agitação por 16 horas. Após esse período, o material resultante foi filtrado, seco em estufa a 100°C e calcinado a 500°C sob vazão de ar sintético (30 mL min⁻¹), numa taxa de 1°C min⁻¹ permanecendo nesta temperatura por 3 horas. Este procedimento foi realizado para todos os zeólitos obtidos.

4.1.6 Preparação de catalisadores bimetálicos

Os catalisadores Bi/H-zeólitos sintetizados que apresentaram melhor desempenho catalítico na desidratação oxidativa de glicerol foram impregnados com 5% de óxidos dos elementos de transição V, W ou Mo (Figura 16).

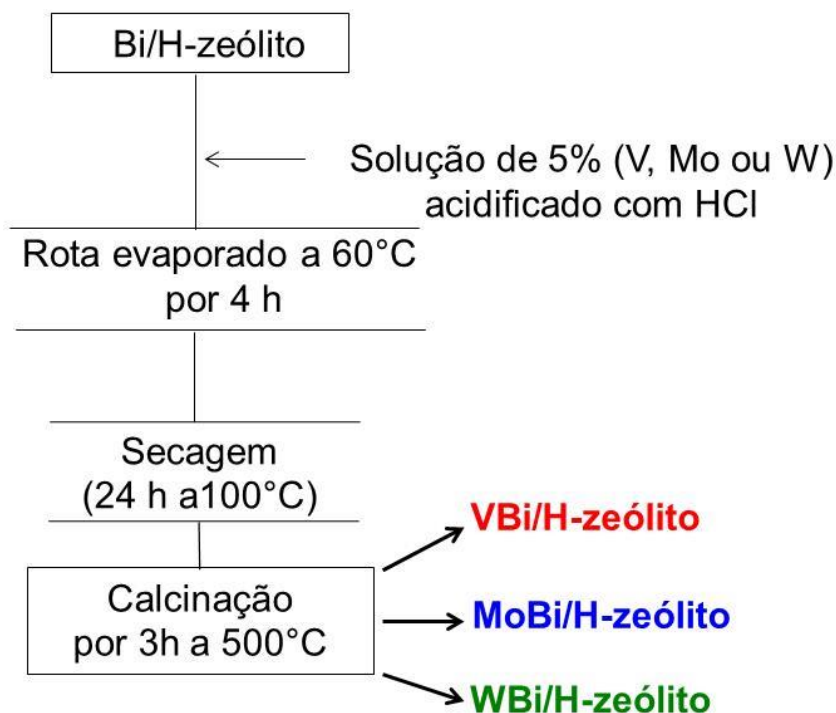


Figura 16. Fluxograma da impregnação do Bi/zeólito com V, Mo ou W

O Bi/H-zeólito foi colocado em suspensão com volume adequado da solução do cátion metálico desejado (V, W ou Mo), previamente acidificada com HCl para evitar hidrólise e precipitação; a solução resultante foi rotaevaporada a 60°C por 6-8 h ou até a secura. As fontes de vanádio, tungstênio e molibdênio foram respectivamente, metavanadato de amônio (NH_4VO_3 , VETEC), paratungstato de amônio ($(\text{NH}_4)_{10}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, VETEC) e molibdato de amônio ($(\text{NH}_4)\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, Sigma-Aldrich).

Depois que o excesso de água foi removido, a amostra foi seca a temperatura ambiente *overnight*, e calcinado a 500°C sob vazão de ar sintético (30 mL min^{-1}), numa taxa de 1°C min^{-1} , permanecendo nesta temperatura por 3 h. Os catalisadores assim preparados foram denominados VBi/MFI, MoBi/MFI e WBi/MFI, respectivamente.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Os difratogramas de raios-X foram coletados em um difratômetro Shimadzu, modelo XRD6000, com monocromador de grafite, operando com radiação $\text{CuK}\alpha$ a 40 kV, 30 mA, numa velocidade 2° min^{-1} , com ângulo 2θ de $1,4^\circ$ a 80° .

Os espectros de infravermelho foram coletados em um espectrômetro Perkin Elmer Spectrum 400 usando amostras na forma de pastilhas e acumulando 16 leituras com 4 cm^{-1} de resolução. Os *backgrounds* foram coletados empregando-se KBr grau espectroscópico.

As análises termogravimétricas das amostras recém-sintetizadas foram conduzidas em um equipamento Shimadzu TGA-50 numa faixa de temperatura de 10 a 1000°C com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ sob vazão de nitrogênio 50 mL min^{-1} .

A análise elementar foi realizada em um espectrômetro de raios-X por dispersão de energia, EDX-720 Shimadzu, com fonte de radiação de ródio, operando a 15 kV (Na a Sc) ou 50 kV (Ti a U), e fenda colimadora de 10 mm. As amostras foram analisadas na forma de pó em suportes de polipropileno com diâmetro de 5 mm, vedados com filme de polipropileno de $5 \mu\text{m}$ de espessura. Os espectros de fluorescência de raios-X foram coletados sob vácuo e as intensidades das linhas de Na, Al, Si e Bi foram tratadas pelo método quantitativo. Foram preparados padrões para realização da leitura da curva analítica contendo os elementos de interesse separadamente. E também foram preparados padrões multi elementares contendo os elementos de interesse, além da leitura das amostras pelo método qualitativo.

Para as análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), as amostras foram depositadas sobre uma fita de carbono que estava sobre um suporte de aço inox, e em seguida metalizadas com vapor de ouro por aproximadamente 12 minutos sob vácuo, em um metalizador Shimadzu IC 50, operando numa corrente de 4 mA, tensão de 1 kV. As micrografias foram coletadas em diferentes magnificações, usando um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu SS-550, com aceleração de voltagem de 7 a 15 kV, ou o microscópio eletrônico de varredura JEOL modelo JSM-6610 com aceleração de voltagem de 15 kV.

As isotermas de adsorção de nitrogênio dos materiais foram obtidas através do equipamento da Micromeritics ASAP 2020, a -196°C . As amostras foram pré-tratadas a 350°C por 3 horas sob vácuo ($2\ \mu\text{mHg}$), com o objetivo de remover qualquer espécie fisissorvida na superfície da amostra. Os resultados obtidos foram tratados pelos métodos BET, BJH, t-plot, Horvath-Kawazoe (H-K) e Dubinin-Radushkevich (D-R).

Os perfis de dessorção termoprogramada de amônia (TPD-NH₃) foram obtidos através do equipamento Micromeritics Chemsorb 2720. Aproximadamente 100 mg das amostras foram pré-tratadas a 300°C por 1 h sob vazão de hélio ($25\ \text{mL}\ \text{min}^{-1}$). Em seguida, a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente com o objetivo de remoção de possíveis espécies fisissorvidas na superfície da amostra. Após o pré-tratamento é iniciada a etapa de quimissorção sob vazão de $25\ \text{mL}\ \text{min}^{-1}$ de 9,9% de amônia em hélio na temperatura ambiente por 1 h. Depois o sistema é purgado com hélio a temperatura ambiente por 1 h ($25\ \text{mL}\ \text{min}^{-1}$) e, com a finalidade de eliminar as moléculas de amônia fisissorvidas, a amostra passa por um tratamento térmico a 150°C por 1 hora em vazão de hélio ($25\ \text{mL}\ \text{min}^{-1}$) sendo depois resfriado até a temperatura ambiente (25°C). Após esta etapa, tem início à

análise de dessorção termoprogramada, aquecendo a amostra da temperatura ambiente (25°C) até 1000°C numa taxa de 10°C min⁻¹ em vazão de hélio (25 mL min⁻¹) e a quantidade de amônia dessorvida foi monitorada por um detector de condutividade térmica.

A análise de redução termoprogramada (TPR-H₂) foi conduzida num equipamento Chemsorb 2720, Pulse Chemisorption System da Micromeritics, equipado com um detector de condutividade térmica (TCD), reator de quartzo e um sistema de alimentação de gases. Aproximadamente 100 mg das amostras contendo bismuto foram inicialmente pré-tratadas, a 350°C por 1 h sob vazão de ar sintético (30 mL min⁻¹), este tratamento tem a finalidade de remoção da umidade e possíveis voláteis presentes na amostra, além de certificar que o material esteja completamente oxidado. Após o pré-tratamento, a amostra é resfriada e então submetida a uma mistura redutora de 10% de H₂ em argônio (25 mL min⁻¹) e aquecida até 1000°C, com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹. O sinal correspondente ao consumo de hidrogênio detectado no TCD é processado no software Chemsorb TPx.

Os espectros de DRS foram coletados em um espectrômetro Thermo-Fischer Scientific Evolution 600 UV/vis, empregando o acessório *Praying Mantis*TM da Harrick, na faixa de 190 a 900 nm. As energias de band gap (E_g) foram determinadas pelo método da 1ª derivada calculado a partir da fórmula $E_g = 1239,8/\lambda_g$ ⁷¹.

4.3. AVALIAÇÃO CATALÍTICA

A avaliação catalítica da desidratação oxidativa do glicerol foi realizada em um teste de bancada em que uma solução 36,6% de glicerol em água é bombeada numa vazão de $2,2 \text{ mL h}^{-1}$ para um sistema pré-aquecido a 220°C , a fim de vaporizar esta solução, que entra em contato com 100 mg do catalisador disperso em pérolas de vidro, presente em um reator vertical de leito fixo sob vazão de ar sintético de 30 mL min^{-1} em um forno a 320°C . Os produtos da reação são coletados em um trap com 10 mL de solução de hidroquinona 0,1%, que tem como finalidade estabilizar a acroleína formada na reação, e analisados por cromatografia a gás num cromatógrafo Perkin Elmer Clarus 500 operando com detector de ionização de chama (CG-FID) e coluna Carbowax ($15 \text{ m} \times 0.53 \text{ mm} \times 1.2 \text{ }\mu\text{m}$). (Figura 17). O volume injetado foi de $1 \text{ }\mu\text{L}$, no modo *splitless*, e o gás de arraste empregado foi o hélio. Os padrões cromatográficos empregados foram acetaldeído 48% (Merk), propionaldeído 98% (Aldrich), acroleína 90% (Aldrich), álcool alílico 99% (Aldrich), acetol 90% (Aldrich), ácido acético 99% (Synth), ácido propiônico 99% (Aldrich) ácido acrílico 99% (Aldrich) e glicerol PA (Synth).

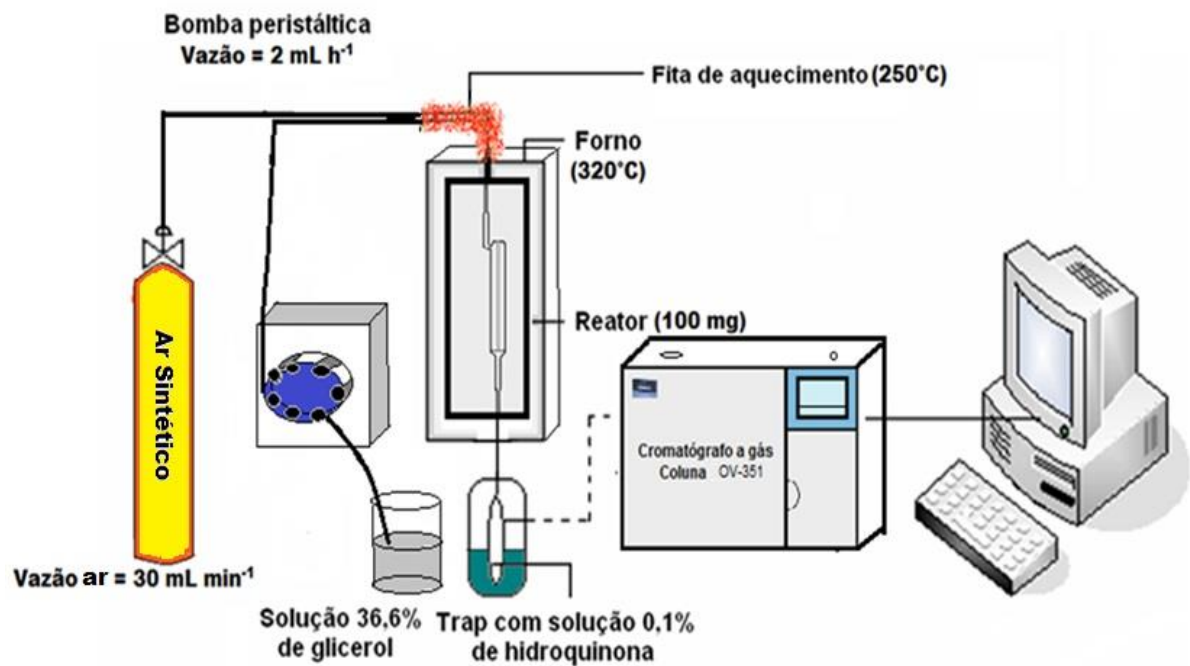


Figura 17. Esquema experimental do teste catalítico para reação de desidratação do glicerol.

As conversões, seletividades e rendimentos aos produtos foram determinadas pelas Equações 4, 5 e 6, respectivamente:

$$\chi_{\text{glicerol}}(\%) = \left| \frac{n_{\text{entrada}} - n_{\text{saída}}}{n_{\text{entrada}}} \right| \times 100 \quad (4)$$

$$S_{\text{produto}}(\%) = \frac{n_{\text{produto, formado}}}{n_{\text{glicerol consumido}}} \times 100 \quad (5)$$

$$\eta_{\text{produto}}(\%) = \frac{n_{\text{produto, formado}}}{n_{\text{glicerol entrada}}} \times 100 \quad (6)$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

5.1.1 Difratometria de raios-X

Os difratogramas de raios-X (DRX) dos materiais recém-sintetizados, na ausência e presença de bismuto, estão representados na Figura 18.

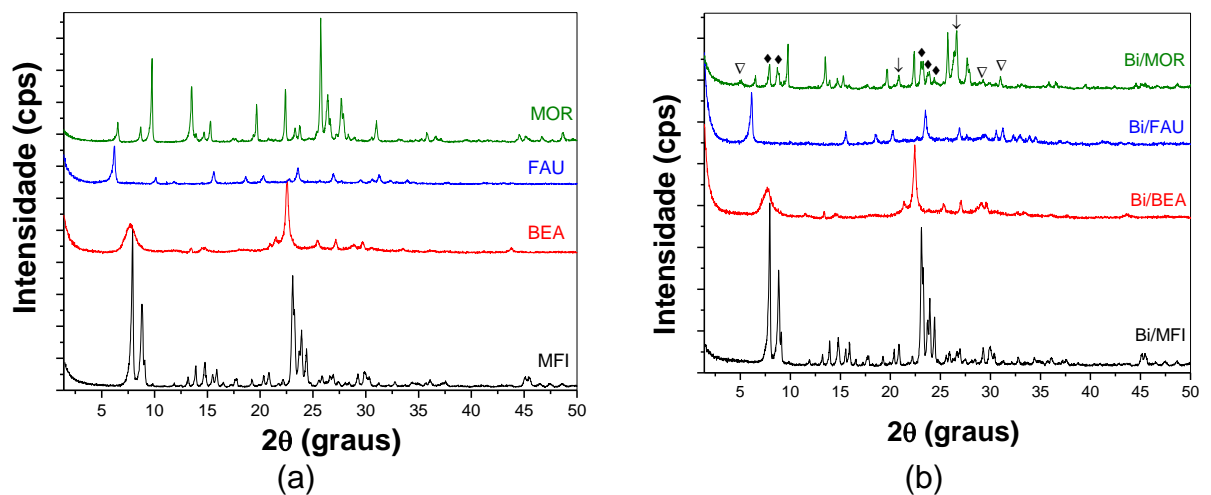


Figura 18. Difratomogramas de raios-X de zeólitos com diferentes topologias na forma ácida: (a) ausência de bismuto e (b) contendo bismuto.

Os DRX das amostras na ausência de bismuto com diferentes topologias zeolíticas apresentaram perfis característicos do MFI, BEA, FAU e MOR seguindo o padrão disponível nas bases de dados da IZA⁵⁷. Além disso, não foram observadas fases segregadas de óxido de bismuto (Bi_2O_3) nas amostras Bi/MFI, Bi/BEA e Bi/FAU nem picos característicos de óxido de bismuto. No entanto a amostra Bi/MOR está contaminada com ZSM-5 (\blacklozenge), α -quartzo (\downarrow) e Bi_2O_3 tetragonal (∇).

5.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de infravermelho (FTIR) coletados dos materiais de topologia MFI, BEA, FAU e MOR estão representados na região das vibrações de rede, Figura 19.

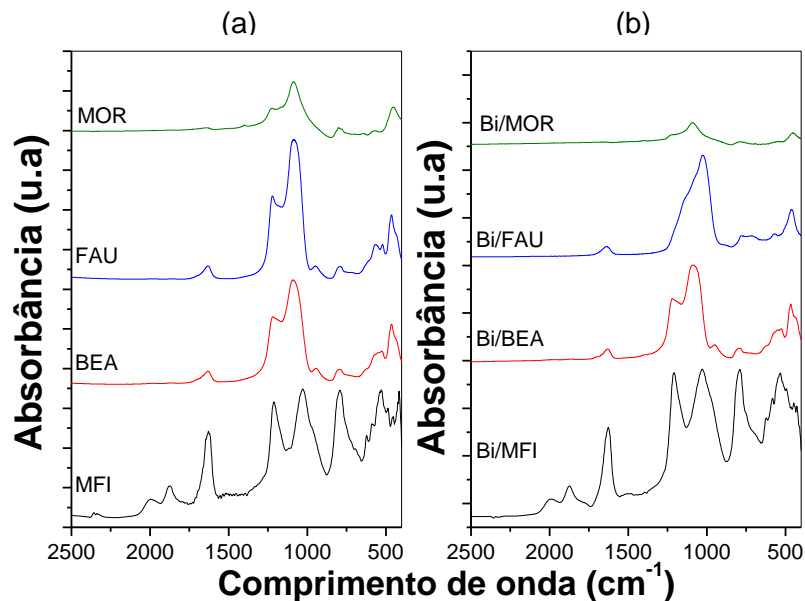


Figura 19. Infravermelho dos SABiOs de diferentes topologias sem bismuto(a) e contendo bismuto (b)

As absorções em torno de 1100, 800 e 450 cm^{-1} são bandas vibracionais características de materiais com alto teor de silício e correspondem às vibrações internas dos tetraedros TO_4 ($T = \text{Si}, \text{Al}$), ou mais especificamente, ao estiramento assimétrico, estiramento simétrico e deformação angular intratetraedro, respectivamente. A absorção em torno de 1220 cm^{-1} é devido ao estiramento assimétrico dos encadeamentos dos tetraedros^{72,73}

As bandas de absorção na região de 650 – 550 cm^{-1} são atribuídos à presença de anéis duplos de 4, 5 e 6 membros na estrutura do zeólito, as quais são características para os zeólitos e muitos silicatos.⁴⁵ Na topologia MFI a banda de vibração dos anéis duplos do tetraedro encontra-se em 550 cm^{-1} .²⁵ Na topologia BEA as bandas em 548 e 452 cm^{-1} são referentes às vibrações dos anéis duplos

presentes na estrutura e a vibração interna dos tetraedros T-O.⁷⁴ Na FAU a vibração dos anéis duplos é atribuído à banda de absorção em 574 cm^{-1} .⁷⁵ No zeólito de topologia MOR a banda de vibração em 584 cm^{-1} é atribuída aos anéis duplos de 5 membros das unidades SiO_4 e AlO_4 tetraédricas da estrutura.⁷⁶

O ombro na região de 900 a 1000 cm^{-1} , referente à presença de grupos silanóis adjacentes a tetraedros TO_4 , sugere a ocorrência de grupos silanóis em sítios defeituosos. A literatura relata que esta banda também pode ser originada por grupos $-(\text{SiO})_3\text{Si} - \text{O} - \text{Bi}$ ²⁵. No entanto, também se observa o aumento desta banda quando ocorre a mudança de topologia zeolítica. Isto sugere que ocorre uma sobreposição destas bandas, e que há formação de oxihidroxocompostos de bismuto, características de baixo comprimento de onda.²⁵

Os espectros de FTIR obtidos possibilitaram somente a confirmação das estruturas MFI, BEA, FAU e MOR, que permaneceram intactas durante as etapas de preparação dos catalisadores contendo bismuto. As bandas associadas às espécies de bismuto presentes não puderam ser investigadas por esta técnica, devido à sobreposição das bandas do zeólito com as do óxido de bismuto, como pode ser observado na Tabela 3.

Tabela 3. Atribuição das bandas vibracionais dos óxidos de bismuto no infravermelho.

Atribuições	Número de onda (cm^{-1})	Referência
Deformação angular das unidades $[\text{BiO}_6]$	370 – 420	51, 50
	530 – 540	
Estiramento Bi - O das unidades $[\text{BiO}_6]$	600 – 610	43
Deformação angular das unidades $[\text{BiO}_3]$	630	50
Estiramento simétrico nas unidades $[\text{BiO}_3]$	830 – 845	50
Vibração das unidades $[\text{BiO}_6]$ distorcidas	860 – 865	51 43
Vibrações Bi-O-Bi	1101 – 1105	51, 43

Dumitriu et al.²⁵ também não observaram as bandas específicas dos óxidos de bismuto para o zeólito Bi/H-ZSM-5. No entanto, os autores sugeriram que a formação de clusters de óxido de bismuto no interior dos poros do zeólito causa uma distorção do retículo, provocando um alargamento na absorção referente aos anéis duplos de 5 membros, observada em $\approx 550 \text{ cm}^{-1}$, mas este alargamento não foi observado de forma inequívoca nos espectros da Figura 9.

5.1.3 Termogravimetria

A análise termogravimétrica (TG/DTG) das amostras de topologia MFI na ausência e presença de bismuto recém-sintetizadas podem ser vistas na Figura 20.a e b, respectivamente. As curvas e suas derivadas mostram três eventos de perda de massa: i) o primeiro entre 35 – 100°C, referente à perda de água fisissorvida; ii) o segundo entre 400 e 500°C, referente à decomposição do cátion tetrapropilamônio (TPA⁺) e por fim, iii) de 600 a 700°C, referente à desidroxilação e/ou decomposição dos resíduos do direcionador orgânico⁷⁷. A inserção de bismuto na síntese teve como consequência a diminuição na perda de massa referente à decomposição do cátion TPA⁺, como também estreitamento da faixa de temperatura referente à desidroxilação e/ou decomposição dos resíduos carbonáceos. Este comportamento sugere que as quantidades fisissorvidas e quimissorvidas do direcionador orgânico no zeólito variaram, pois as espécies de bismuto ocuparam parte do espaço nos poros e/ou cavidades dificultando o acesso do direcionador orgânico.

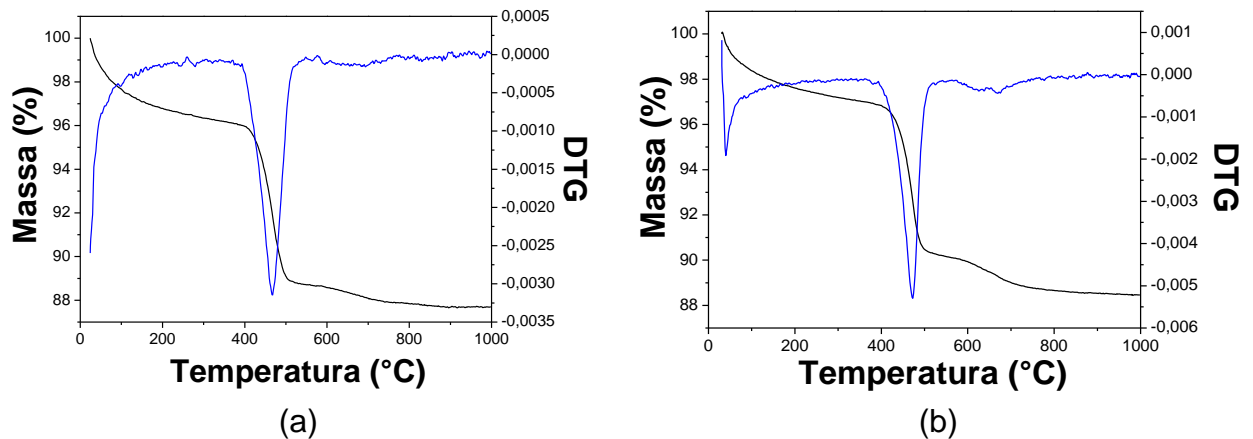


Figura 20. TG/DTG dos SABiOs de topologia MFI sem bismuto (a) e contendo bismuto (b)

As curvas termogravimétricas das amostras de topologia BEA na ausência e presença de bismuto recém-sintetizadas podem ser vistas na Figura 21a e 21b, respectivamente. Estas apresentaram quatro regiões de perda de massa: i) perda de água fisissorvida e de cristalização, ii) decomposição do TEAOH superficial na estrutura zeolítica e $\text{TEA}^+ \text{O-Si}$ presente como cátion de compensação nos grupos silanóis, iii) decomposição do cátion TEA^+ presente nos poros e iv) desidroxilação e resíduos carbonáceos.^{78,79}

No entanto, a curva termogravimétrica do Bi/BEA possui um comportamento diferente apesar de também apresentar quatro regiões de perda de massa: i) a quantidade de água fisissorvida e de cristalização tem um valor maior, ii) apresenta um aumento na perda de massa referente ao TEAOH superficial e aos defeitos da estrutura zeolítica, iii) apresenta uma diminuição na decomposição do cátion TEA^+ provavelmente devido a presença dos *clusters* de Bi_2O_3 que ocluem os canais e/ou cavidades reduzindo os sítios de troca e iv) apresenta um aumento no evento referente a desidroxilação e resíduos carbonáceos presentes no sólido.^{78,80}

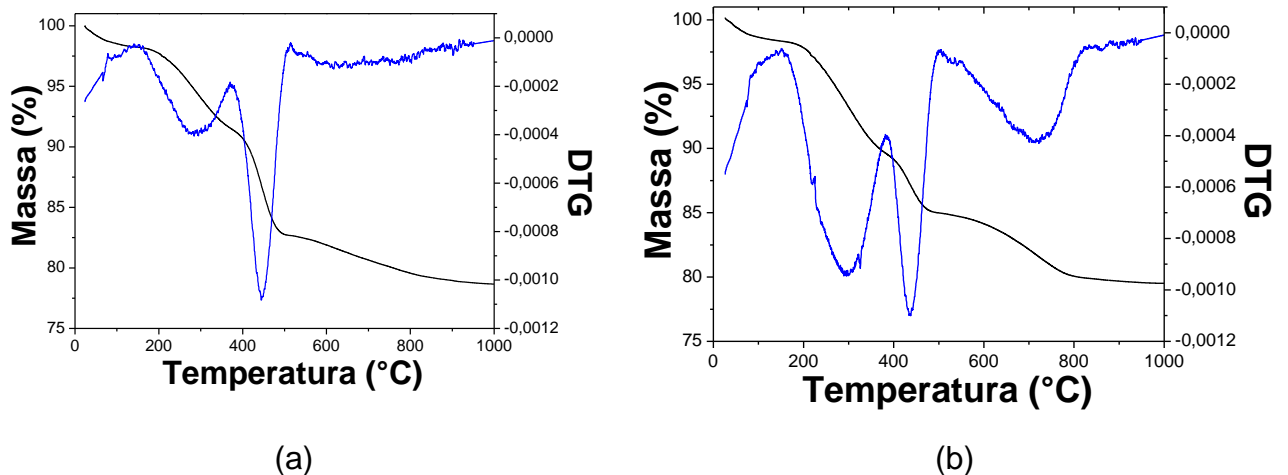


Figura 21. TG/DTG dos SABiOs de topologia BEA: sem bismuto (a) e contendo bismuto (b).

As curvas de TG/DTG dos zeólitos de topologia FAU na ausência e presença de bismuto recém-sintetizadas podem ser vistas na Figura 22a e 22b. Assim como a análise termogravimétrica das amostras de topologia MOR na ausência e presença de bismuto recém-sintetizadas podem ser vistas na Figura 23a e 23b.

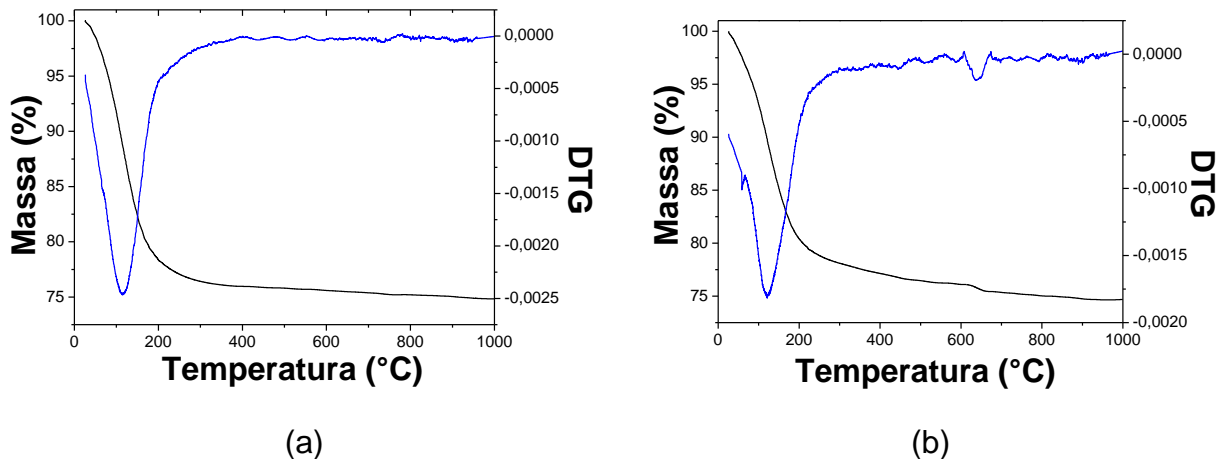


Figura 22. TG/DTG dos SABiOs de topologia FAU sem bismuto (a) e contendo bismuto (b).

Estas apresentaram apenas um evento de perda de massa, correspondente a água fisissorvida. Contudo, a Bi/FAU e a Bi/MOR apresentaram outro evento de perda que pode ser correspondente à desidroxilação dos grupos Bi-OH presente nos

oxohidroxocomplexos formados pelos *clusters* de Bi_2O_3 presentes na topologia zeolítica quando inseridos nos poros²⁵.

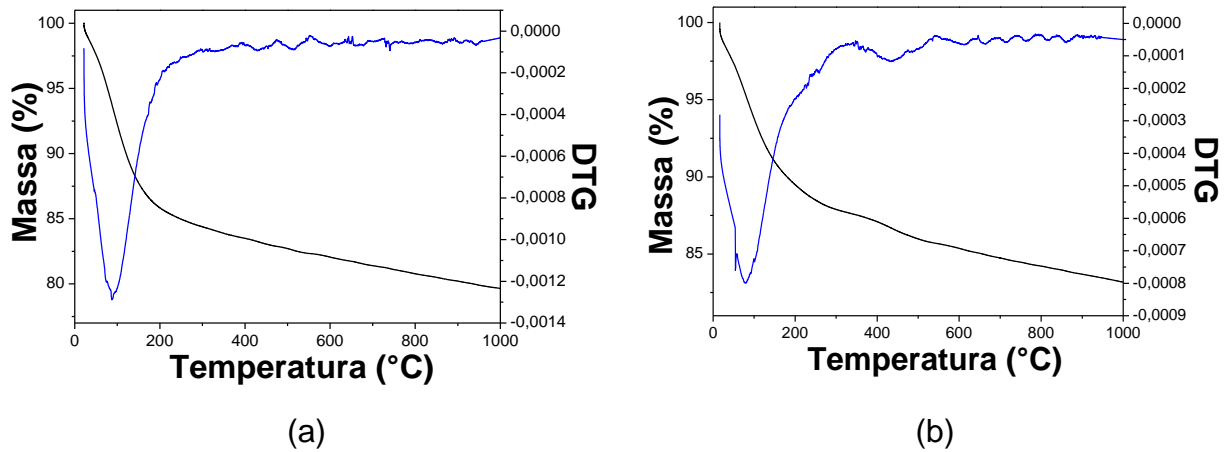


Figura 23. TG/DTG dos SABIos de topologia MOR: sem bismuto (a) e contendo bismuto (b).

A distribuição de perda de massa está resumida na Tabela 4. A partir da análise dos dados na Tabela 4 é possível concluir que o aumento na razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ é acompanhado pela diminuição da perda de massa referente a decomposição do direcionador orgânico para os zeólitos de topologia MFI e BEA, apesar destes não utilizarem o mesmo *template*. Este fato, aliado à adição de bismuto resulta numa variação nos valores de perda de massa, que pode ser devido às diferentes quantidades fisissorvidas e quimissorvidas do direcionador orgânico no zeólito, bem como o tipo de espécies de bismuto nos canais e/ou cavidades.

Para os zeólitos Bi/FAU e Bi/MOR, que não possuem direcionador orgânico na síntese, foi possível perceber um pequeno evento em alta temperatura referente à reação de desidroxilação das espécies oxohidroxocomplexos de bismuto²⁵.

Tabela 4. Distribuição de perda de massa relativa das amostras de diferentes topologias.

Topologia	Bi/Al	T (°C)	Perda de massa (%)	Total
MFI	0	88,3	3,23	23,43
		469,3	8,17	
		731,9	12,03	
	0,33	40,2	0,43	18,33
		471,2	7,15	
		670,5	10,75	
BEA	0	67,8	1,75	21,18
		283,3	6,67	
		445,8	8,88	
	0,33	729,3	3,88	19,75
		74,5	1,60	
		294,9	8,78	
FAU	0	433,7	4,58	24,03
		709,7	4,79	
		115,0	24,03	
MOR	0,33	119,1	21,71	22,36
		638,9	0,65	
		88,0	15,79	
MOR	0,33	78,5	16,80	18,59
		432,7	1,79	
		88,0	15,79	

5.1.4 Análise Elementar

Os resultados de análise elementar, obtidos por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia (EDX), para as amostras com diferentes topologias após conversão à forma ácida encontram-se na Tabela 5. Esta técnica analítica não destrutiva permite que vários elementos sejam analisados simultaneamente com rapidez, sendo empregada para quantificar o teor dos elementos presentes após o processo de síntese, Al, Si e principalmente Bi presente nos catalisadores. Para isso, foi utilizado um espectrômetro de raios-X com dispersão de energia, EDX-720 Shimadzu, com fonte de radiação de rádio, operando a 15 kV (Na a Sc) ou 50 kV (Ti a U), e fenda colimadora de 10 mm.

As amostras foram analisadas na forma de pó em suportes de polipropileno com diâmetro de 5 mm, vedados com filme de polipropileno de 5 μm de espessura. Os espectros de fluorescência de raios-X foram coletados sob vácuo e as intensidades das linhas de Na, Al, Si e Bi foram tratadas pelo método semiquantitativo.

Para os zeólitos puros, observa-se que a razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ no sólido é menor que aquela empregada no gel de síntese, sugerindo que parte do silício no processo de síntese não foi incorporado a estrutura zeolítica, como consequência do meio fortemente básico durante o tratamento hidrotérmico. Nas amostras contendo bismuto, a razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ experimental foi sempre menor, enquanto a razão molar $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi maior que a nominal. Isto ocorre porque em meio básico, o bismuto está preferencialmente precipitado como (oxi)hidróxido de bismuto, enquanto silício e alumínio estão solubilizados.

Tabela 5. Análise elementar por EDX dos SABiOs com diferentes topologias.

Topologia	$\text{SiO}_2\%$	$\text{Al}_2\text{O}_3\%$	$\text{Bi}_2\text{O}_3\%$	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$		$\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$		$\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Bi}_2\text{O}_3)$	
				T ^a	E ^b	T ^a	E ^b	T ^a	E ^b
MFI	51,50	2,27	0	45	38,6	0	0	45	38,6
	46,75	2,32	5,93	60	34,2	0,33	0,56	45	21,9
BEA	31,62	1,77	0	50	30,4	0	0	50	30,4
	34,73	1,48	7,60	66,7	40,0	0,33	1,13	50	18,8
FAU	20,25	3,70	0	10	9,3	0	0	10	9,3
	39,62	14,37	11,73	13,3	4,7	0,33	0,18	10	4,0
MOR	39,30	5,52	0	30	12,1	0	0	30	12,1
	37,59	2,86	7,32	40	22,3	0,33	0,56	30	14,3

^a Valores de razão molar nominal no gel de síntese.

^b Valores de razão molar experimental no sólido.

Segundo o IZA⁵⁷, a análise elementar da topologia BEA mostra uma razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 24,2$, um valor que já é diferente do esperado pelo cálculo realizado através do gel de síntese. Contudo os valores obtidos pela análise elementar do

material sem bismuto foi superior ao descrito na literatura e para o material de mesma topologia contendo bismuto foi menor ($\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Bi}_2\text{O}_3) = 18,8$). Isto sugere que uma quantidade maior de íons alumínio permaneceu disponível na mistura reacional, o pH básico do meio⁸¹, a alteração no método de síntese e a temperatura de cristalização foram variáveis que podem ter contribuído na maior inserção de alumínio na rede zeolítica.

Como a mistura reacional é fortemente básica, o suficiente para promover a despolimerização da sílica, parte do silício permanece em forma de silicatos solúveis no meio reacional, por isso este não se incorpora na rede zeolítica, diminuindo a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ esperada, o que também é observado na literatura^{9,10}. A inserção de bismuto no processo de síntese colocou este processo em evidência devido a uma maior quantidade de alumínio na estrutura.

A topologia FAU para o zeólito sem adição de bismuto por síntese direta possui razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dentro do erro experimental⁵⁷, mas o Bi/FAU apresentou comportamento semelhante aos zeólitos Bi/MFI e Bi/BEA. No entanto, a topologia MOR apresentou resultados muito discrepantes aos relatados na literatura para os dois materiais.

5.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 24 apresenta imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos zeólitos calcinados. Em baixas magnificações, observam-se agregados de morfologias diversas para os zeólitos de diferentes topologias MFI, BEA, FAU e MOR. Em altas magnificações é possível ver que os zeólitos de topologia MFI e BEA são formados por partículas muito pequenas com morfologia característica de cada zeólito, apresentando pouca influência do óxido de bismuto.

No entanto os zeólitos de topologia FAU e MOR contendo bismuto apresentam mudança morfológica.

As Figuras 24a e 24b trazem as imagens obtidas das amostras de topologia MFI na ausência e presença de bismuto. As imagens apresentam partículas com morfologia elipsoidal e monodispersa²⁶ com tamanhos que variam de 14,7 x 16,6 μm a 5,0 x 6,6 μm , o que está de acordo com a morfologia típica observada para o zeólito ZSM-5.^{8,81} Em altas magnificações observa-se que as partículas elipsoidais das amostras são formadas por agregados de cristalitos prismáticos muito pequenos.

As Figuras 24c e 24d trazem as imagens obtidas das amostras de topologia BEA na ausência e presença de bismuto. As imagens apresentam partículas com uma morfologia característica de um sólido bipiramidal truncado. No entanto, as microscopias mostradas não estão bem definidas quando comparado com as de Larlus⁸¹. Esta diferença é devido, principalmente, ao processo de nucleação, que afeta a estrutura bipiramidal, pois o tempo e a temperatura são fatores determinantes no processo da síntese. A Figura 24d em que a topologia BEA contém bismuto no processo de síntese apresenta uma morfologia ovóide das partículas, isto se dá pelo abaulamento dos vértices da bipirâmide truncada.

As Figuras 24e e 24f mostra imagens obtidas das amostras de topologia FAU na ausência e presença de bismuto. As imagens apresentam partículas de morfologia que não estão bem definidas, pois as partículas encontram-se unidas uma a outra. A inserção de bismuto no processo de síntese, Figura 24f, apresenta cristais muito pequenos e irregulares. No entanto, na literatura a morfologia típica do zeólito Y é octaédrica⁵⁷, bem definida, com cristais com tamanho de partícula entre 1-5 μm .

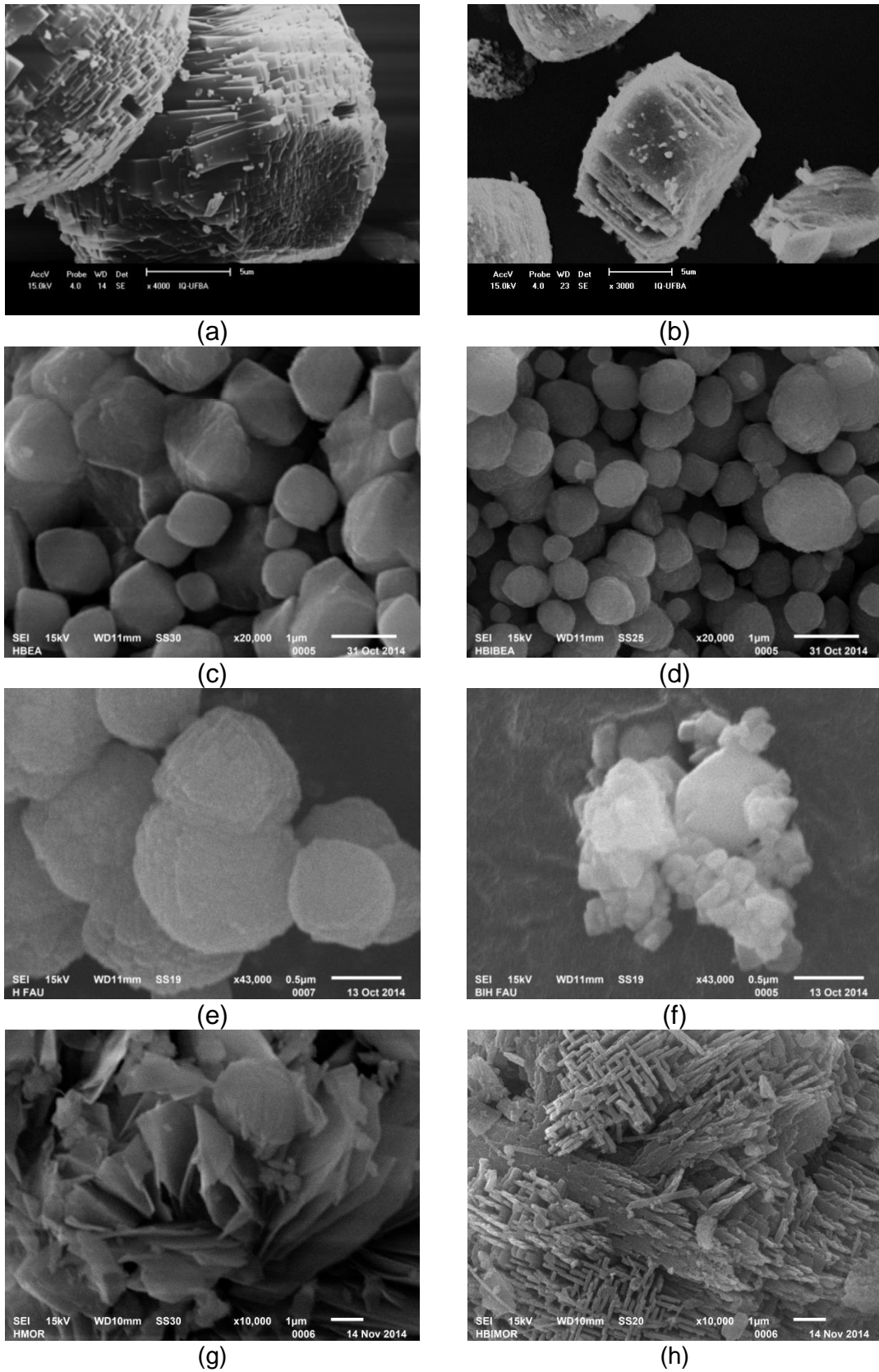
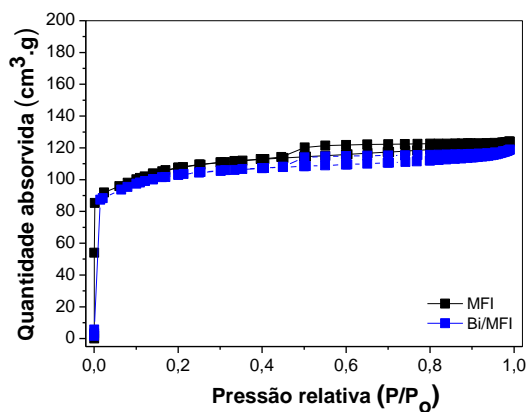


Figura 24. Microscopia eletrônica de varredura para os zeólitos de diferentes topologias, obtidos com diferentes razões molares Bi/Al. MFI magnificação de 4000 (a); Bi/MFI magnificação de 3000 (b); BEA magnificação de 20000 (c); Bi/BEA magnificação de 20000 (d); FAU magnificação de 43000 (e); Bi/FAU magnificação de 43000 (f); MOR magnificação de 10000 (g); Bi/MOR magnificação de 10000 (h)

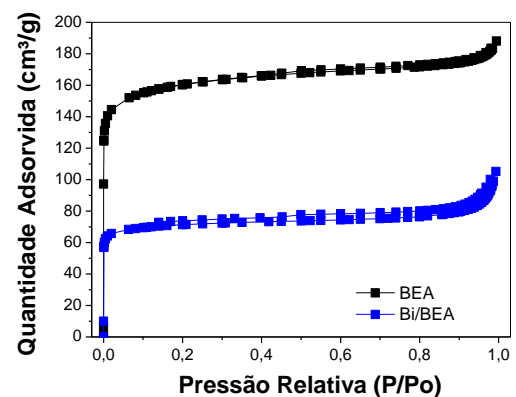
As Figuras 24g e 24h trazem as imagens obtidas das amostras de topologia MOR na ausência e presença de bismuto. A Figura 24g apresenta cristais com morfologia com placas organizadas de forma desfolhada. A Figura 24h, Bi/MOR, apresenta agregados formados por cristais aciculares, ou seja, em formas de agulhas curtas que é referente ao óxido de bismuto na superfície do zeólito.

5.1.6 Propriedades texturais

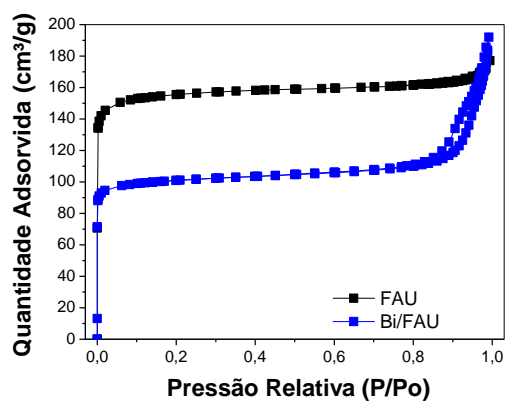
As isotermas de adsorção de nitrogênio dos materiais de diferentes topologias sintetizadas com ausência e presença de bismuto podem ser observadas na Figura 25. Os perfis das isotermas para todos os materiais zeolíticos são do tipo I para todas as peneiras moleculares sintetizadas que não contêm bismuto.



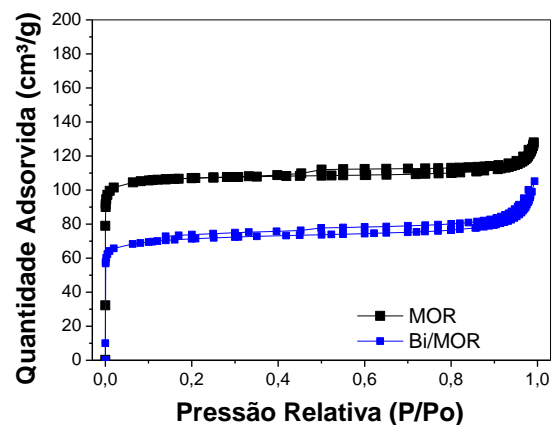
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 25. Isotermas de adsorção dos SABiOs de diferentes topologias: (a) MFI; (b) BEA; (c) FAU e (d) MOR.

A isoterma de adsorção dos materiais zeolíticos possuem *loop* de histerese do tipo H4, caracterizado pelos dois ramos da isoterma quase horizontais e paralelos. Este tipo de comportamento caracteriza materiais com mesoporos estreitos, em forma de fenda⁵⁸. As peneiras moleculares de topologia FAU e MOR apresentaram perfil das isotermas de adsorção do tipo I, mas a Bi/FAU e Bi/MOR I-b, típico de materiais microporosos com mesoporos secundários.

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio da Figura 25 foram tratadas matematicamente pelos métodos BET, t-plot e Dubinin-Radushkevich (D-R) para acessar informações sobre a microporosidade dos zeólitos, e pelo método BJH para obter dados acerca do diâmetro (Tabela 6), volume e distribuição dos mesoporos (Apêndice B). No entanto, a medida de área superficial por BET não é adequada para materiais microporos, tais como os zeólitos, pois admite adsorção em multicamadas, o que seria impossível em poros tão estreitos como os encontrados neste tipo de material⁸². Diante do exposto, o tratamento matemático mais adequado para materiais microporosos é o método D-R, desde que o material tenha poros uniformes⁸². Por outro lado, o método t-plot toma como referência as medidas de BET e estima a S_{micro} e S_{externa} dos cristalitos.

Tabela 6. Análise textural dos SABIos de diferentes topologias.

Amostra	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) ^a	$S_{\text{microporos}}$ ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) ^a	S_{externa} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) ^a	$S_{\text{D-R}}$ ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) ^c	$V_{\text{microporos}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) ^a	$V_{\text{mesoporos}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) ^b	$d_{\text{mesoporos}}$ (nm) ^b
MFI	366	229	136	408	0,1009	0,0625	3,0
Bi/MFI	364	244	120	406	0,1070	0,0571	3,3
BEA	511	388	123	693	0,1946	0,0750	5,7
Bi/BEA	527	433	93	728	0,2163	0,0480	5,2
FAU	492	430	63	683	0,2133	0,0838	8,1
Bi/FAU	320	272	49	438	0,1351	0,1588	23,6
MOR	337	304	33	468	0,1510	0,0438	16,0
Bi/MOR	227	182	45	309	0,0909	0,0616	16,1

^a Métodos BET e t-plot;

^b Método BJH

^c Dubinin-Radushkevich

De uma maneira geral, a introdução do bismuto não afetou de forma significativa o diâmetro médio de mesoporos, como também o volume médio de mesoporos. No entanto, para a topologia FAU apresentou um grande aumento no diâmetro médio e volume médio de mesoporos no qual após a introdução de bismuto teve um aumento em quase 3 vezes, provavelmente como consequência da diminuição do tamanho de partícula.

Como predito na literatura, os materiais sintetizados apresentam isotermas típicas de materiais predominantemente microporosos. Os parâmetros de porosidade avaliados a partir das isotermas para as topologias são compatíveis com os encontrados na literatura.⁸¹⁻⁸⁴

O volume de mesoporos das amostras em relação ao volume de microporos foi muito menor independente da topologia zeolítica e ausência ou presença de bismuto, exceto para topologia FAU contendo bismuto em que o volume de mesoporos é um pouco maior do que o de microporos. Observa-se uma variação significativa no volume de mesoporos determinado pelo método BJH para as diferentes topologias, exceto a BEA em que o volume de mesoporos diminui. Contudo é preciso considerar que os mesoporos observados para estes materiais são majoritariamente do tipo secundário, ou seja, formados pelo empilhamento dos cristalitos na formação das partículas.

5.1.7 Dessorção termoprogramada de amônia (TPD-NH₃)

Os perfis de dessorção termoprogramada de amônia dos zeólitos com diferentes topologias, na forma ácida, com e sem bismuto, são observados na Figura 26. Estes foram deconvoluídos, de modo que as curvas simuladas apresentassem coeficiente de correlação maior que 0,9991.

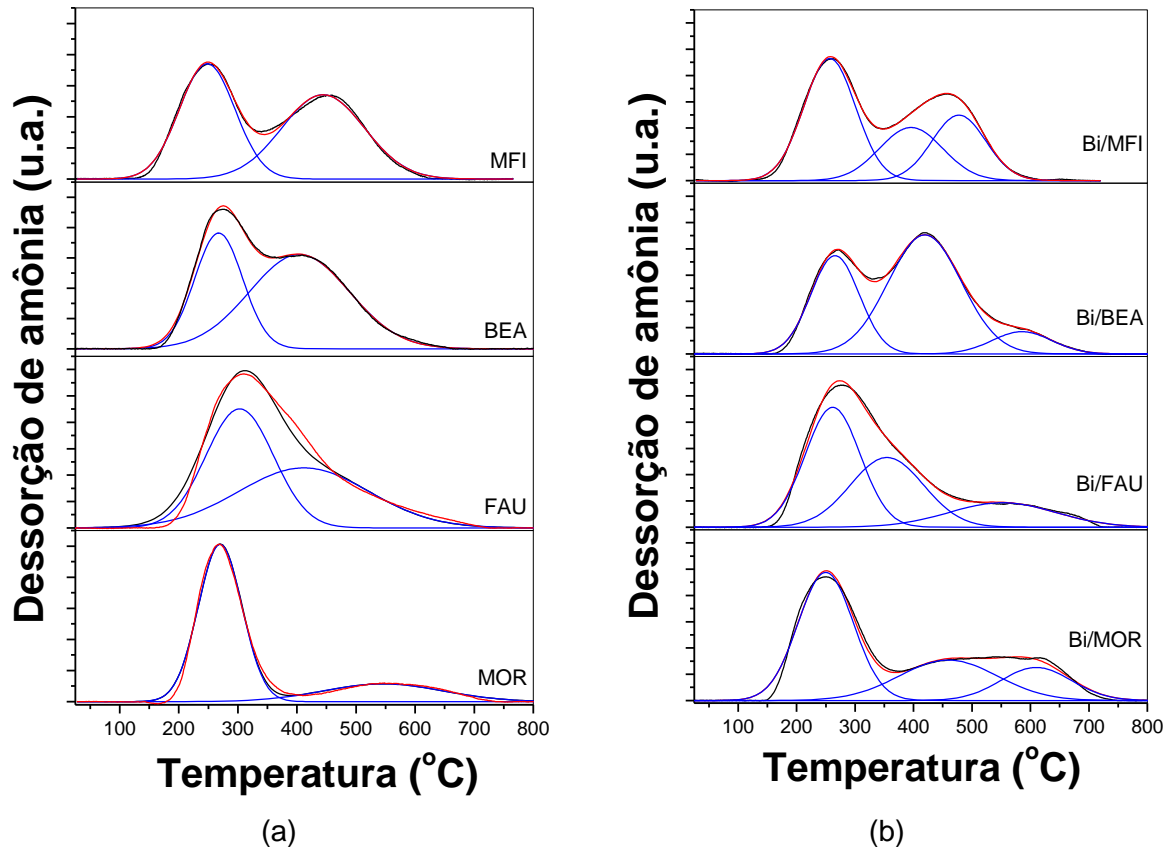


Figura 26. Perfis de TPD-NH₃ dos SABiOS com diferentes topologias sem bismuto (a) e contendo bismuto (b). As linhas representam: – Curva experimental; – Curva simulada.

A quantificação dos sítios ácidos totais dos materiais e a distribuição dos sítios ácidos conforme sua interação da molécula de amônia com as diferentes topologias zeolíticas é mostrada na Tabela 7.

A partir da análise dos perfis de dessorção de amônia, pode-se perceber que a introdução do óxido de bismuto gerou um novo tipo de sítio ácido. Este novo sítio é do tipo forte, pois o bismuto introduzido incrementou a quantidade de sítios ácidos já existentes, aumentando assim, a quantidade de sítios ácidos totais. No entanto, essa afirmação não é válida para o zeólito de topologia FAU, em que a quantidade de sítios totais diminuiu, sugerindo que parte do óxido de bismuto segregado bloqueou parcialmente as cavidades da topologia faujasita. Isto foi confirmado pela análise textural, em que o volume de microporos foi diminuído a aproximadamente metade do valor inicial, enquanto o volume de mesoporos dobrou.

Tabela 7. Quantificação de sítios ácidos por TPD-NH₃ dos SABIOS de diferentes topologias.

Amostra	Tipo de sítio	T _M (°C)	Densidade de sítios ácidos (mmol.g ⁻¹)	
			Parcial	Total
MFI	Moderado	247,4	0,34 (47%)	0,72
	Forte	444,3	0,38 (53%)	
Bi/MFI	Moderado	256,1	0,40 (46%)	0,87
	Forte	389,6	0,21 (24%)	
	Forte	475,0	0,26 (30%)	
BEA	Fraco	267,6	0,29 (37%)	0,79
	Forte	404,2	0,49 (63%)	
Bi/BEA	Fraco	265,8	0,30 (32%)	0,94
	Forte	419,3	0,55 (59%)	
	Forte	585,4	0,08 (9%)	
FAU	Moderado	303,1	0,79 (51%)	1,55
	Forte	411,6	0,76 (49%)	
Bi/FAU	Fraco	261,8	0,43 (46%)	0,93
	Forte	354,6	0,33 (36%)	
	Forte	552,0	0,17 (18%)	
MOR	Fraco	270,0	0,36 (76%)	0,48
	Forte	546,1	0,11 (24%)	
Bi/MOR	Fraco	249,9	0,44 (53%)	0,82
	Forte	459,4	0,24 (30%)	
	Forte	609,9	0,14 (17%)	

5.1.8 Redução Termoprogramada (TPR-H₂)

Os experimentos de redução termoprogramada foram realizados visando esclarecer a natureza das espécies de bismuto que se formaram no interior dos poros dos zeólitos. A partir desses resultados, analisando o pico de máxima redução no perfil térmico, é possível obter informações sobre a natureza química e o ambiente químico da espécie de bismuto que compõe cada amostra, a área deste pico corresponde à concentração do componente reduzido naquela faixa de temperatura.

A presença de óxido de bismuto superficial e ocluído nos canais das amostras de zeólitos de diferentes topologias foi confirmada por TPR-H₂ e os perfis estão representados na Figura 27.

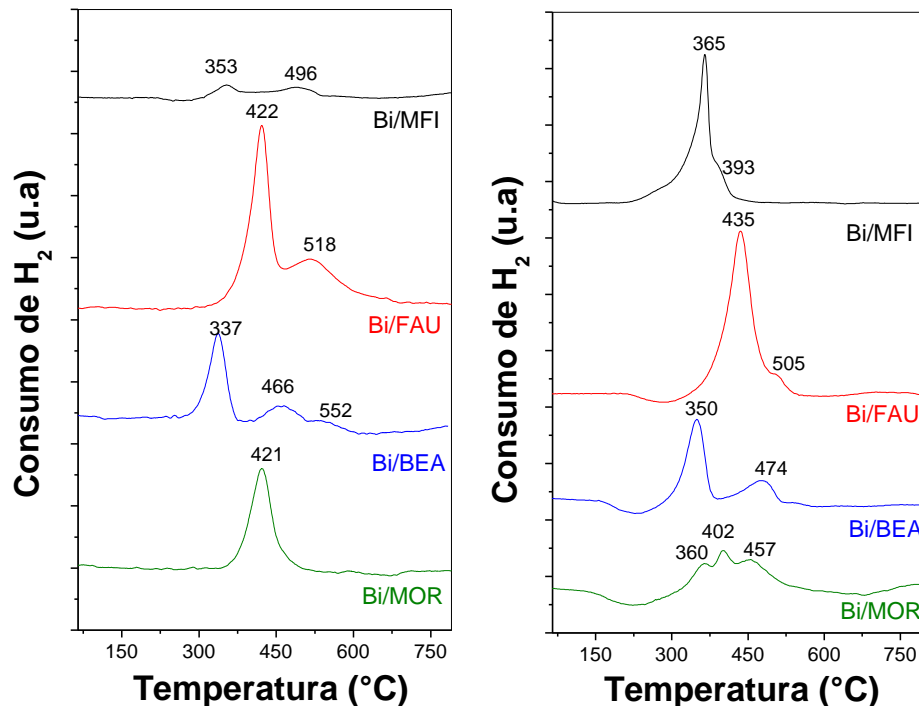


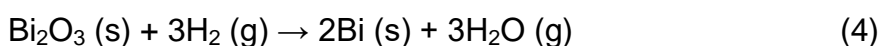
Figura 27. TPR-H₂ dos SABiOs com diferentes topologias contendo bismuto na forma sódica (a) e após conversão à forma ácida (b).

O óxido de bismuto *bulk* (Bi₂O₃) apresenta um pico largo de redução entre 350 e 830°C, centrado em 702°C, assimétrico na região de temperaturas inferiores, com um ombro em 619°C⁸⁵. As espécies de óxido de bismuto geradas no interior dos poros apresentam picos de redução em temperaturas em torno de 350 a 505°C, bem inferiores ao do óxido mássico. Irmawati et al.⁸⁵ sugeriram que a redução do tamanho do óxido de bismuto para dimensões nanométricas provoca a diminuição da temperatura de redução para valores significativamente mais baixos, sendo observados picos entre 327e 677°C.

Nas diferentes topologias zeolíticas MFI, BEA, FAU e MOR contendo bismuto, os picos foram deslocados para menores temperaturas, sugerindo que as estruturas

favoreceram a formação de partículas de Bi_2O_3 de tamanho nanométrico em diferentes ambientes.

O consumo de hidrogênio em cada perfil de redução foi quantificado e apresentado na Tabela 8. Usando como padrão a redução do óxido de bismuto mássico (Equação 4).

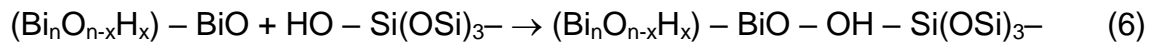
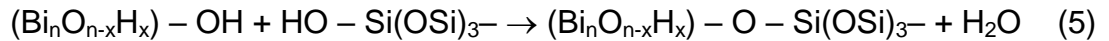


A razão molar H_2/Bi foi calculada e foram encontrados valores menores do que o esperado (1,5) segundo a equação da redução total do Bi_2O_3 , como mostra a Tabela 8, que sugere que nem todo bismuto presente está disponível para redução.

Tabela 8. Análise quantitativa dos dados do TPR- H_2 dos SABiOs de diferentes topologias.

Amostra	T_m (°C)	Razão molar H_2/Bi	% Bi redutível
Bi/MFI	365	0,64	43
Bi/BEA	350	1,25	83
	474		
Bi/FAU	435	1,19	79
	505		
Bi/MOR	360	1,08	72
	402		
	457		

Para todas as amostras, a razão molar observada é inferior à prevista, sugerindo que nem todo o bismuto incorporado nos poros dos zeólitos de diferentes topologias está sendo reduzido, o que é mais uma evidência experimental de que os *clusters* de óxido de bismuto redutíveis são aqueles formados pela hidrólise das ligações Si – O – Bi, formadas por reações de olação (equação 5) ou oxolação (equação 6)²⁵:



No Bi/MFI, que possui menor porcentagem de Bi_2O_3 redutível, pode-se sugerir que os *clusters* óxidos estão em forte interação com a rede zeolítica dentro dos canais sinusoidais. No zeólito Bi/BEA, que apresenta maior porcentagem de óxido de bismuto redutível, sugere-se que o Bi_2O_3 se encontra dentro dos anéis de 12 membros, que são maiores e de mais fácil acesso quando comparados aos canais do Bi/MFI.

5.1.9. Espectroscopia por Reflectância Difusa no UV-vis (DRS)

A análise de espectroscopia por reflectância difusa no UV-vis (DRS) teve como finalidade confirmar a presença de Bi_2O_3 nos poros dos zeólitos de diferentes topologias conforme mostrado na Figura 28.

Nos espectros da Figura 28, é possível observar bandas em 216, 222, 244 e 254 nm para os respectivos zeólitos Bi/MOR, Bi/MFI, Bi/BEA e Bi/FAU, que podem ser atribuídos a transições de transferência de carga O-Bi. Essas transições estão ocorrendo na região ultravioleta. Apesar do óxido de bismuto (Bi_2O_3) ser um semicondutor do tipo-n, ele pode ser encontrado em cinco formas polimorfas conhecidas como α , β , γ , δ e ε - Bi_2O_3 . Cada polimorfo possui uma estrutura cristalina característica e propriedades ópticas, elétricas e mecânicas diferentes⁸⁶.

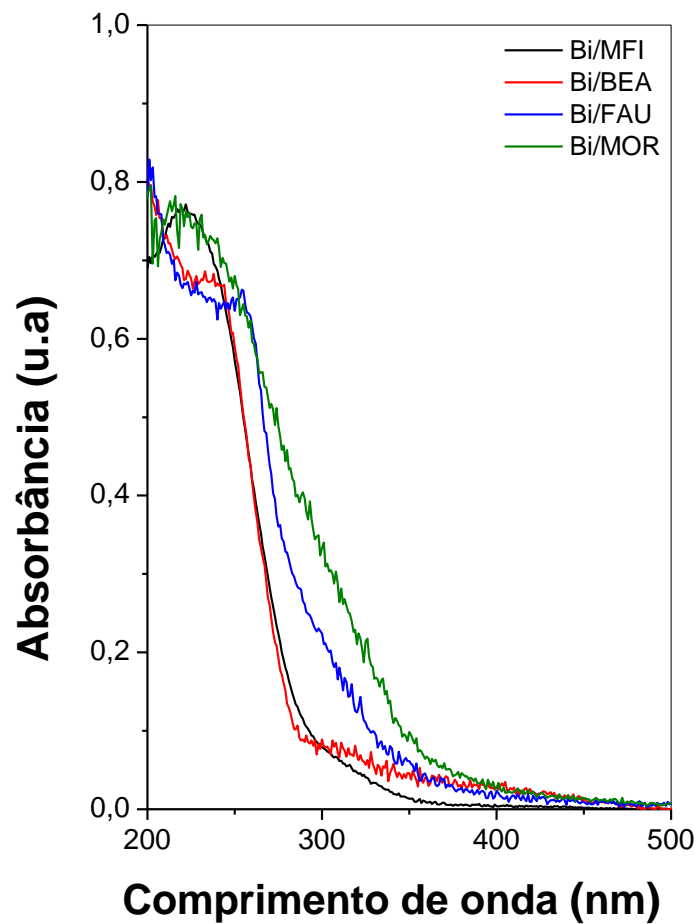


Figura 28: Espectro de absorção por DRS UV-vis dos SABiOs com diferentes topologias contendo bismuto.

Esta análise permite medir a energia de *band gap* (E_g) através da borda de absorção, avaliando o tamanho das partículas de óxido de bismuto formadas no interior poroso dos catalisadores zeolíticos. As energias de *band gap* (E_g) foram determinadas pelo método da 1ª derivada⁸⁷ e são listados na Tabela 9.

Tabela 9. Energia de band gap (E_g) dos SABiOs de diferentes topologias.

Amostra	E_g (eV)
Bi/MFI	3,77
Bi/BEA	3,58
Bi/FAU	3,11
Bi/MOR	3,16

Comparando os valores de energia de band gap das amostras com os valores da literatura ^{25,26} para o Bi₂O₃ bulk, que é em torno de 2,75 eV, conclui-se que o óxido de bismuto presente nos materiais zeolíticos possuem um band gap maior e, portanto, deve estar em tamanho de partícula sub-nanométrico.

O zeólito Y contendo bismuto, Bi/FAU, dentre as topologias estudadas possui a menor razão Bi/Al. Por apresentar uma menor energia de *band gap*, pode-se inferir que nesta topologia o Bi₂O₃ tem maior tamanho de partícula.

Por outro lado, na peneira molecular de topologia MFI o Bi₂O₃ deve possuir o menor tamanho de partícula, uma vez que apresenta a maior energia de *band gap*. As demais topologias, Bi/BEA e Bi/MOR apresentam tamanho de partícula do óxido de bismuto intermediária.

5.2. AVALIAÇÃO CATALÍTICA

A desidratação oxidativa do glicerol foi conduzida em fase gasosa empregando as amostras dos zeólitos de diferentes topologias, com e sem a presença de óxido de bismuto. Os testes tiveram como objetivo a investigação da influência das diferentes topologias zeolíticas, bem como a influência da inserção de bismuto sobre a conversão de glicerol e seletividade em função do tempo de reação.

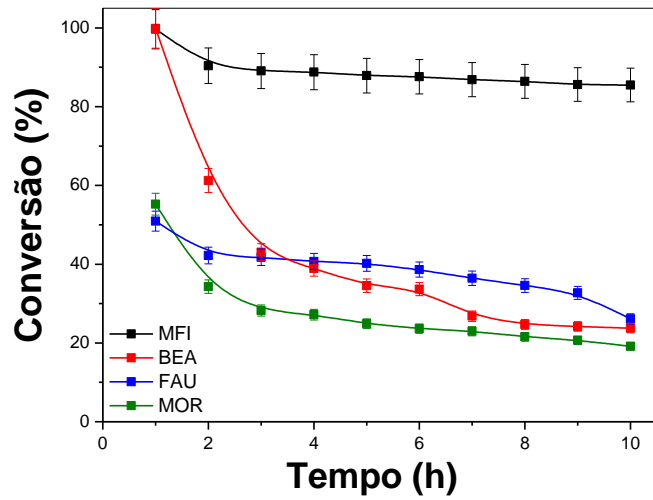
5.2.1 Influência da topologia zeolítica

O resultado da avaliação catalítica para os zeólitos sem bismuto está representado na Figura 29. Na conversão de glicerol em meio oxidante, Figura 29a, observa-se que o zeólito de topologia MFI tem o melhor desempenho catalítico

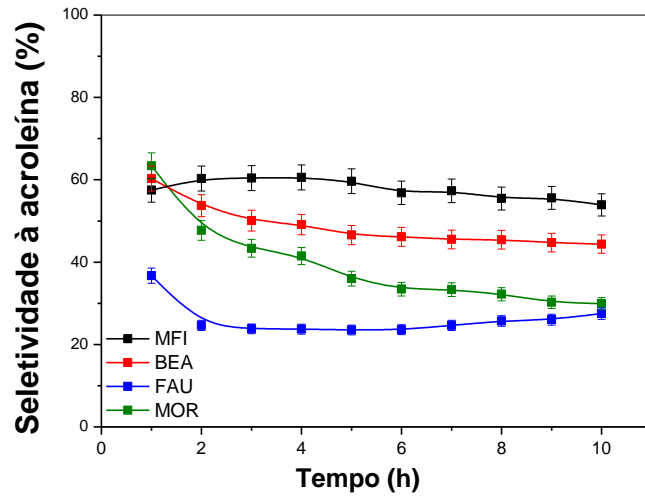
quando comparado aos zeólitos de topologias BEA, FAU e MOR, pois apresenta valores de conversão de glicerol acima de 90% durante as 10 h de reação. A seletividade do catalisador H-ZSM-5 (MFI) à acroleína durante todo o tempo reacional foi em torno de 60% (Figura 29b) e a seletividade a ácido acrílico em torno de 5%, apresentando melhor resultado que os demais zeólitos (Figura 29c).

O catalisador H-beta (BEA) apresentou uma alta conversão de glicerol na primeira hora de reação (Figura 29a), mas desativou no decorrer das 10 h da avaliação catalítica, devido à formação de coque (12,9%), mesmo em condição oxidativa que favorece a remoção do coque da superfície do catalisador^{15, 19}. A seletividade à acroleína do catalisador H-BEA apresentou um bom resultado, ficando em torno de 50%, e a seletividade a ácido acrílico foi menor que 1% durante todo o teste catalítico. A Tabela 10 apresenta os resultados de conversão, seletividade, rendimento e o teor de coque formado após a corrida de 10 h.

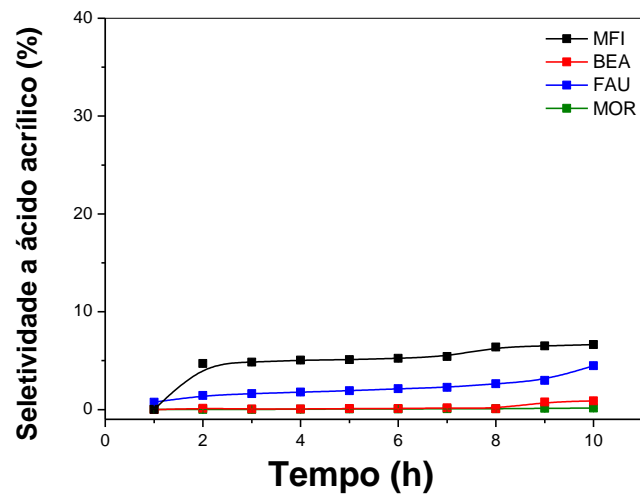
Para o catalisador H-Y (FAU) ocorre uma discreta desativação no decorrer das 10 h de reação, com conversões de glicerol variando de 50 a 30%. A seletividade à acroleína foi a menor entre os diferentes zeólitos, em torno de 25% e a seletividade a ácido acrílico foi de 5%. O teor de coque formado após 10 h de reação foi de 15,5%, sugerindo que quanto maior o espaço intrarreticular na topologia zeolítica, maior será o teor de coque depositado no interior dos poros.



(a)



(b)



(c)

Figura 29: Curvas de conversão do glicerol (a), seletividade a acroleína (b) e seletividade a ácido acrílico (c) em função do tempo de reação na desidratação oxidativa do glicerol com os catalisadores zeolíticos de diferentes topologias sem bismuto. Condições do teste: massa de catalisador = 100 mg, vazão de glicerol = 2,0 mL h⁻¹, vazão de gás de arraste = 30 mL min⁻¹, temperatura = 320°C.

O catalisador H-mordenita (MOR) tem o pior desempenho na conversão do glicerol dentre os catalisadores zeolíticos avaliados. A seletividade à acroleína foi moderada (35 a 60%) e seletividade a ácido acrílico foi de apenas 0,1% durante as 10 h de avaliação catalítica. Sua baixa atividade e seletividade podem estar relacionadas ao bloqueio rápido dos canais da topologia mordenita por formação de coque, dificultando o acesso do glicerol aos sítios ativos. Por outro lado, é importante considerar que o catalisador H-MOR foi o que apresentou a menor densidade de sítios ácidos ($0,42 \text{ mmol g}^{-1}$), bem como contaminação de outras fases zeolíticas que podem ter corroborado para este desempenho .

Observando-se os dados da Figura 29 e da Tabela 10, pode-se perceber que existe uma correlação entre a densidade total de sítios ácidos, a conversão de glicerol e o teor de coque final. A seletividade à acroleína é uma função principalmente da topologia zeolítica, sendo as maiores seletividades observadas para os zeólitos que contenham poros menores (10MR). A baixa seletividade a ácido acrílico sugere sua formação por reação térmica de oxidação da acroleína ou eventualmente catalisada por impurezas redox, por exemplo, Fe^{3+} isomorficamente substituído na rede do zeólito que foi identificado por EDX.

5.2.2 Efeito da adição de bismuto

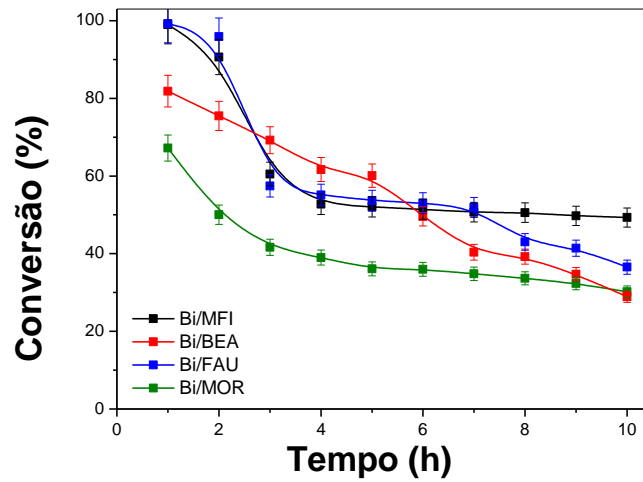
A Figura 30 apresenta os resultados de avaliação catalítica na desidratação oxidativa do glicerol sobre os catalisadores zeolíticos de diferentes topologias contendo bismuto.

O catalisador zeolítico Bi/MFI durante a avaliação catalítica apresentou na primeira hora de reação uma conversão de glicerol em torno de 100%, mas depois ocorreu uma rápida desativação nas duas horas subsequentes, e da quarta hora de

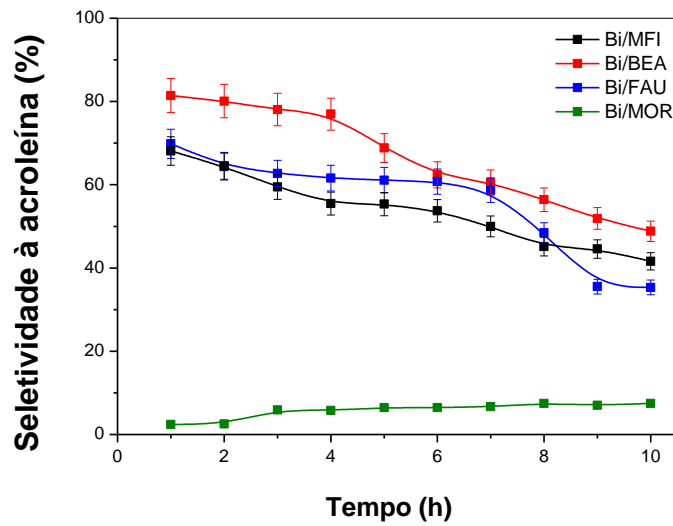
teste em diante a conversão permaneceu estável em 50% (Figura 30a). A seletividade à acroleína no catalisador Bi/H-ZSM-5 (Bi/MFI) foi decrescente no decorrer das 10 h de reação, apresentando uma faixa de 60 a 40%. Estes valores são inferiores aos observados para o catalisador H-MFI, mas com atividade superior aos demais catalisadores zeolíticos de diferentes topologias contendo bismuto (Figura 30b). A seletividade a ácido acrílico para o zeólito Bi/MFI aumentou com o decorrer do tempo reacional, atingindo 12,8%, sendo este o melhor resultado quando comparado com os demais zeólitos (Figura 30c). O teor de coque formado após 10 h de reação foi de 6,8%, portanto a inserção de bismuto não afetou significativamente a formação de coque em relação ao catalisador H-MFI (Tabela 11).

O catalisador Bi/H-beta (Bi/BEA) apresentou uma curva de conversão a glicerol em função do tempo de reação que decresce continuamente de 80 a 28% após 10h de teste (Figura 30a). A seletividade à acroleína do Bi/BEA apresenta um perfil semelhante a da conversão, pois decresce com o decorrer do tempo, apesar de ter a melhor seletividade entre os catalisadores zeolíticos contendo bismuto de 48,8% após 10h de reação (Figura 30b).

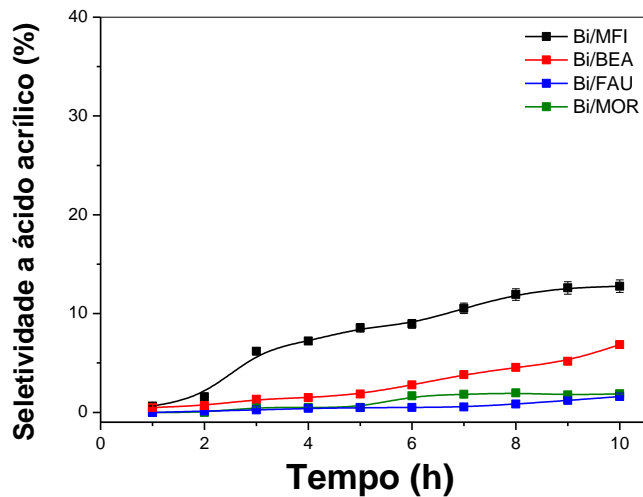
A seletividade a ácido acrílico apresenta valores maiores do que o catalisador H-beta, porém menor do que Bi/MFI com máximo de 7% após 10 h de reação (Figura 20c). Apesar do aumento na densidade de sítios ácidos totais com a introdução de bismuto, o teor de coque do catalisador Bi/BEA diminuiu em relação ao do catalisador H-BEA (Tabela 11). Isto é devido a maior produção de compostos gasosos como CO₂, mas que não foram quantificados.



(a)



(b)



(c)

Figura 30. Curvas de conversão do glicerol (a), seletividade a acroleína (b) e seletividade a ácido acrílico (c) em função do tempo de reação na desidratação oxidativa do glicerol com os catalisadores zeolíticos de diferentes topologias com bismuto. Condições do teste: massa de catalisador = 100 mg, vazão de glicerol = 2,0 mL h⁻¹, vazão de gás de arraste = 30 mL min⁻¹, temperatura = 320°C.

O catalisar Bi/FAU apresenta uma conversão de glicerol com comportamento semelhante ao Bi/MFI até a sétima hora de reação, depois decresce de forma acentuada para o valor de 36,6% após 10 h de teste (Figura 30 a). O catalisador zeolítico Bi/H-Y (Bi/FAU) assim como os demais catalisadores de diferentes topologias apresenta diminuição na seletividade à acroleína variando entre 75 a 35% (Figura 30b). A seletividade a ácido acrílico foi menor que 2% durante todo o teste catalítico.

A introdução de bismuto na topologia MOR favoreceu ao aumento da conversão de glicerol (Figura 30a). No entanto, a seletividade à acroleína diminuiu em relação ao zeólito sem bismuto (Tabela 11), mas a seletividade a ácido acrílico aumentou para 1,9% após 10 h de reação. Isto sugere a formação preferencialmente de produtos gasosos, portanto, não condensáveis. Não houve alteração significativa na deposição de coque. Além dos produtos majoritários que são acroleína e ácido acrílico, outros produtos oxigenados foram identificados: acetaldeído, álcool alílico, acetol, ácido propiônico, ácido acético e propanaldeído, porém em quantidades muito pequenas. Esses produtos como relatado por MARTINUZZI (2014)⁸⁸ podem ser formados a partir de reações secundárias por conversão térmica, hidrogenação, desidrogenação, descarboxilação e oxidação⁸⁸.

Tabela 10. Avaliação catalítica de 2 e 10 h dos SABiOs de diferentes topologias contendo conversão de glicerol, rendimento à acroleína, rendimento a ácido acrílico, seletividade aos produtos e quantificação de coque.

Catalisador	MFI	Bi/MFI	BEA	Bi/BEA	FAU	Bi/FAU	MOR	Bi/MOR
Conversão (%)	90,4 (85,5)	90,7 (49,3)	61,3 (23,8)	75,5 (28,9)	42,2 (26,1)	95,9 (36,5)	34,3 (19,2)	50,0 (30,2)
Rendimento à acroleína (%)	54,5 (46,1)	58,4 (20,5)	32,9 (10,6)	60,5 (14,1)	10,4 (7,2)	62,0 (12,9)	16,4 (5,7)	1,3 (2,3)
Rendimento a ác. acrílico (%)	4,2 (5,6)	1,5 (6,3)	0,1 (0,2)	0,5 (2,0)	0,6 (1,2)	0,1 (0,6)	0,0 (0,0)	0,1 (0,6)
Seletividade molar (%)								
Acetaldeído	12,0 (17,1)	5,6 (8,2)	0,5 (0,8)	1,9 (7,8)	0,9 (2,1)	3,2 (7,8)	0,4 (0,2)	0,1 (0,2)
Propionaldeído	0,4 (0,3)	0,4 (0,6)	0,1 (0,1)	0,2 (0,2)	0,1 (0,1)	0,3 (0,7)	0,0 (0,0)	0,01 (0,1)
Acroleína	60,3 (53,9)	64,4 (41,6)	53,7 (44,4)	80,1(48,8)	24,7 (27,5)	64,6 (35,3)	47,7 (29,9)	2,5 (7,5)
Álcool Alílico	1,1 (3,2)	2,0 (2,2)	0,4 (0,9)	0,4 (1,9)	0,8 (1,6)	0,01 (7,3)	0,3 (1,8)	0,5 (0,7)
Acetol	1,6 (2,8)	0,1 (3,9)	0,3 (0,4)	0,1 (0,4)	1,1 (3,3)	0,5 (2,3)	0,3 (0,02)	0,03 (0,1)
Ácido Acético	0,2 (0,4)	0,7 (2,7)	0,2 (0,3)	0,1 (0,4)	2,4 (3,0)	0,2 (0,6)	0,1 (0,01)	0,1 (0,1)
Ácido Propiônico	1,0 (1,4)	1,7 (7,5)	0,2 (0,2)	0,1 (0,4)	0,9 (2,3)	0,1 (0,4)	0,03 (0,01)	0,1 (0,1)
Ácido Acrílico	4,7 (6,6)	1,6 (12,8)	0,1 (0,9)	0,7 (6,8)	1,4 (4,5)	0,1 (1,6)	0,02 (0,1)	0,1 (1,9)
Coque ^a (%)	7,2	6,8	12,9	8,5	15,5	11,1	2,4	2,3

Parâmetros: Vazão de glicerol 36%= 2,2 mL h⁻¹, T = 320°C, massa de catalisador = 0,1 g, vazão de oxigênio = 30 mL.min⁻¹.

^a Analisado por análise termogravimétrica após 10 horas de reação.

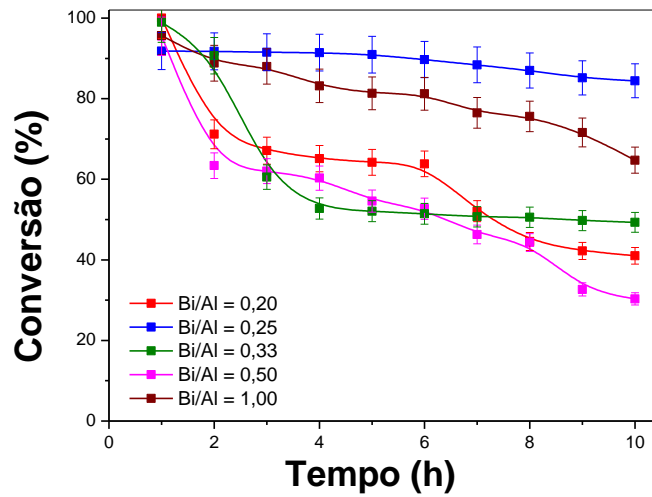
Avaliando os resultados acima na reação de desidratação oxidativa do glicerol foi possível perceber que os melhores catalisadores foram aqueles baseados na topologia MFI. Diante do exposto foi realizado um estudo com variação da razão Bi/Al. Estes catalisadores foram preparados em trabalho anterior (Cruz, 2011)²⁷ para avaliação catalítica na reação de desidratação do glicerol à acroleína.

5.2.3 Efeito da razão Bi/Al sobre a atividade do catalisador Bi/MFI

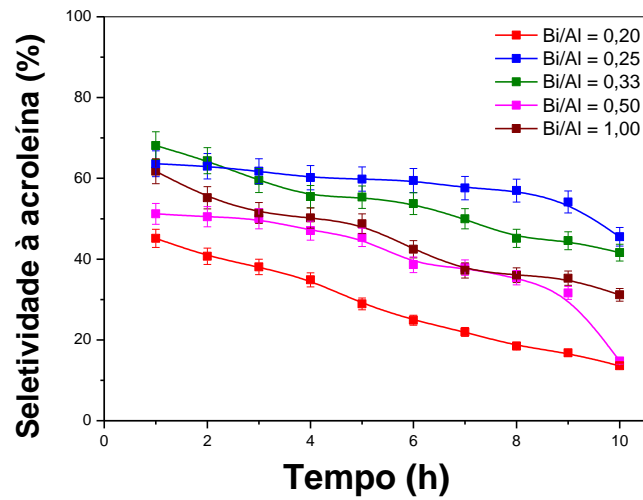
A Figura 31 apresenta os resultados da avaliação catalítica na desidratação oxidativa do glicerol sobre os catalisadores zeolíticos de topologia MFI variando a razão molar Bi/Al.

O catalisador Bi/MFI com razão molar Bi/Al = 0,20 apresentou uma conversão de glicerol em torno de 100% na primeira hora de reação, porém com o decorrer do tempo houve um decréscimo acentuado, alcançando 41% de conversão após 10 h de teste (Figura 31a). Comparando o desempenho de todos os catalisadores Bi/MFI com diferentes razões Bi/Al, este catalisador foi o de menor seletividade à acroleína com valor de 13,6% após 10 h de teste (Figura 31b). A seletividade a ácido acrílico foi crescente, alcançando 6,2% na décima hora de reação (Figuras 31c).

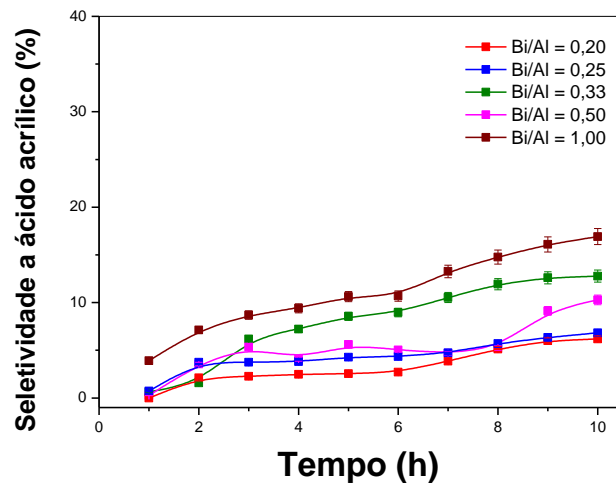
A conversão de glicerol do catalisador de razão molar Bi/Al = 0,25 é maior que 80% durante todo o teste (Figura 31a). Apresenta uma curva de seletividade com decaimento pouco acentuado (Figura 31b), apresentando seletividade à acroleína após 10 h de reação de 45,5% (Tabela 11), sendo este o catalisador com melhor desempenho. Na seletividade a ácido acrílico apresenta valor que se assemelha ao catalisador Bi/MFI de razão molar Bi/Al = 0,20 (Figura 30c).



(a)



(b)



(c)

Figura 21. Curvas de conversão do glicerol (a), seletividade a acroleína (b) e seletividade a ácido acrílico (c) em função do tempo de reação na desidratação oxidativa do glicerol com os catalisadores zeolíticos variando a razão molar Bi/Al. Condições do teste: massa de catalisador = 100 mg, vazão de glicerol = 2,0 mL h⁻¹, vazão de gás de arraste = 30 mL min⁻¹, temperatura = 320°C.

O teor de coque no Bi/Al = 0,25 (9,7%) é menor do que Bi/Al 0,20 (11,8%). Isto sugere que ocorreu menor deposição de coque no zeólito com razão Bi/Al = 0,25, pois a densidade de sítios ácidos totais ($0,69 \text{ mmol g}^{-1}$) é menor do que a observada para o catalisador com razão molar Bi/Al = 0,20 ($0,83 \text{ mmol g}^{-1}$), como mostrado por Cruz²⁷.

A conversão de glicerol na razão Bi/Al = 0,33 em condições oxidantes na primeira hora de reação teve valor próximo de 100%, mas nas duas horas subsequentes decresce e na quarta hora de reação em diante apresenta valor constante na conversão de glicerol de 49,3% (Figura 31a). A curva de seletividade à acroleína tem perfil semelhante aos demais catalisadores com valores entre 68 a 41,6% (Figura 31 b). Na seletividade a ácido acrílico o desempenho ficou menor apenas do que o catalisador Bi/MFI de razão molar Bi/Al = 1,0, tendo após 10h de teste uma seletividade de 12,8% (Figura 31 c). O teor de coque depositado é de 17,2% (Tabela 11), o maior entre os zeólitos variando a razão molar de Bi/Al, que pode ser explicado pela maior densidade de sítios ácidos totais ($0,87 \text{ mmol g}^{-1}$)²⁷.

O catalisador de razão molar Bi/Al = 0,50 apresentou na primeira hora de reação uma conversão de glicerol em torno de 100%, mas ocorre um decaimento acentuado durante o teste catalítico com 30,3% após 10 h (Figura 31a). A seletividade à acroleína diminui com o decorrer do tempo de reação, apresentando valores variando entre 51 a 14,8% (Figura 31 b). A seletividade a ácido acrílico apresenta valor de 10,3% e a curva de perfil catalítico semelhante aos demais catalisadores zeolíticos nas diferentes razões molares Bi/Al (Figura 31 c).

O catalisador de razão molar Bi/Al = 1,0 apresenta conversão de glicerol alta inicialmente, mas decresce lentamente no decorrer das 10 h de reação atingindo 64,3% (Figura 31 a).

Tabela 11. Avaliação catalítica de 2 e 10 h do efeito da razão Bi/Al sobre a atividade do catalisador Bi/MFI contendo conversão de glicerol, rendimento à acroleína, rendimento de ácido acrílico, seletividade aos produtos e quantificação de coque .

Catalisador	Bi/Al = 0,20	Bi/Al = 0,25	Bi/Al = 0,33	Bi/Al = 0,50	Bi/Al = 1,0
Conversão (%)	71,2 (41,0)	91,7 (84,4)	90,7 (49,3)	63,4 (30,3)	88,8 (64,3)
Rendimento à acroleína (%)	29,0 (5,6)	57,8 (38,4)	58,4 (20,5)	32,0 (44,8)	49,0 (20,1)
Rendimento a ácido acrílico (%)	1,5 (2,5)	3,4 (5,7)	1,5 (6,3)	2,3 (3,1)	6,3 (10,8)
Seletividade molar (%)					
Acetaldeído	1,3 (2,3)	15,1 (8,9)	5,6 (8,2)	1,6 (2,4)	3,9 (3,2)
Propionaldeído	0,1 (0,2)	0,6 (0,3)	0,4 (0,6)	0,1 (0,1)	0,4 (0,3)
Acroleína	40,7 (13,6)	63,0 (45,5)	64,4 (41,6)	50,5 (14,8)	55,2 (31,2)
Álcool Alílico	1,1 (2,7)	2,7 (3,5)	2,0 (2,2)	0,2 (2,2)	0,1 (0,0)
Acetol	0,4 (0,9)	0,6 (1,3)	0,1 (3,9)	0,5 (0,5)	9,2 (0,6)
Ácido Acético	0,2 (0,3)	0,4 (1,4)	0,7 (2,7)	0,4 (1,2)	0,1 (0,1)
Ácido Propiônico	0,2 (0,8)	0,3 (0,9)	1,7 (7,5)	0,3 (0,8)	0,5 (2,8)
Ácido Acrílico	2,1 (6,2)	3,7 (6,8)	1,6 (12,8)	3,6 (10,3)	7,1 (16,9)
Coque ^a (%)	11,8	9,7	17,2	10,1	12,5

A seletividade à acroleína do catalisador de razão molar Bi/Al = 1,0 é intermediária com valores de 60 a 30% (Figura 31 b). No entanto é o que apresenta maior seletividade a ácido acrílico, crescente até atingir o valor de 17% (Figura 31c). O teor de coque depositado no zeólito de 12,5%.

Com base nesses dados (Tabela 11), buscou-se achar uma correlação entre o desempenho catalítico (conversão de glicerol, rendimento à acroleína, rendimento a ácido acrílico) com as propriedades ácida e redox dos catalisadores. No entanto, não foi possível encontrar nenhuma relação clara.

Avaliando os resultados na Tabela 11, na reação de desidratação oxidativa do glicerol foi possível perceber que na conversão de glicerol o melhor catalisador zeolítico foi o Bi/MFI de razão molar Bi/Al = 0,25. Do ponto de vista da seletividade à acroleína, os catalisadores de razão molar Bi/Al = 0,25 e 0,33 tiveram desempenho semelhantes, mas na seletividade a ácido acrílico o Bi/Al = 1,0 se destaca, seguido pelo catalisador Bi/Al = 0,33. Diante do exposto o catalisador de razão molar Bi/Al = 0,33, que apresentou um comportamento intermediário, foi escolhido para a realização de testes de reciclagem e regenerabilidade.

5.2.4. Estudo da reciclagem do catalisador

O catalisador Bi/MFI de razão molar Bi/Al = 0,33 foi avaliado num teste de reciclagem e regenerabilidade por três ciclos de 10 h de reação, intercalados por etapas de queima do coque a 500°C por 1 h, com o objetivo de remover o coque depositado. Os resultados estão apresentados na Tabela 12.

Cada ciclo apresentou o mesmo comportamento, sugerindo que a etapa de queima do coque consegue regenerar completamente a atividade do catalisador. A seletividade à acroleína nos dois primeiros ciclos foram próximas, em torno de 60%.

No terceiro ciclo ocorre um aumento na seletividade. Este comportamento é também possível perceber no rendimento à acroleína em que os valores para cada ciclo foram de 20, 18 e 30%, respectivamente, após 10 h de teste. A seletividade a ácido acrílico diminuiu um pouco do primeiro para o terceiro ciclo, mas o valor permanece na mesma ordem de grandeza.

Tabela 12. Estudo de reciclagem do catalisador Bi/MFI = 0,33, contendo conversão de glicerol, rendimento à acroleína, rendimento de ácido acrílico, seletividade aos produtos e quantificação de coque.

Catalisador	Bi/Al = 0,33			
	Ciclos	1°	2°	3°
Conversão (%)		90,7 (49,3)	87,4 (47,7)	85,1 (52,9)
Rendimento à acroleína (%)		58,4 (20,5)	58,9 (18,8)	67,5 (30,2)
Rendimento a ácido acrílico (%)		1,5 (6,3)	2,6 (5,0)	6,0 (5,2)
	Seletividade molar (%)			
Acetaldeído		5,6 (8,2)	2,0 (1,6)	2,5 (1,6)
Propionaldeído		0,4 (0,6)	0,2 (0,1)	0,2 (0,2)
Acroleína		64,4 (41,6)	67,4 (39,4)	79,3 (57,0)
Álcool Alílico		2,0 (2,2)	1,9 (2,7)	1,9 (2,1)
Acetol		0,1 (3,9)	0,4 (1,0)	0,6 (1,1)
Ácido Acético		0,7 (2,7)	0,4 (0,1)	0,2 (0,1)
Ácido Propiônico		1,7 (7,5)	1,4 (0,3)	0,9 (0,08)
Ácido Acrílico		1,6 (12,8)	3,0 (10,4)	7,0 (9,8)
Coque ^a (%)		10,1		

Os resultados dos testes de reciclagem sugerem a possibilidade de empregar o zeólito Bi/MFI de razão molar Bi/Al = 0,33 como catalisador na reação de desidratação oxidativa do glicerol, embora o emprego de corridas de longa duração demandem necessariamente um tratamento térmico em meio oxidante para

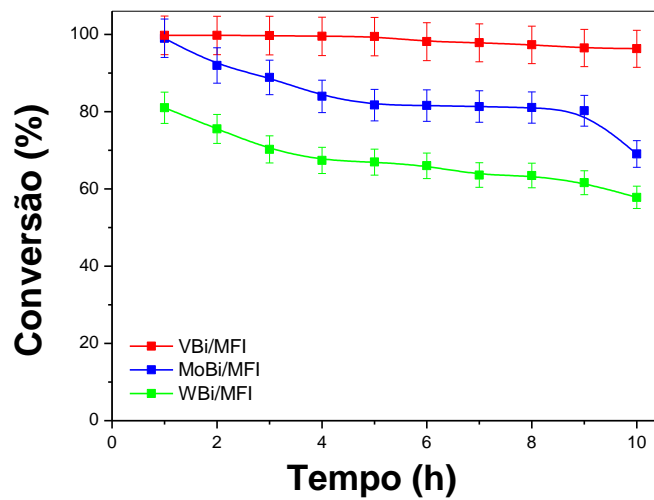
remoção dos depósitos carbonáceos formados nas primeiras horas de reação. No entanto, o catalisador Bi/MFI produz preferencialmente acroleína e ainda possui um rendimento a ácido acrílico baixo, quando comparado aos catalisadores de óxidos mistos VWNb^{38,40-43}, porém comparáveis aos dos catalisadores V/H-zeólito relatados na literatura^{14,23,33,34}.

5.2.5 Efeito da adição de co-catalisadores (V, Mo, W)

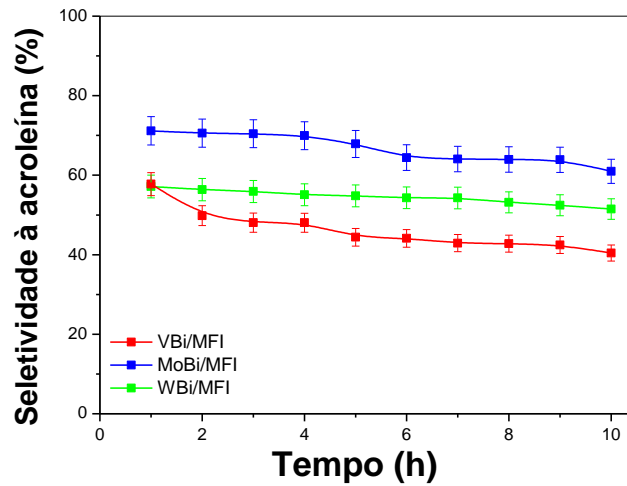
Na tentativa de maximizar a produção de ácido acrílico, o catalisador Bi/MFI de razão molar Bi/Al = 0,50 foi impregnado com 5% dos óxidos de vanádio (V_2O_5), molibdênio (MoO_3) ou tungstênio (WO_3), produzindo assim os catalisadores VBi/MFI, MoBi/MFI e WBi/MFI. A escolha destes óxidos baseia-se em sua habilidade de estabilizar diferentes estados de oxidação, criando novos sítios redox que facilitarão a etapa de oxidação da acroleína a ácido acrílico.

Segundo a literatura, a existência dos pares redox V^{5+}/V^{4+} , Mo^{6+}/Mo^{5+} e W^{6+}/W^{5+} na superfície do catalisador seriam os responsáveis pela atividade na oxidação de acroleína a ácido acrílico.⁴³ A presença destes óxidos juntamente com o óxido de bismuto pode originar espécies de óxidos mistos (vanadatos, molibdatos ou tungstatos de bismuto), que facilitam os ciclos redox destes elementos de transição, tornando-os muito ativos em reações de oxidação seletiva, tais como a oxidação ou a amoxidação de propileno⁸⁹.

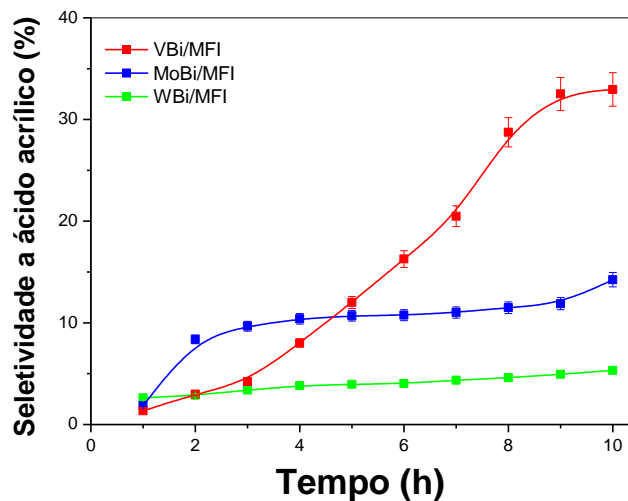
O desempenho dos catalisadores na desidratação oxidativa do glicerol pode ser visto na Figura 32. A conversão, seletividade molar e rendimento aos produtos estão apresentados na Tabela 13.



(a)



(b)



(c)

Figura 32. Curvas de conversão do glicerol (a), seletividade a acroleína (b) e seletividade a ácido acrílico (c) em função do tempo de reação na desidratação oxidativa do glicerol com catalisadores zeolíticos variando o metal de transição como co-catalisador. Condições do teste: massa de catalisador = 100 mg, vazão de glicerol = 2,0 mL h⁻¹, vazão de gás de arraste = 30 mL min⁻¹, temperatura = 320°C.

A introdução de vanádio no catalisador Bi/MFI favoreceu a um melhor desempenho catalítico, pois a conversão de glicerol foi máxima durante as 10 h de teste. O Mo e W também resultam no aumento da conversão, porém não de forma tão eficiente quanto o V (Figura 32 a). A seguinte ordem de atividade foi observada: VBi/MFI > MoBi/MFI > WBi/MFI.

Apesar da alta conversão, a seletividade à acroleína para o catalisador VBi/MFI foi menor do que a observada para os catalisadores MoBi/MFI e WBi/MFI. No entanto, o catalisador VBi/MFI foi o que obteve maiores seletividades ao ácido acrílico. A seletividade ao ácido acrílico aumentou com o decorrer do tempo até alcançar 33% após 10 h de reação.

Tabela 13. Avaliação catalítica de 2 e 10 h do efeito da adição de co-catalisadores (V,Mo,W) sobre a atividade do catalisador Bi/MFI contendo conversão de glicerol, rendimento à acroleína, rendimento de ácido acrílico, seletividade aos produtos e quantificação de coque

Catalisador	Bi/MFI	VBi/MFI	MoBi/MFI	WBi/MFI
Conversão (%)	90,7 (49,3)	99,7 (96,3)	92,0 (69,0)	75,5 (57,8)
Rendimento à acroleína (%)	58,4 (20,5)	49,7 (38,9)	70,0 (42,1)	42,6 (29,7)
Rendimento a ácido acrílico (%)	1,5 (6,3)	3,0 (31,8)	7,7 (9,9)	2,2 (3,1)
Seletividade molar (%)				
Acetaldeído	5,6 (8,2)	30,5 (3,0)	10,2 (6,3)	6,2 (7,0)
Propionaldeído	0,4 (0,6)	0,1 (0,1)	0,8 (0,5)	0,3 (0,4)
Acroleína	64,4 (41,6)	49,8 (40,4)	70,6 (61,0)	56,4 (51,4)
Álcool Alílico	2,0 (2,2)	0,3 (0,1)	1,4 (1,8)	1,3 (1,4)
Acetol	0,1 (3,9)	2,1 (0,2)	0,6 (0,4)	0,9 (1,2)
Ácido Acético	0,7 (2,7)	9,0 (1,1)	2,2 (3,3)	1,8 (2,6)
Ácido Propiônico	1,7 (7,5)	0,8 (0,3)	0,5 (1,3)	0,5 (0,4)
Ácido Acrílico	1,6 (12,8)	3,0 (33,0)	8,4 (14,3)	2,9 (5,3)
Coque ^a (%)	6,8	19,0	0,3	7,1

A análise da Tabela 13 revela algumas características importantes acerca dos catalisadores:

- i) a introdução de vanádio favorece a formação de acetaldeído e ácido acético, produtos de oxidação secundários da reação. O Mo e W também favoreceram na produção de acetaldeído, mas de maneira menos acentuada.
- ii) A introdução de Mo e W reduz drasticamente a formação de coque. Por outro lado, o catalisador VBi/MFI apresentou valor de 19%, enquanto o catalisador Bi/MFI de razão molar Bi/Al = 0,50 forma em torno de 10% de coque.

Isto sugere que a introdução de Mo e W no catalisador Bi/MFI favoreceram a formação de CO e CO₂, produtos não condensáveis. Por outro lado, a introdução de V aumenta a formação de coque, provavelmente porque favorece reações de oxidação paralelas, que dão origem a produtos que contribuem na formação de resíduos poliméricos, levando à formação de coque. As prováveis rotas de reação que levam aos subprodutos listados na Tabela 13 e à formação de coque são mostrados na Figura 33.

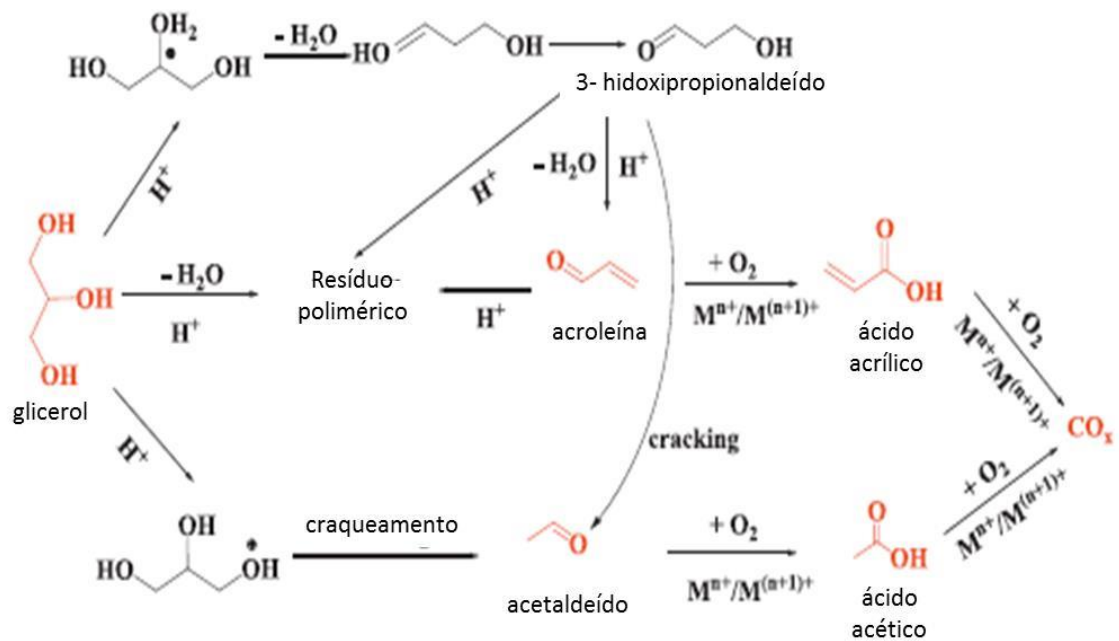


Figura 33. Rotas reacionais durante a reação de desidratação oxidativa do glicerol.⁸⁸

A Tabela 14 apresenta uma comparação entre o desempenho dos catalisadores Bi/MFI, contendo ou não os co-catalisadores V, Mo e W, com o catalisador V/H-ZSM-5, nas mesmas condições reacionais.

Tabela 14. Análise comparativa do desempenho de catalisadores H-ZSM-5 (MFI) na desidratação oxidativa do glicerol após 10h de reação.

Catalisador	C _{glicerol} (%)	S _{acroleína} (%)	S _{ácido acrílico} (%)	T (°C)	WHSV	Referência
V/MFI	95,9	48,7	12,5	320	8,6	[33]
H-MFI	85,5	53,9	6,6	320	8,6	Neste trabalho
Bi/MFI	49,3	45,5	12,8	320	8,6	Neste trabalho
VBi/MFI	96,3	40,4	33,0	320	8,6	Neste trabalho
MoBi/MFI	69,0	61,0	14,3	320	8,6	Neste trabalho
WBi/MFI	57,8	51,4	5,3	320	8,6	Neste trabalho
V/MCM-22	76,2	56,2	21,0	320	8,6	[33]
V ₂ O ₅ /H-ZSM-5	97	15	17	350	3,07	[23]
V/H-BEA (50)	75	45	25	275	1,51	[14]
Fe _{4.0} -BEA-50	100	13,0	26,0	275	7,56	[34]

A introdução de V no catalisador MFI aumenta a conversão de glicerol, diminui a seletividade à acroleína, mas aumenta a seletividade a ácido acrílico de 6,6 para 12,5%. O catalisador Bi/MFI proposto neste trabalho, apesar de não alcançar os mesmos valores de conversão de glicerol, tem um desempenho semelhante ao catalisador V/MFI no que diz respeito a seletividade aos produtos.

O emprego de vanádio como co-catalisador provoca o aumento da conversão de glicerol e da seletividade a ácido acrílico. O uso de Mo ou W favorece a produção de acroleína, reduzindo significativamente a formação de coque.

6. CONCLUSÕES

Peneiras moleculares contendo bismuto (SABiOs) de diferentes topologias (MFI, BEA, FAU e MOR) podem ser sintetizadas por síntese hidrotérmica direta sem a formação de fases segregadas de óxido de bismuto.

O bismuto está presente principalmente na forma de pequenos clusters de óxido de bismuto em forte interação com a rede do zeólito. Estas interações parecem se dar por intermédio de ligações Si – O – Bi, resultantes de reações de olação e/ou oxalação entre as oxohidrooespécies de bismuto e sítios ácidos do zeólito. O tamanho de partícula destes pequenos clusters está numa escala sub-nanométrica. O bismuto introduzido incrementou a quantidade de sítios ácidos já existentes, aumentando assim, a quantidade de sítios ácidos totais.

Os catalisadores de diferentes topologias zeolíticas foram avaliados na reação de desidratação oxidativa do glicerol, sendo possível perceber que a topologia MFI foi a que obteve o melhor desempenho catalítico. A introdução de bismuto apresentou um melhor desempenho catalítico na conversão do glicerol, seletividade à acroleína e a ácido acrílico, para quase todas as topologias zeolíticas estudadas, exceto na topologia MOR.

O efeito da razão molar Bi/Al no desempenho dos catalisadores Bi/MFI não é claro, mas foi possível observar que o catalisador Bi/MFI com razão molar Bi/Al = 0,25 apresenta melhor conversão de glicerol e seletividade à acroleína, mas apresenta baixa seletividade a ácido acrílico, que é o produto de interesse. Por outro lado, o catalisador Bi/MFI de razão molar Bi/Al = 1,0 apresentou a melhor seletividade e rendimento a ácido acrílico. Não foi possível encontrar uma correlação

clara entre o desempenho catalítico e as propriedades ácida e redox dos catalisadores.

O catalisador Bi/MFI apresenta um bom desempenho catalítico em três ciclos reacionais, mas produz preferencialmente acroleína. No entanto, a seletividade ao ácido acrílico é similar aos de catalisadores V/H-zeólitos relatados. O uso de atmosfera oxidante e a queima do coque entre os ciclos regeneram completamente a atividade e a seletividade do catalisador.

A introdução de óxidos de metais de transição (V, Mo, W) como co-catalisador no Bi/MFI favorece um melhor desempenho catalítico, maximizando a seletividade a ácido acrílico, no caso do vanádio, ou reduzindo significativamente a desativação por formação de coque, nos casos do molibdênio e tungstênio. A seguinte ordem de atividade foi observada: $V_{Bi/MFI} > Mo_{Bi/MFI} > W_{Bi/MFI}$.

Os SABiOs são catalisadores ativos, seletivos e estáveis na reação de desidratação oxidativa de glicerol, mas são necessárias investigações mais profundas sobre estes materiais zeolíticos para desenvolver catalisadores ambientalmente benignos, livres de metais tóxicos, para maximizar a produção de ácido acrílico.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

1. Aperfeiçoar a síntese de peneiras moleculares contendo bismuto (SABiOs) em sua composição, tanto por síntese hidrotérmica, quanto por modificações pós-síntese. Dentre as estratégias sintéticas podem ser citadas a síntese hidrotérmica de outras estruturas zeolíticas contendo bismuto, tanto no que diz respeito a outras topologias, quanto no que diz respeito à composição química da rede tridimensional da peneira molecular.

2. Realizar a caracterização físico-química (DRX, TPR-H₂, DRS, EPR, XPS, Análise textural) dos catalisadores zeolíticos VBi/MFI, MoBi/MFI e WBi/MFI.

3. Realizar a determinação de acidez por adsorção de piridina (FTIR-piridina) e espectroscopia de infravermelho.

4. Estudar o mecanismo de oxidação do glicerol por DRIFTS *in situ*.

5. As peneiras moleculares contendo bismuto podem ser investigadas em um número muito grande de reações de interesse da Química Fina.

6. Avaliar outra possível aplicação catalítica para os SABiOs, como por exemplo a utilização em fotocatalise heterogênea, devido aos valores elevados de energia de band gap.

8. REFERÊNCIAS

1. TALEBIAN-KIAKALAIEH, A., AMIN N. A. S., HEZAVEH, H. Glycerol for renewable acrolein production by catalytic dehydration. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 40 (2014) 28 - 59.
2. KATRYNIOK, B., PAUL, S., DUMEIGNIL, F. Recent developments in the field of catalytic dehydration of glycerol to acrolein. **ACS Catalysis** 3 (2013) 1819 -1834.
3. MOTA, C. J. A., SILVA C. X. A., GONÇALVES V. L. C.. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova** 32 (2009) 639 - 648.
4. PESTANA, C. F. M., GUERRA, A. C. O., FERREIRA, G. B., TURCIA, C. C., MOTA C. J. A. Oxidative Dehydration of Glycerol to Acrylic Acid over Vanadium-Impregnated Zeolite Beta. **Journal of Brazilian Chemistry Society** 24 (2013) 100 - 105.
5. LAURIOL-GARBAY, P., MILLET, J.M.M., LORIDANT, S., BELLIERE-BACA, V., REY, P., New efficient and long-life catalyst for gas-phase glycerol dehydration to acroleína. **Journal Catalysis** 281 (2011) 362-370.
6. MASSA, M., ANDERSON, A., FINOCCHIO, E., BUSCA, G., LENRICK, F., Performance of ZrO₂-supported Nb- and W-oxide in the gas-phase dehydration of glycerol to acroleína. **Journal of Catalysis** 297 (2013) 93-109.
7. LIU, R., WANG, T., JIN, Y., Catalytic dehydration of glycerol to acrolein over HPW supported on Cs⁺ modified SBA-15. **Catalysis Today** 233 (2014) 127-132.
8. KATRYNIOK, B., PAUL, S., BELLIERE-BACA, V., REY, P., DUMEIGNIL, F. Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol. **Green Chemistry** 12 (2010) 2079.
9. KIM, Y. T.; JUNG, K. D.; PARK, E. D. Gas-phase dehydration of glycerol over silica – alumina catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental** 107 (2011) 177-187.
10. JIA, C. J., LIU, Y., SCHIMIDT, W., LU, A. H., SCHÜTH, F., Small-sized HZSM-5 zeolite as highly active catalyst for gas phase dehydration of glycerol to acroleína. **Journal of Catalysis** 269 (2009) 71.
11. CARRIÇO, C. S., CRUZ, F. T., SANTOS, M. B., PASTORE, H. O., ANDRADE, H. M. C., MASCARENHAS, A. J. S., Efficiency of zeolite MCM-22 with different SiO₂/Al₂O₃ molar ratios in gas phase glycerol dehydration to acroleína. **Microporous and Mesoporous Materials** 181 (2013) 74 - 82.
12. KIM, Y. T.; JUNG, K. D.; PARK, E. D., A comparative study for gas-phase dehydration of glycerol over H-zeolites. **Applied Catalysis A-General** 393 (1-2) (2011) 275 - 287.

13. CARRIÇO, C. S., CRUZ, F. T., SANTOS, M. B., OLIVEIRA, D. S., PASTORE, H. O., ANDRADE, H. M. C., MASCARENHAS, A. J. S., MWW-type catalysts for gas phase glycerol dehydration to acrolein. **Journal Catalysis** (2016) DOI: 10.1016/j.jcat.2015.11.010.
14. PESTANA, C.F.M., GUERRA, A.C.O., FERREIRA, G.B., TURCIA, C.C., MOTA, C.J.A., BRAZ, J. Oxidative Dehydration of Glycerol to Acrylic Acid over Vanadium-Impregnated Zeolite Beta. **Chemical Society**. 24 (2013) 100 - 105.
15. SANTOS, M. B., ANDRADE, H. M. C., MASCARENHAS, A. J.S., Reduced coke formation during the gas phase oxidative dehydration of glycerol over ferrierite zeolites synthesized in fluoride medium. **Microporous and Mesoporous Materials** 223 (2016) 105 – 113
16. CHAI, S.H., WANG, H.P., LIANG, Y., XU, B.Q., Sustainable production of acrolein: investigation of solid acid–base catalysts for gas-phase dehydration of glycerol. **Green Chemistry** 9 (2007) 1130-1136.
17. DELEPLANQUE, J., DUBOIS, J.-L., DEVAUX, J.-F., UEDA, W., Production of acrolein and acrylic acid through dehydration and oxydehydration of glycerol with mixed oxide catalysts. **Catalysis Today** 157 (2010) 351-358.
18. WANG, F., DUBOIS, J.-L., UEDA, W., Catalytic performance of vanadium pyrophosphate oxides (VPO) in the oxidative dehydration of glycerol. **Applied Catalysis A** 376 (2010) 25-32.
19. PARK, H., YUN, Y. S., KIM, T. Y., LEE, K. R., BAEK, J., YI, J., Kinetics of the dehydration of glycerol over acid catalysts with an investigation of deactivation mechanism by coke. **Applied Catalysis B** 176-177 (2015) 1-10.
20. SHEN, L., YIN, H., WANG, A., LU, X., ZHANG, C. Gas phase oxidehydration of glycerol to acrylic acid over Mo/V and W/V oxide catalysts. **Chemical Engineering Journal** 244 (2014) 168 - 177.
21. CHEREGATO, A., BASILE, F., CONCEPCIÓN, P., GUIDETTI, S., LIOSI, G., SORIANO, M. D., TREVISANUT, C., CAVANIA, F., NIETO, J. M. L. Glycerol oxidehydration into acrolein and acrylic acid over W–V–Nb–O bronzes with hexagonal structure. **Catalysis Today** 197 (2012) 58 - 65.
22. SUPRUN, W., LUTECKI, M., GLASER, R., PAPP, H. Catalytic activity of bifunctional transition metal oxide containing phosphate alumina catalysts in the dehydration of glycerol **Journal Molecular Catalysis A: Chemistry**. 309 (2009)71 - 78.
23. POSSATO, L. G., CASSINELLI, W. H., GARETTO, T., PULCINELLI, S. H., SANTILLI, C. V., MARTINS, L. One-pot glycerol oxidehydration to acrylic acid on multifunctional zeolite catalysts. **Applied Catalysis A: General** 492 (2015) 243 - 251.

24. WITSUTHAMMAKUL, A., SOOKNOI, T. Direct conversion of glycerol to acrylic acid via integrated dehydration–oxidation bed system. **Applied Catalysis A: General** 413– 414 (2012) 109 - 116.
25. DUMITRIU, D., BÂRJEGA, R., FRUNZA, L., MACOVEI, D., HU, T., XIE, Y., PÂRVULESCU, V. I. KALIAGUINE, S., BiOx clusters occluded in a ZSM-5 matrix: preparation, characterization, and catalytic behavior in liquid-phase oxidation of hydrocarbons. **Journal of Catalysis** 219 (2003) 337 - 351.
26. QIAN, G., JI, D., LU, G., ZHAO, R., QI, Y., SUO, J. Bismuth-containing MCM-41: synthesis, characterization, and catalytic behavior in liquid-phase oxidation of cyclohexane. **Journal of Catalysis** 232 (2005) 378 - 385.
27. CRUZ, F. T. Síntese e Caracterização de Peneiras Moleculares contendo Bismuto (SABiOs) e sua potencial aplicação catalítica. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal da Bahia, 2011.
28. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E COMBUSTÍVEL (ANP) Biodiesel. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis/biodiesel>. Acesso em: 16 jan. 2017.
29. KEHRER, J. P., BISWAL, S. S. The molecular effects of acrolein. **Toxicological Sciences** 57 (1) (2000) 6-15.
30. MUNSHI, M. K., LOMATE, S. T., DESHPANDE, R. M., RANE, V. H., KELKAR, A. A. Synthesis of acrolein by gas-phase dehydration of glycerol over silica supported Bronsted acidic ionic liquid catalysts. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**. 85 (10) (2010) 1319-1324.
31. COGLIANO, V. J., BAAN, R., STRAIF, K., STAFF, I. M. P. Updating IARC's Carcinogenicity Assessment of Benzene. **American Journal of Industrial Medicine** 54 (2) (2011) 165-167.
32. BETTAHAR, M. M., COSTENTIN, G., SAVARY, L., LAVALLEY, J.C. On the partial oxidation of propane and propylene on mixed metal oxide catalysts. **Applied Catalysis A: General** 145 (1996) 1-48.
33. SILVA, T. Q., SANTOS, M. B., SANTIAGO, A. A.C., SANTANA, D. O., CRUZ, F. T., ANDRADE, H. M. C., MASCARENHAS, A. J. S. Gas phase glycerol oxidative dehydration over bifunctionalV/H-zeolite catalysts with different zeolite topologies. **Catalysis Today**, (2016), <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2016.08.011>.
34. DIALLO, M. M., MIJOIN, J., LAFORGE, S., POUILLOUX, Y. Preparation of Fe-BEA zeolites by isomorphous substitution for oxidehydration of glycerol to acrylic acid. **Catalysis Communications** 79 (2016) 58–62.
35. TSUKUDA, E., SATO, S., TAKAHASHI, R., SODESWA, T., Production of acrolein from glycerol over silica-supported heteropoly acids. **Catalysis Communications** 8 (2007) 1349.

36. ATIA, H., ARMBRUSTER, U., MARTIN, A. Dehydration of glycerol in gas phase using heteropolyacid catalysts as active compounds. **Journal of Catalysis** 258 (2008) 71.
37. WANG, F., DUBOIS, J.-L., UEDA, W. Catalytic performance of vanadium pyrophosphate oxides (VPO) in the oxidative dehydration of glycerol. **Applied Catalysis A: General** 376 (2010) 25–32.
38. LIU, L., WANG, B., DU, Y., ZHONG, Z., BORGNA, A. Bifunctional $\text{Mo}_3\text{VOx}/\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for one-step conversion of glycerol to acrylic acid: Catalyst structural evolution and reaction pathways. **Applied Catalysis B: Environmental** 174–175 (2015) 1–12.
39. SORIANO, M.D., CONCEPCIÓN, P., LÓPEZ NIETO, J.M., CAVANI, F., GUIDETTI, S., TRE-VISANUT C. Tungsten-Vanadium mixed oxides for the oxidehydration of glycerol into acrylic acid. **Green Chemistry**. 13 (2011) 2954–2962.
40. LI, X., ZHANG, Y. Oxidative Dehydration of Glycerol to Acrylic Acid over Vanadium-Substituted Cesium Salts of Keggin-Type Heteropolyacids. **ACS Catalysis**. 6 (2016) 2785–2791.
41. YUN, Y.S., LEE, K.R., PARK, H., KIM, T.Y., YUN, D., HAN, J.W., YI, J. Rational Design of a Bifunctional Catalyst for the Oxydehydration of Glycerol: A Combined Theoretical and Experimental Study. **ACS Catalysis**. 5 (2015) 82–94.
42. CHEREGATO, A., SORIANO, M.D., BASILE, F., LIOSI, G., ZAMORA, S., CONCEPCIÓN, P., CAVANI, F., LÓPEZ NIETO, J.M. Applied Catalysis B Environment 150–151 (2014) 37–46. **Applied Catalysis B Environment** 150–151 (2014) 37–46.
43. SHEN, L., YIN, H., WANG, A., LU, X., ZHANG, C. Gas phase oxidehydration of glycerol to acrylic acid over Mo/V and W/V oxide catalysts. **Chemical Engineering Journal**. 244 (2014) 168–177.
44. YODA, E., OOTAWA, A.. Dehydration of glycerol on H-MFI zeolite investigated by FT-IR. **Applied Catalysis A: General** 360 (2009) 66–70 46
45. ALHANASH, A., KOZHEVNIKOV, E. F., I. KOZHEVNIKOV, V. Gas-phase dehydration of glycerol to acrolein catalysed by caesium heteropoly salt. **Applied Catalysis A: General** DOI10.1016/j.apcata.2010.01.043
46. VANNICE, M. A. An analysis of the Mars–van Krevelen rate expression. **Catalysis Today** 123 (2007) 18–22.
47. CORMA, A., HUBER, G.W., SAUVANAUD, L., O'CONNOR, P. Biomass to chemicals: Catalytic conversion of glycerol/water mixtures into acrolein, reaction network. **Journal Catalysis** 257 (2008) 163–171.

48. LENARDÃO, E. J., FREITAG, R. A., DABDOUB, M. J., BATISTA, A. C. F.; SILVEIRA, C.C. "Green chemistry": os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Química Nova na Escola**, São Paulo, v. 26, n. 1, p.123-129, 2003.
49. ANASTAS, P. T., WARNER, J. C. *Green Chemistry Theory and Practice*, Oxford, 135 p, 2000.
50. ANASTAS, P. T., KIRCHHOFF, M. M. Origins, Current Status, and Future Challenges of Green Chemistry, **Acc. Chem. Res.** 35 (2002) 686-694.
51. XIA Ji-yong, TANG Mo-tang, CHEN Cui, JIN Sheng-ming, CHEN Yong-ming. Preparation of α - Bi_2O_3 from bismuth powders through low-temperature oxidation. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China** 22 (2012) 2289–2294.
52. SUZUKI, H.; MATANO, Y. *Organobismuth Chemistry*. 1st. ed., Elsevier, 2001 Amsterdam.
53. FARKAS, J., BÉKÁSSY, S., MADARÁSZ, J., FIGUEIRAS, F. Selective oxidation of benzylic alcohols to aldehydes with metal nitrate reagents catalyzed by BEA zeolites or clays **New Journal of Chemistry** 26 (2002) 750.
54. MAUBYA, M. R., TITINCHI, S. J. J., CHAND, S. **Journal of Molecular Catalysis A** 241 (2004) 257.
55. M. M. Heravi, M. Ghassemzadeh, **Heterocyclic Communication** 10 (2004) 465.
56. KIM, Y.T., JUNG, K. D., PARK, E. D. **Microporous and Mesoporous Materials** (2009), doi:10.1016/j.micromeso.2009.11.037
57. S. T. WILSON. **Verified Syntheses of Zeolitic Materials**, 2nd Ed., H. Robson (Ed.), Elsevier, Amsterdam, 2001.
58. REDDY, J. K., LALITHA, K., KUMARI, V. D., SUBRAHMANYAM, M., Photocatalytic Study of Bi-ZSM-5 and $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ for the Treatment of Phenolic Wastes. *Catalysis Letters* 121 (2008) 131.
59. MEIER, W. M., 'Molecular Sieves'. **Society of Chemical Industry**, London, 1968, 10.
60. KOKOTAILO, G. T., LAWTON, S. L., OLSON, D. H., MEIER, W. M., Structure of synthetic zeolite ZSM-5. **Nature** 272 (1978) 437 - 438.
61. DEROUANE, E. G., *Molecular Shape-Selective Catalysis by Zeolites*. **Zeolites: Science and Technology** NATO ASI Series, the Netherlands, 1984, 347- 372
62. HIGGINS, J. B., LAPIERRE, R. B., SCHLENKER, J. L., ROHRMAN, A. C., WOOD, J.D., KERR, G.T., ROHRBAUGH, W. J. The framework topology of zeolite beta. **Zeolites** 8 (1988) 446-452.

63. CAMBLOR, M. A., BARRET, P. A., CABAÑAS, M. J. D., VILLAESCUSA, L. A., PUCHE, M., BOIX, T., PÉREZ, E., KOLLER, H., High silica zeolites with three-dimensional systems of large pores channels. **Microporous and Mesoporous Materials** 48 (2001) 11-22.
64. LUTZ, W., Zeolite Y: Synthesis, Modification, and Properties — A Case Revisited. **Advances in Materials Science and Engineering** 2014 (2014) 1-20,.
65. MEIER, W. M., The crystal structure of mordenite (ptilolite). **Z. Kristallogr.** 115 (1961) 439-450.
66. GRAMLICH, V., **Untersuchung und Verfeinerung pseudosymmetrischer Strukturen**. Diss. no. 4633, ETH, Zürich, 1971
67. SIMONCIC, P., ARMBRUSTER, T., Peculiarity and defect structure of the natural and synthetic zeolite mordenite: A single-crystal X-ray study. **Am. Miner.** 89 (2004) 421 – 431.
68. COLELLA, C., Natural zeolites, In J. Čejka and H. van Bekkum (eds.) **Zeolites and Ordered Mesoporous Materials: Progress and Prospects, Studies in Surface Science and Catalysis** n°. 157, Elsevier, Amsterdam, 13-40, 2005.
69. BRATHWAITE, R. L., HILL, D., MERCHANT, R. J., Zeolite deposits in lacustrine tuffs, Ngakuru, Taupo Volcanic Zone. In: Christie, A.B.; Brathwaite, R.L. (eds): **Geology and exploration of New Zealand Mineral Deposits. Australasian Institute of Mining and Metallurgy Monograph** 25 (2006) 211 - 216.
70. BENNETT, R. N., ELKENS, G. J., WANLESS, G. J., Despite success, S. E. Asia oil hunt started. **Oil and Gas J.** 3 (1975) 69 - 72.
71. REDDY, J. K., LALITHA, K., KUMARI, V. D., SUBRAHMANYAM, M., Photocatalytic Study of Bi-ZSM-5 and Bi₂O₃/HZSM-5 for the Treatment of Phenolic Wastes. **Catalysis Letters** 121 (2008) 131.
72. FLANINGEM, E. M.; KHATAMI, H.; SZYMANSKI, H. A., **Molecular Sieves Zeolites I, in ADV. Chem. Ser.** 101, E.M. Flanigen, L.B. Sand (Eds.), American Chemical Society, 1971, Washington.
73. SINFRÔNIO, Sávio. Avaliação Termoanalítica da Reciclagem de Polietileno e Polietileno Tereftalato usando Materiais micro e mesoporosos. Tese de Doutorado na área Inorgânica – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.
74. QUINTERO, M.; PEREZ, M.; MELÉNDEZ, H.; RONDON, J.; IMBERT, F., Síntesis y caracterización de la zeolita Beta, **Avances en Química** 7 (3) (2012) 223 – 226.
75. LUTZ, W., Zeolite Y: Synthesis, Modification, and Properties—A Case Revisited, **Advances in Materials Science and Engineering** 2014 (2014) 1-20.

76. NARAYANAN, S.; JUDITH VIJAYA, J.; SIVASANKER, S.; ALAM, M.; TAMIZHDURAI, P.; JOHN KENNEDY, L., Characterization and catalytic reactivity of mordenite – Investigation of selective oxidation of benzyl alcohol, **Polyhedron** 89 (2015) 289–296.
77. PASCUTA, P.; CULEA, E., FTIR spectroscopic study of some bismuth germanate glasses containing gadolinium ions, **Materials Letters** 62 (25) (2008).4127- 4129.
78. CAMBLOR, M. A., CORMA, A., VALENCIA, S., Characterization of nanocrystalline zeolite Beta, **Microporous and Mesoporous Materials** 25 (1998) 59–74
79. FRANCO, Gil Cesar P. Estudo sobre a zeólita beta na presença de íons fluoreto. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química – Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2013.
80. PÉRES-PARIENTE, J., MARTENS, J. A., JACOLES, P. A., Factors affecting the synthesis efficiency of zeolite BETA from aluminosilicate gels containing alkali and tetraethylammonium ions, **Zeolites** 8 (1988) 46–53.
81. LARLUS, O., VALTCHEV, V., Synthesis of all-silica BEA-type material in basic media. **Microporous and Mesoporous Materials** 93 (2006) 55–61.
82. GREGG, S. J.; SING, K. S. W, **Adsorption, Surface Area and Porosity** 2nd ed (1982) 195.
83. VALTCHEV, V., RIGOLET, S., BOZHILOV, K. N., Gel evolution in a FAU-type zeolite yielding system at 90 °C. **Microporous and Mesoporous Materials** 101 (2007) 73.
84. HINCAPIE, B. O., GARCES, L. J., ZHANG , Q. , SACCO, A., SUIB, S. L., Synthesis of mordenite nanocrystals, **Microporous and Mesoporous Materials** 67 (2004) 19–26.
85. IRMAWATI, R., NOORFARIZAN NASRIASH, M. N., TAUFIQ-YAP, Y. H., ABDUL HAMID, S. B., **Catalysis Today** 93-95 (2004) 701.
86. LIBERATTI, V. R., AFONSO, R., LUCILHA, A. C., SILVA, P. R. C., DALL'ANTONIA, L. H. Fotocatálise do azul de metileno na presença de óxido de bismuto sob irradiação de luz UV e solar. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, 35, 1 (2014) 55-62,
87. FLANINGEM, E. M.; KHATAMI, H.; SZYMANSKI, H. A., **Molecular Sieves Zeolites I**, in **ADV. Chem. Ser.** 101, E.M. Flanigen, L.B. Sand (Eds.), American Chemical Society, 1971, Washington.
88. MARTINUZZI, I., AZIZI, Y., DEVAUX, J.-F., TRETJAK, S., ZAHRAA, O., LECLERC, J.-P. Reaction mechanism for glycerol dehydration in the gas phase over a solid acid catalyst determined with on-line gas chromatography. **Chemical Engineering Science** 116 (2014) 118-127.

89. K. AYKAPT, D. HALVORSON. Olefin Oxidation and Ammoxidation Studies over Molybdate, Tungstate, and Vanadate Catalysts Having Point Defects. **Journal of Catalysis** 35 (1974) 401- 406.

APÊNDICE A – CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL DOS SABIos

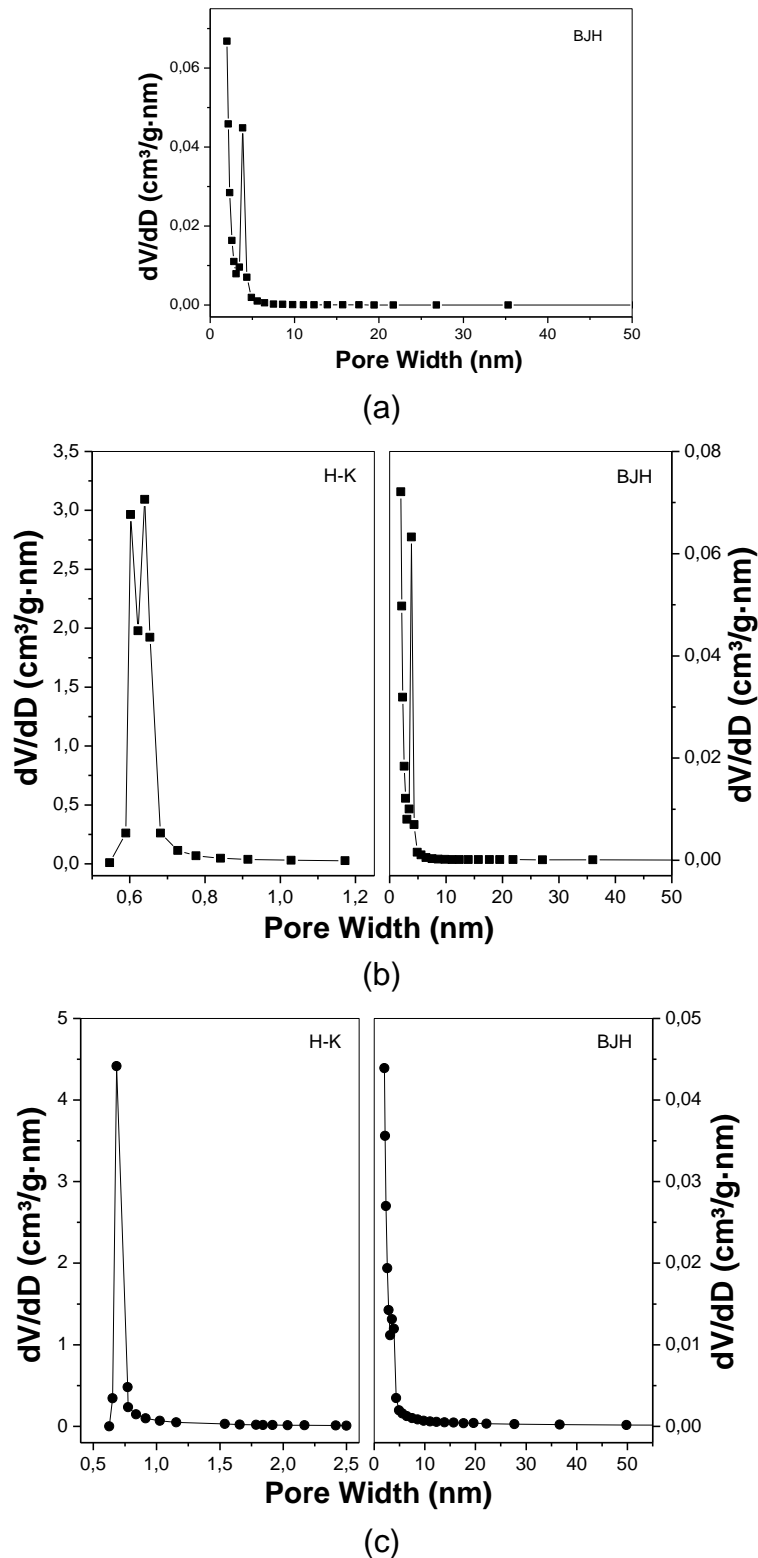
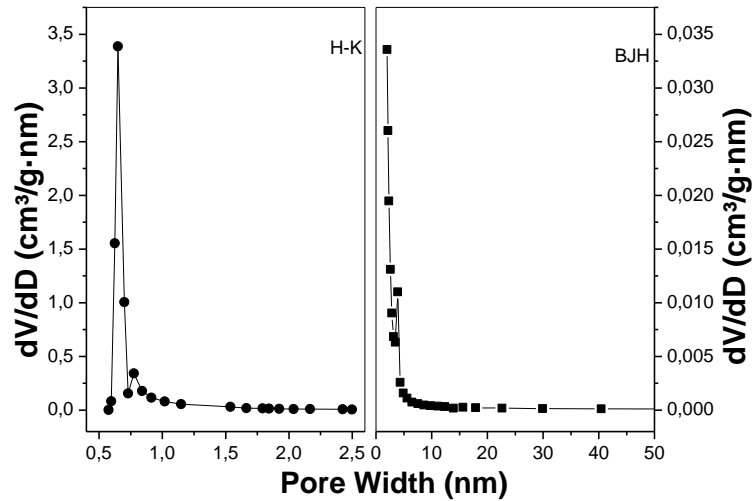
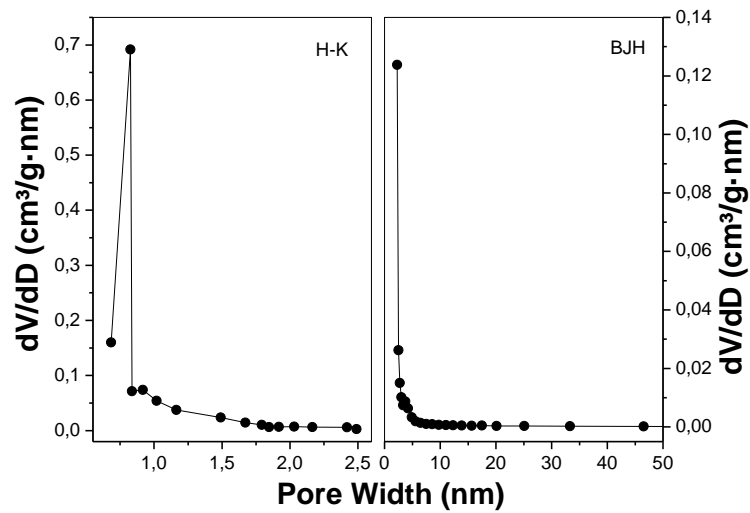


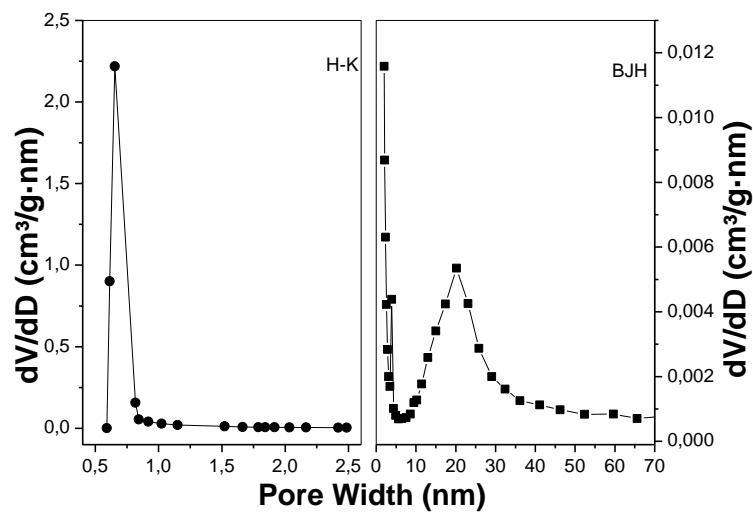
Figura A.1. Gráfico de distribuição de poros usando H-K e BJH para os zeólitos de diferentes topologias, obtidos com diferentes razões molares Bi/Al. Zeólito ZSM-5: Bi/Al = 0: (a); Bi/Al = 0,33 (b); Zeólito Beta: Bi/Al = 0 (c); Bi/Al = 0,33 (d); Zeólito Y: Bi/Al = 0 (e); Bi/Al = 0,33 (f); Bi/Al = 0,50 (g); Bi/Al = (h). (continua)



(d)

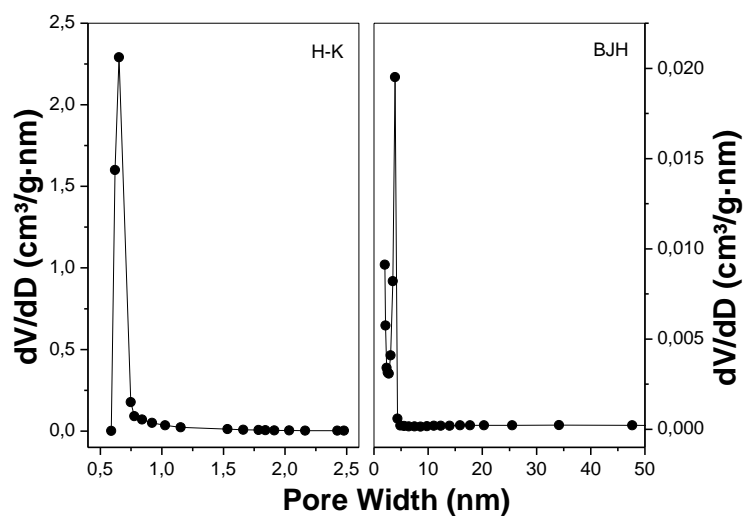


(e)

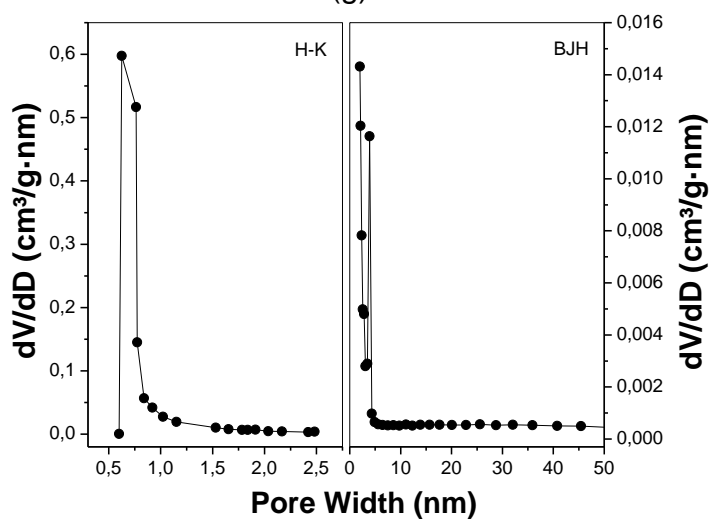


(f)

Figura A.1. (Continuação) Gráfico de distribuição de poros usando H-K e BJH para os zeólitos de diferentes topologias, obtidos com diferentes razões molares Bi/Al. Zeólito ZSM-5: Bi/Al = 0: (a); Bi/Al = 0,33 (b); Zeólito Beta: Bi/Al = 0 (c); Bi/Al = 0,33 (d); Zeólito Y: Bi/Al = 0 (e); Bi/Al = 0,33 (f); Bi/Al = 0,50 (g); Bi/Al = (h). (continua)



(g)



(h)

Figura A.1. (Continuação) Gráfico de distribuição de poros usando H-K e BJH para os zeólitos de diferentes topologias, obtidos com diferentes razões molares Bi/Al. Zeólito ZSM-5: Bi/Al = 0: (a); Bi/Al = 0,33 (b); Zeólito Beta: Bi/Al = 0 (c); Bi/Al = 0,33 (d); Zeólito Y: Bi/Al = 0 (e); Bi/Al = 0,33 (f); Bi/Al = 0,50 (g); Bi/Al = (h).

APÊNDICE B – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA PÓS-TESTE

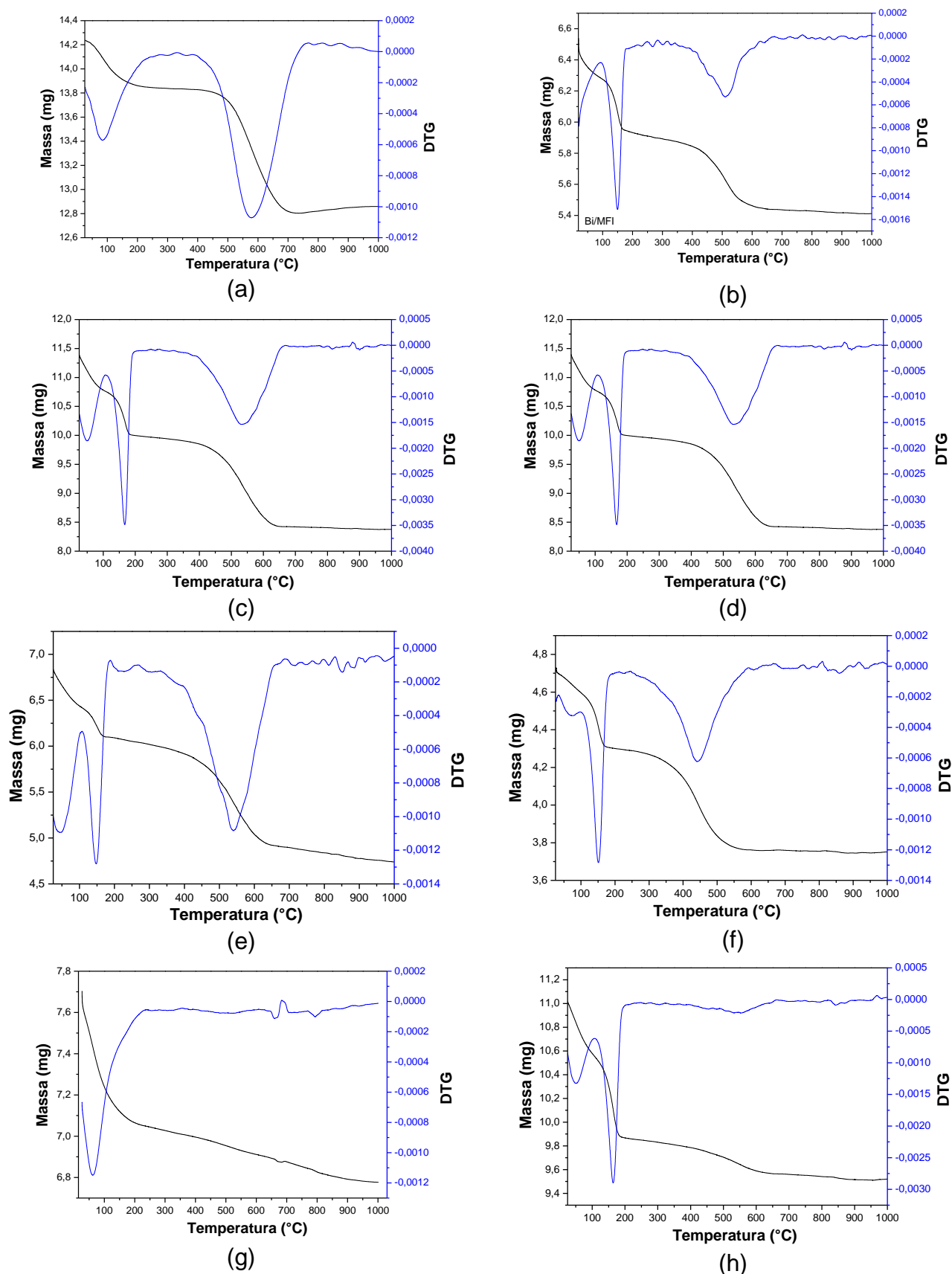


Figura B.1. TG/DTG dos SAbiOs de diferentes topologias após avaliação catalítica. MFI(a); Bi/MFI (b); BEA (c); Bi/BEA (d); FAU (e); Bi/FAU(f); MOR (g) e Bi/MOR (h).

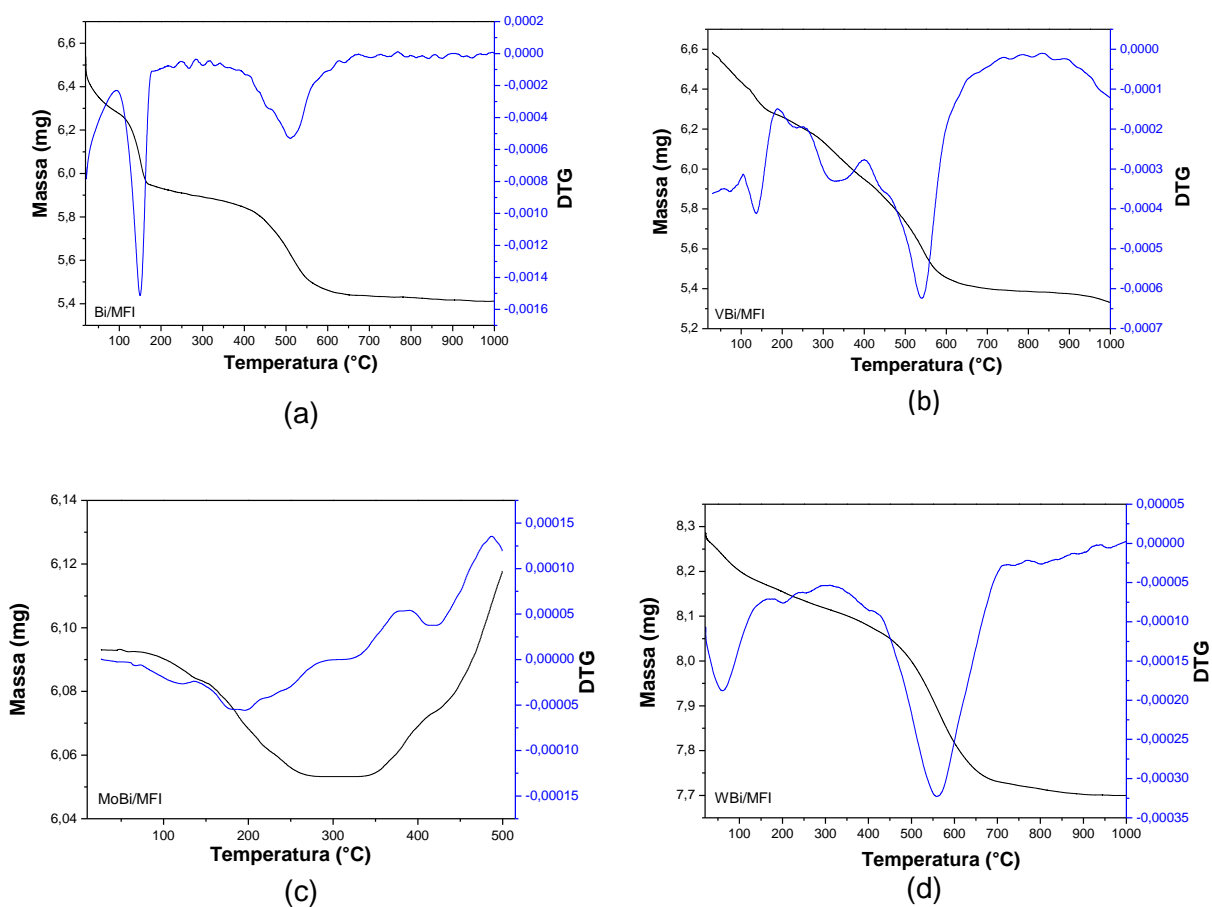
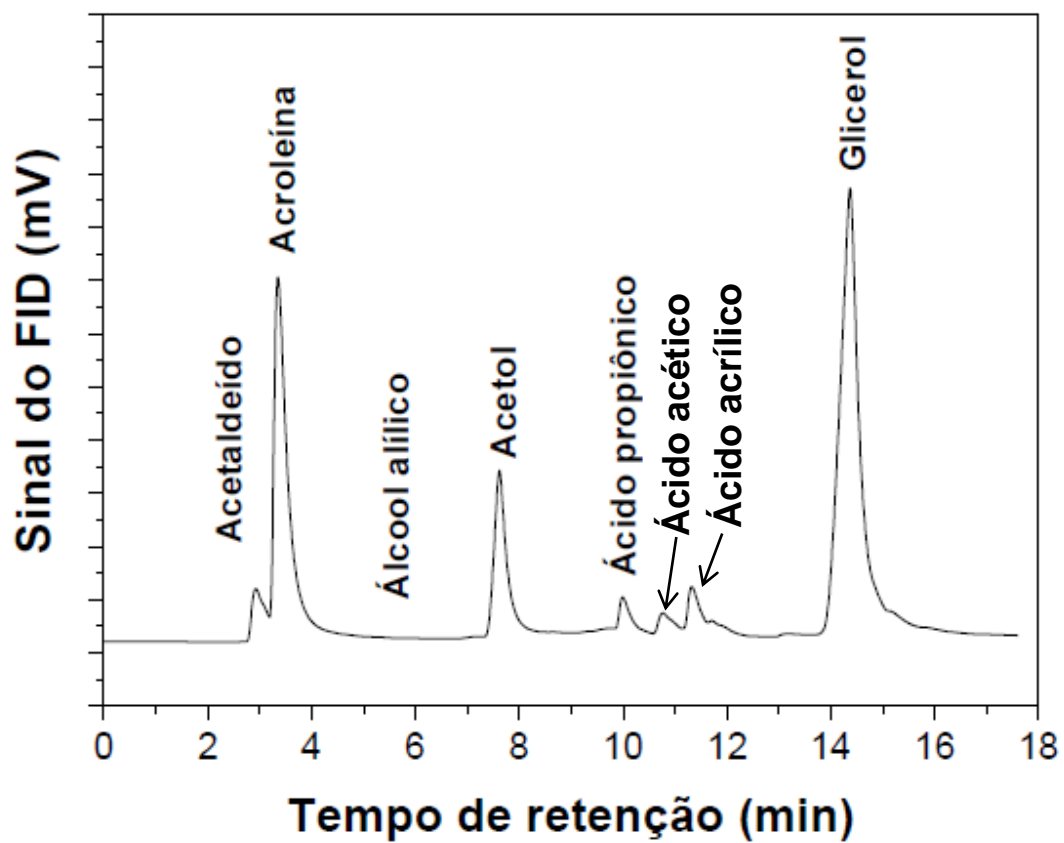


Figura B.2. TG/DTG dos SABiOs de topologia MFI após avaliação catalítica. Bi/MFI de razão molar Bi/Al = 0,50 (a); VBi/MFI (b); MoBi/MFI (c); WBi/MFI (d).

APÊNDICE C – ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA A GÁS



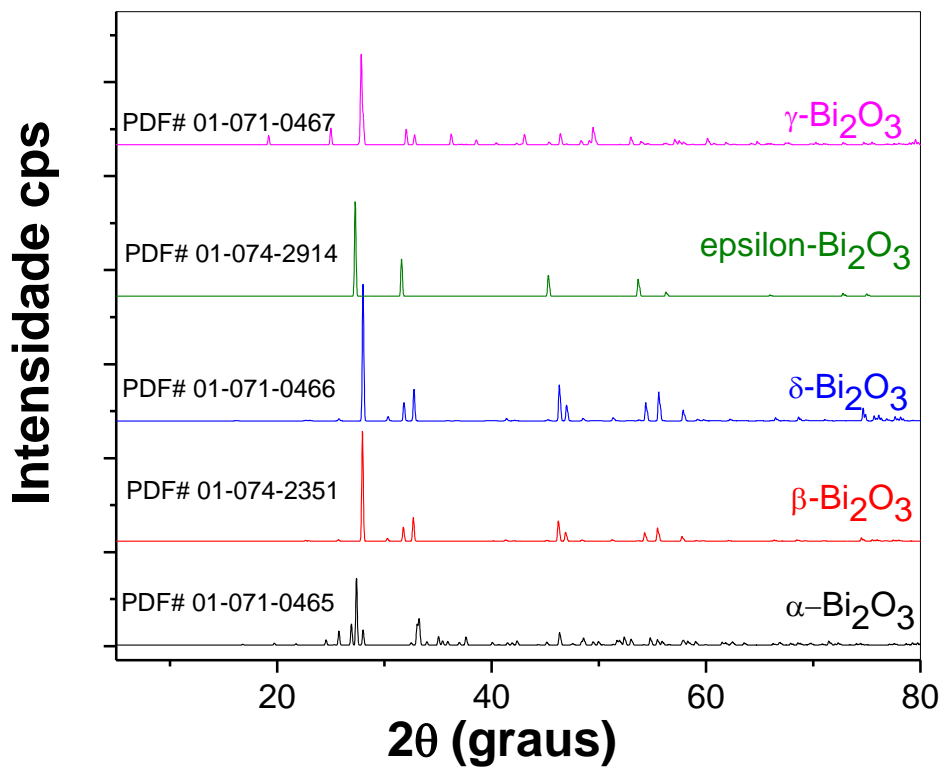
ANEXO A – PADRÕES DE RAIOS-X DOS POLIFORMOS DE Bi_2O_3 

Figura: Difractogramas de raios-X dos polimorfos de óxido de bismuto:

Fonte: ICSD – Inorganic Crystal Structure Database, 2017.