



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**DESIDRATAÇÃO OXIDATIVA DE GLICEROL A ÁCIDO  
ACRÍLICO SOBRE CATALISADORES ZEOLÍTICOS  
CONTENDO ESTANHO E ANTIMÔNIO**

**DARLAN CARNEIRO BALESTEIRO DA CRUZ**

Salvador, BA

2017

**DARLAN CARNEIRO BALESTEIRO DA CRUZ**

**DESIDRATAÇÃO OXIDATIVA DE GLICEROL A ÁCIDO  
ACRÍLICO SOBRE CATALISADORES ZEOLÍTICOS  
CONTENDO ESTANHO E ANTIMÔNIO**

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

Orientador: Prof. Dr. Artur José Santos Mascarenhas

Salvador, BA  
2017

Cruz, Darlan Carneiro Balesteiro da  
Desidratação oxidativa de glicerol a ácido acrílico sobre catalisadores  
zeolíticos contendo estanho e antimônio / Darlan Carneiro Balesteiro da Cruz.  
– Salvador, 2017.  
125 f.

Orientador: Prof. Dr. Artur José Santos Mascarenhas.  
Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Química) –  
Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, 2017.

1. Glicerol. 2. Desidratação oxidativa. 3. Ácido acrílico. I. Mascarenhas,  
Artur José Santos. II. Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química. III.  
Título.

# TERMO DE APROVAÇÃO

## DARLAN CARNEIRO BALESTEIRO DA CRUZ

Desidratação oxidativa de glicerol a ácido acrílico sobre catalisadores zeolíticos contendo estanho e antimônio

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

Prof. Dr. Artur José Santos Mascarenhas – Orientador

---

Doutorado em Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)  
Universidade Federal da Bahia

Profa. Dra. Heloysa Martins Carvalho Andrade

---

Doutorado em Química, Universidade de São Paulo (USP)  
Universidade Federal da Bahia

Profa. Dra. Tereza Simonne Mascarenhas Santos

---

Doutorado em Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)  
Universidade Estadual de Feira de Santana

Salvador, 15 de Dezembro de 2017

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Artur Mascarenhas pela orientação, confiança e ensinamentos.

A Prof<sup>a</sup>. Heloysa Andrade pela oportunidade.

A todos os colegas do Laboratório de catálise e Materiais (LABCAT): Darllen, Maurício, Oseas, Raildo, Jefferson, Geronimo, Robson, Nilton, Fernanda, Viviana, Pedro, André, Thamyris, Núbia, Alex, Fábio, Olivalter, Marina, Danilo, Kamilla, Tatiane, Isabela, Thiala, Tainá, Laíse, Jéssica, Raiane, Raimundo, Fredson, Melo, Patrick e Vilberto pela amizade, pelas análises e auxílio nas discussões.

A minha família, amigos e principalmente a Nanda, por todo amor, paciência, incentivo e compreensão.

Ao CIENAM e LABMULTI pelas análises de DRX e MEV.

Ao LAMUME pela análise de EDS.

A CAPES (Comissão de Aperfeiçoamento do Pessoal do Ensino Superior) pela bolsa de estudos.

## RESUMO

A produção de biodiesel é um dos grandes avanços tecnológicos do País. Seguindo uma tendência de crescimento, é esperado um aumento da quantidade de glicerina inserida no mercado nacional, gerada como co-produto da reação de transesterificação. O glicerol é uma molécula com grande variedade de aplicações, porém sua utilização comercial está atrelada a necessidade de purificação para remoção de compostos tóxicos. A desidratação oxidativa sobre catalisador bifuncional, que desempenhe a função ácida e redox, é uma alternativa promissora, economicamente viável e sustentável de conversão de glicerol em acroleína e ácido acrílico. O ácido acrílico surge como principal aplicação em polímeros superabsorventes (SAP) e acrilatos. Neste trabalho, foram sintetizados pelos métodos de impregnação úmida e/ou mistura física catalisadores formados por zeólito ZSM-5 e óxidos mistos de estanho e/ou antimônio para posterior avaliação do desempenho catalítico na desidratação oxidativa do glicerol a ácido acrílico em fase gasosa. Os catalisadores foram caracterizados por TG/DTG, FTIR, EDX, TPR, TPD-NH<sub>3</sub>, DRX, MEV, EDS, análise textural e DRS UV-Vis. O zeólito ZSM-5 foi obtido com topologia MFI de razão experimental SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 22. A síntese dos catalisadores bimetálicos de estanho e antimônio suportados em ZSM-5 resultou em materiais com razões equimolares Sn:Sb. A ordem de adição dos metais ao suporte e o método de incorporação não influenciaram significativamente no valor de composição final dos catalisadores. A presença dos metais promoveu a redução da densidade total de sítios ácidos do ZSM-5, porém aumentou a densidade de sítios ácidos fortes. O H-ZSM-5 apresentou aproximadamente 80% de conversão de glicerol e 75% de seletividade a acroleína nas primeiras horas de reação, porém a conversão foi reduzida para 29%, enquanto a seletividade à acroleína permaneceu elevada até a décima hora de reação. O Sb agiu na prevenção do coque, enquanto que o Sn favoreceu a conversão. Os catalisadores são ativos ao ácido acrílico, apenas quando o estanho e antimônio atuam simultaneamente. A formação de ácido acrílico foi favorecida quando se obteve uma maior concentração de antimônio em relação ao estanho e que ocorreram preferencialmente na superfície externa do catalisador, onde se encontraram essas condições. Foi obtido ácido acrílico com seletividade de 47,4% na décima hora de reação para o catalisador bimetálico de estanho e antimônio suportados em ZSM-5 sintetizado pelo método de mistura física.

**Palavras-chave:** Glicerol, desidratação oxidativa, ácido acrílico.

## ABSTRACT

The production of biodiesel is one of the great technological advances of the Country. Following a growing trend, it is expected an increase in the amount of glycerin inserted in the national market, generated as a co-product of the transesterification reaction. Glycerol is a molecule with a wide variety of applications, but its commercial use is tied to the need for purification to remove toxic compounds. Oxidative dehydration over bifunctional catalyst, which performs the acid and redox function, is a promising, economically viable and sustainable alternative of conversion of glycerol to acrolein and acrylic acid. Acrylic acid appears as the main application in superabsorbent polymers (SAP) and acrylates. In this work, catalysts formed by zeolite ZSM-5 and mixed oxides of tin and / or antimony were synthesized by the methods of wet impregnation and/or physical mixture for later evaluation of the catalytic performance in the oxidative dehydration of glycerol to acrylic acid in gas phase. The catalysts were characterized by TG/DTG, FTIR, EDX, TPR, TPD-NH<sub>3</sub>, DRX, MEV, EDS, textural analysis and UV-Vis DRS. The ZSM-5 zeolite was obtained with SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 22 experimental MFI topology. The synthesis of bimetallic tin and antimony catalysts supported on ZSM-5 resulted in materials with equimolar Sn:Sb ratios. The order of addition of the metals to the support and the incorporation method did not significantly influence the final composition value of the catalysts. The presence of the metals promoted the reduction of the total density of ZSM-5 acid sites, but increased the density of strong acid sites. H-ZSM-5 showed approximately 80% conversion of glycerol and 75% selectivity to acrolein in the first hours of reaction, but the conversion was reduced to 29%, while the selectivity to acrolein remained high until the tenth hour of reaction. Sb acted to prevent coke, while Sn favored conversion. The catalysts are active to acrylic acid only when tin and antimony act simultaneously. The formation of acrylic acid was favored when a higher concentration of antimony was obtained in relation to the tin and that they occurred preferentially in the external surface of the catalyst, where these conditions were obtained. Acrylic acid with selectivity of 47.4% in the tenth hour of reaction for the bimetallic tin and antimony catalyst supported in ZSM-5 synthesized by the physical mixing method.

**Keywords:** Glycerol, oxidehydration, acrylic acid.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Evolução anual da produção de biodiesel no período de 2006 a 2015. Fonte: Autoria própria a partir de dados da ANP, 2016.....	23
Figura 2 - Produtos de transformação do glicerol. Fonte: Autoria própria, 2014. ....	25
Figura 3 - Estimativa de quantidade de glicerina produzida a partir do Biodiesel em comparação com o consumo de ácido acrílico no Brasil. Fonte: Autoria própria a partir de dados da ANP e Sistema AliceWeb .....	28
Figura 4 - Mecanismos de reação da desidratação do glicerol a acroleína (a) e acetol (b) sobre sítios ácidos de Brønsted e formação de acetol através de sítios ácidos de Lewis (c) (KATRYNIOK et al., 2013). .....	30
Figura 5 - Esquema das etapas da desidratação oxidativa do glicerol a acroleína e ácido acrílico em atmosfera de oxigênio (DIALLO et al., 2016).....	31
Figura 6 - Tipos de seletividade de um zeólito. (a) seletividade de reagente; (b) seletividade de estado de transição e (c) seletividade de produto (DEUTSCHMANN, 2009). .....	42
Figura 7 - Unidades secundárias de construção, USC (IZA).....	43
Figura 8 - Estrutura tetraédrica do silicato (a); Introdução de íon $Al^{3+}$ na rede tetraédrica de silício (b); Substituição do cátion $C^+$ por próton $H^+$ , gerando sítios ácidos de Brønsted (c) (Adaptado de MASCARENHAS, 2001).....	45
Figura 9 - Etapas da construção do zeólito ZSM-5 (a) tetraedro $TO_4$ ; (b) Unidade de Construção Secundária tipo 5-1; (c) USCs ligados em cadeia; (d) lâmina de formação do zeólito ZSM-5 e (e) sistema tridimensional em canais do zeólito ZSM-5. Fonte: Adaptado de SANTOS (2011). .....	47



Figura 10 - Mecanismo da oxidação de olefinas sobre óxidos de estanho-antimônio. (McATEER, 1979) .....	48
Figura 11 - Modelo de dispersão do $Sb_2O_3$ no poro e na superfície externa do zeólito (ZHENG et al., 2003).....	52
Figura 12 - Esquema simplificado do sistema catalítico.....	62
Figura 13 - Difratomogramas de raios-X do ZSM-5 sintetizado nas formas sódica (Na- HZSM-5), pós troca iônica ( $NH_4$ -ZSM-5) e ácida (H-ZSM-5).....	64
Figura 14 - Difratomogramas de raios-X do H-ZSM-5, catalisadores sintetizados e fichas cristalográficas do $SnO_2$ e $Sb_2O_3$ . .....	65
Figura 15 - Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) dos catalisadores de estanho e antimônio em ZSM-5, utilizando KBr como branco.....	67
Figura 16 - Microscopia eletrônica de varredura do zeólito H-ZSM-5 em diferentes ampliações. ....	71
Figura 17 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de Raios-X por de energia dispersiva (EDS) das amostras Sn/IU (a.1 e a.2) e Sb/MF (b.1 e b.2). .....	72
Figura 18 - Microscopia eletrônica de varredura e espectrometria de Raios-X por energia dispersiva das amostras (a) Sn,Sb/IU, (b) Sn,Sb/MF, (c) Sn,Sb/IU:MF, (d) Sb,Sn/MF:IU.....	74
Figura 19 - Isotermas de adsorção de nitrogênio dos catalisadores zeolíticos de estanho e antimônio e do $SnO_2:Sb_2O_3$ . (a) H-ZSM-5, (b) $SnO_2:Sb_2O_3$ , (c) Sn/IU, (d) Sb/MF, (e) Sn,Sb/IU:MF, (f) Sb,Sn/MF:IU, (g) Sn,Sb/IU e (h) Sn,Sb/MF. ....	76

Figura 20 - Distribuição de tamanho de poro através do método da Teoria de Funcional da Densidade (DFT) para os catalisadores: (a) H-ZSM-5, (b) SnO <sub>2</sub> :Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (c) Sn/IU, (d) Sb/MF, (e) Sn,Sb/IU:MF, (f) Sb,Sn/MF:IU, (g) Sn,Sb/IU e (h) Sn,Sb/MF. ....	78
Figura 21 - Perfis de TPD-NH <sub>3</sub> das amostras geradas através da quantificação de NH <sub>3</sub> dessorvida. ....	82
Figura 22 - Densidade de sítios ácidos das amostras e distribuição da força ácida dos sítios. ....	83
Figura 23 - Espectro de absorção das amostras sintetizadas. (a) Sn/IU e amostra padrão de SnO <sub>2</sub> , (b) Sb/MF e Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> comercial, (c) Sn,Sb/IU; Sn,Sb/MF; Sn,Sb/IU:MF e Sb,Sn/MF:IU. ....	86
Figura 24 - Perfis de TPR, deconvolução das curvas e indicação das espécies reduzidas das amostras Sn/IU e Sb/MF. ....	89
Figura 25 - Perfis de TPR do H-ZSM-5, dos catalisadores contendo estanho e antimônio em ZSM-5 e a mistura física dos óxidos, com taxa de aquecimento de 10°C min <sup>-1</sup> e vazão de mistura redutora de 10% de H <sub>2</sub> em hélio. ....	90
Figura 26 - Desidratação oxidativa de glicerol na presença dos catalisadores: (a) H-ZSM-5; (b) Sn/IU e (c) Sb/MF. Condições: Massa de catalisador = 100 mg; Vazão de glicerol = 2,2 mL h <sup>-1</sup> , T = 320 °C. ....	93
Figura 27 – Curvas de seletividade à acroleína em função do tempo de reação na desidratação oxidativa do glicerol dos catalisadores contendo estanho e/ou antimônio e do H-ZSM-5. ....	95
Figura 28 - Gráficos de conversão do glicerol e seletividade a ácido acrílico e acroleína gerados a partir de testes catalíticos nas condições de 320°C e pressão atmosférica das amostras (a) Sn,Sb/IU, (b) Sn,Sb/MF, (c) Sb,Sn/MF:IU e (d) Sn,Sb/IU:MF. ....	96

Figura 29 - Comparativo das curvas de seletividade ao ácido acrílico em relação a razão molar Sn/Sb (obtido por EDS) dos diferentes catalisadores na reação de desidratação oxidativa do glicerol a 320°C, pressão atmosférica e 2,2 mL h <sup>-1</sup> de vazão de glicerol.....	98
Figura 30 - Comparativo da seletividade ao ácido acrílico com a intensidade de absorbância na região de 340 nm na reação de desidratação oxidativa do glicerol a 320°C, pressão atmosférica e 2,2 mL h <sup>-1</sup> de vazão de glicerol. ....	99
Figura 31 - Mecanismo de formação do acetol e ácido acético a partir do glicerol (KATRYNIOK et al., 2013; DIALLO et al., 2016). ....	100
Figura 32 - Fluxograma do processo simplificado.....	121

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Importação brasileira de ácido acrílico e exportação de glicerol. ....	26
Tabela 2 - Condições reacionais e catalisadores utilizados para desidratação oxidativa do glicerol. ....	33
Tabela 3 - Composição mássica para H-ZSM-5 de razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 22$ e métodos de síntese utilizados para cada catalisador. ....	55
Tabela 4 - Análise por EDX dos catalisadores de estanho e antimônio suportados em H-ZSM-5 com valores em %massa. ....	70
Tabela 5 - Comparativo da composição das amostras pelas técnicas de EDX e EDS. ....	75
Tabela 6 - Propriedades texturais das amostras com diferentes teores de Sn e Sb. ....	80
Tabela 7 - Quantificação dos sítios ácidos dos catalisadores por TPD- $\text{NH}_3$ . ....	84
Tabela 8 - Quantificação das análises de TPR através do consumo de hidrogênio. ....	91
Tabela 9 - Performance dos catalisadores H-ZSM-5, Sn/IU e Sb/MF na segunda hora de reação de desidratação oxidativa do glicerol a $320^\circ\text{C}$ , pressão atmosférica e vazão de glicerol de $2,2 \text{ mL h}^{-1}$ . ....	94
Tabela 10 - Performance catalítica dos diferentes catalisadores na reação de desidratação oxidativa do glicerol a $320^\circ\text{C}$ , pressão atmosférica e $2,2 \text{ mL h}^{-1}$ de vazão de glicerol. ....	101
Tabela 11 - Comparação do desempenho catalítico de espécies de metal suportados em H-ZSM-5 na desidratação oxidativa do glicerol com a literatura passados 2 horas de teste catalítico. ....	103

Tabela 12 – Estimativa do custo dos equipamentos principais de uma unidade de processamento de glicerol em ácido acrílico.....	121
Tabela 13 – Estimativa de investimento total de uma unidade de conversão de glicerol a ácido acrílico com capacidade para 55.000 mil ton/ano. ....	122
Tabela 14 - Estimativa de receita anual para unidade de produção de ácido acrílico a partir do glicerol.....	123
Tabela 15 – Estimativa de fluxo de caixa da unidade de produção de ácido acrílico a partir do glicerol ao longo dos 10 anos de vida útil do projeto.....	124

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AliceWeb - Sistema de Análise das Informações de Comércio Exterior

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

BET – método para análise textural criado por Brunnauer-Emmett-Teller

BJH – método para análise textural criado por Barrett-Joyner-Halenda

B100 – biodiesel puro

CG – Cromatografia a gás

CuK $\alpha$  – radiação na frequência de raios-X da linha K $\alpha$  do átomo de cobre

DCT – Detector de Condutividade Térmica

DFT – método para análise textural

DR - método para análise textural criado por Dubinin-Radushkevich

EDS – Espectrometria de Raios-X por Energia Dispersiva, do inglês *Energy Dispersive X-ray Spectrometry*

E<sub>g</sub> – Energia de *Band gap*

EPO - Organização Europeia de Patentes

ETO – Reação de conversão do etanol a olefinas, do inglês *Ethanol to Olefins*

FID – Detector por Ionização de Chama, do inglês *Flame Ionization Detector*

FOB – do inglês *free on board*

GHSV - Velocidade espacial, do inglês *Gas Hourly Space Velocity*

h – Constante de Planck

ICSD – Base de Dados de Estruturas Cristalinas Inorgânicas, do inglês *Inorganic Crystal Structure Database*

IUPAC – do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry*

IZA – Associação Internacional de Zeólitos, do inglês *International Zeolite Association*

MFI – Mobil Five, topologia típica do zeólito ZSM-5

MMUS\$ - Milhões de dólares

MTO – Reação de conversão do metanol a olefinas, do inglês *Methanol to olefins*

NCM – Nomenclatura Comum do Mercosul

PDF – Ficha de difração de raios-X do pó, do inglês *Powder Diffraction File*

$P/P_0$  – pressão relativa

SAP – Polímeros superabsorventes, do inglês *Superabsorbent Polymers*

$S_{BET}$  – área superficial por BET

TIR – Taxa Interna de Retorno

TMA – Taxa Mínima de Atratividade

TPAOH – Hidróxido de tetrapropilamônio

t-plot – método de análise textural

USC – Unidade Secundária de Construção

VPL – Valor Presente Líquido

WHSV – Velocidade espacial, do inglês *Weight Hourly Space Velocity*

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>19</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>21</b>
2.1	OBJETIVO GERAL.....	21
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	21
<b>3</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>22</b>
3.1	BREVE ESTUDO DE MERCADO.....	22
3.1.1	<i>Biodiesel e Glicerina.....</i>	<i>22</i>
3.1.2	<i>Ácido acrílico .....</i>	<i>25</i>
3.2	DESIDRATAÇÃO OXIDATIVA DO GLICEROL .....	28
3.2.1	<i>Mecanismos da reação.....</i>	<i>29</i>
3.2.2	<i>Catalisadores utilizados na desidratação oxidativa do glicerol para obtenção de ácido acrílico .....</i>	<i>32</i>
3.3	ZEÓLITOS .....	40
3.4	ESTANHO E ANTIMÔNIO COMO CATALISADORES REDOX.....	47
3.5	ZSM-5 MODIFICADO COM ESTANHO E ANTIMÔNIO .....	50
<b>4</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>53</b>
4.1	SÍNTESE DO ZEÓLITO ZSM-5 .....	53
4.1.1	<i>Síntese dos catalisadores zeolíticos contendo estanho e antimônio .....</i>	<i>54</i>
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	57
4.2.1	<i>Termogravimetria e Termogravimetria Derivativa (TG/DTG).....</i>	<i>57</i>
4.2.2	<i>Difratometria de raios-X (DRX).....</i>	<i>57</i>



4.2.3	<i>Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</i>	57
4.2.4	<i>Análise Elementar por Espectrometria de Raios-X por Dispersão de Energia (EDX)</i> .....	58
4.2.5	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Mapeamento por EDS</i>	58
4.2.6	<i>Análise Textural por Fisissorção de Nitrogênio</i> .....	59
4.2.7	<i>Dessorção Termoprogramada de Amônia (TPD-NH<sub>3</sub>)</i> .....	59
4.2.8	<i>Espectroscopia por Reflectância Difusa na Região do Ultravioleta/Visível (DRS UV/Vis)</i> .....	60
4.2.9	<i>Redução Termoprogramada (TPR)</i> .....	60
4.3	<b>AVALIAÇÃO CATALÍTICA</b> .....	61
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>64</b>
5.1	<b>SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES</b> .....	64
5.1.1	<i>Difratometria de raios-X (DRX)</i> .....	64
5.1.2	<i>Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</i>	67
5.1.3	<i>Análise Elementar por Espectrometria de Raios-X por Dispersão de Energia (EDX)</i> .....	68
5.1.4	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Mapeamento por EDS</i>	70
5.1.5	<i>Análise Textural por Fisissorção de Nitrogênio</i> .....	75
5.1.6	<i>Dessorção Termoprogramada de Amônia (TPD-NH<sub>3</sub>)</i> .....	81
5.1.7	<i>Espectroscopia por Reflectância Difusa na Região do Ultravioleta/Visível (DRS UV/Vis)</i> .....	85
5.1.8	<i>Redução Termoprogramada (TPR)</i> .....	88

5.2. AVALIAÇÃO CATALÍTICA .....	92
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>104</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>106</b>
<b>APÊNDICE A - CURVAS ANALÍTICAS PARA CÁLCULO DO EDX.....</b>	<b>117</b>
<b>APÊNDICE B – TERMOGRAVIMETRIA DOS CATALISADORES APÓS TESTE CATALÍTICO.....</b>	<b>119</b>
<b>APÊNDICE C – ESTUDO DE VIABILIDADE ECONÔMICA DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO ÁCIDO ACRÍLICO A PARTIR DO GLICEROL.....</b>	<b>120</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A produção do biodiesel é um dos grandes avanços tecnológicos do País. Duas das razões que fazem com que o biodiesel seja uma alternativa sustentável à complementação da matriz energética brasileira são: i) é um combustível derivado de fontes renováveis e ii) o Brasil possui uma significativa área de plantio de diversas oleaginosas que podem ser empregadas como matéria prima em sua obtenção (MAPA, 2015).

De acordo com a Lei Nº 13.033/2014, foi fixada a obrigatoriedade de 7% de biodiesel misturado ao diesel comercial, com previsão de atingir 10% até 2019. Atualmente, a produção de 20,4 mil m<sup>3</sup>/dia de biodiesel é autorizada pela ANP, normalmente produzidos pelo processo de transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais com metanol ou etanol, empregando catálise básica (ANP, 2016). Ao final do processo, cerca de 10% de glicerina impura é formada como coproduto da reação (MOTA et al., 2009).

A glicerina tem um amplo mercado, podendo ser utilizado em diversos processos industriais (DE ARRUDA et al., 2007; BEATRIZ et al., 2011; OLIVEIRA, 2008; MENDES E VALDÉS, 2012), porém a purificação da glicerina gerada na reação é uma etapa limitante da sua utilização comercial direta, devido aos custos associados à remoção de produtos tóxicos, como o metanol e o hidróxido de potássio (ZHOU et al., 2007).

O excedente de glicerina passou a ser um empecilho para os produtores de biodiesel, pois não poderia ser descartada diretamente no meio ambiente, a destinação apropriada seria custosa e a comercialização direta sem processos de purificação não seria adequada às necessidades atuais de mercado.

O aumento da produção de glicerina bruta resulta numa tendência natural do mercado em diminuir o seu valor comercial, a conversão da glicerina em outros produtos de interesse comercial é uma alternativa sustentável para aumentar a viabilidade da cadeia produtiva do biodiesel no Brasil.

A reação de desidratação oxidativa é uma promissora alternativa para conversão de glicerol em ácido acrílico, utilizado na produção de poliácidos acrílicos empregados nos polímeros superabsorventes, principal constituinte de fraldas descartáveis e absorventes higiênicos femininos, aplicados em adesivos, tintas, na indústria têxtil, de cosméticos e produtos farmacêuticos, etc. (BELLO, 2008). O consumo de ácido acrílico cresceu nos últimos 10 anos. A importação em 2014 foi 53% maior que em 2006, sugerindo que a necessidade de ácido acrílico para produção de insumos tende a continuar crescendo nos próximos anos (ALICEWEB, 2016). A partir de 2015, o ácido acrílico passou a ser produzido no Brasil pela empresa BASF, através da reação de oxidação do propeno, matéria-prima oriundo de fontes não renováveis (BASF, 2016).

A produção do ácido acrílico a partir de fontes renováveis é uma rota alternativa economicamente viável de aproveitamento da glicerina obtida como coproduto na produção de biodiesel. Para desempenhar a função de converter glicerol em ácido acrílico são necessários catalisadores que possuam a função ácida e redox (POSSATO et al., 2015; SHEN et al., 2014; DIALLO et al., 2016).

Nesta dissertação de mestrado, catalisadores bifuncionais baseados em estanho e antimônio suportados em um zeólito ácido (H-ZSM-5) foram estudados a fim de investigar as condições e características que favoreçam a máxima atividade e seletividade na reação de desidratação oxidativa do glicerol a ácido acrílico.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Produzir catalisadores bifuncionais contendo estanho e/ou antimônio suportados em zeólito ZSM-5 para desidratação oxidativa do glicerol a ácido acrílico em fase gasosa.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar diferentes catalisadores contendo estanho e/ou antimônio suportados em ZSM-5.
- Estudar a influência do método de preparação sobre as propriedades ácidas, redox e texturais da série de catalisadores Sn,Sb-ZSM-5.
- Mostrar o efeito do estanho e antimônio sobre a atividade do zeólito ZSM-5 na desidratação oxidativa do glicerol.
- Investigar a influência da razão molar Sn/Sb sobre a atividade catalítica.

### 3 REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1 BREVE ESTUDO DE MERCADO

##### 3.1.1 Biodiesel e Glicerina

O biodiesel é um dos grandes orgulhos de desenvolvimento tecnológico no País. Ele foi desenvolvido para suprir as necessidades de substituição dos combustíveis fósseis, devido ao alto custo da matriz energética e à agressão causada ao meio ambiente pelos combustíveis derivados do petróleo.

Em 2015, segundo dados do anuário estatístico publicado pela ANP, existiam 58 unidades produtoras de biodiesel autorizadas a funcionar no território brasileiro com capacidade nominal para produção de biodiesel (B100) de 20,4 mil m<sup>3</sup>/dia (ANP, 2016). A produção em 2015 foi de 3,9 milhões de m<sup>3</sup> e a capacidade nominal acumulada autorizada pela ANP atingiu 7,4 milhões de m<sup>3</sup> (ANP, 2016). A Figura 1 mostra o comportamento da produção anual de biodiesel no período de 2006 a 2015.

Uma tendência de crescimento da demanda de biodiesel pode ser percebida na Figura 1, provavelmente vinculada ao aumento da frota automotiva e maior consumo do combustível pela população. A fixação de 7% de biodiesel misturado ao diesel comercial foi estabelecida a partir de novembro de 2014 e deve atingir 10% até 2019, de acordo com a Lei Nº 13.033, de 24 de setembro de 2014. O crescente aumento da produção de biodiesel resulta diretamente no aumento da quantidade de glicerina no mercado, já que a rota de produção do biodiesel no Brasil, autorizado pela ANP, passa pelo processo de transesterificação por catálise básica que geralmente produz 10% de glicerina como co-produto da reação (MOTA et al., 2009). Em 2015,

foram gerados 346,8 mil m<sup>3</sup> de glicerina como co-produto na produção de biodiesel (B100), com aumento de 11,2% em comparação ao ano anterior (ANP, 2016).

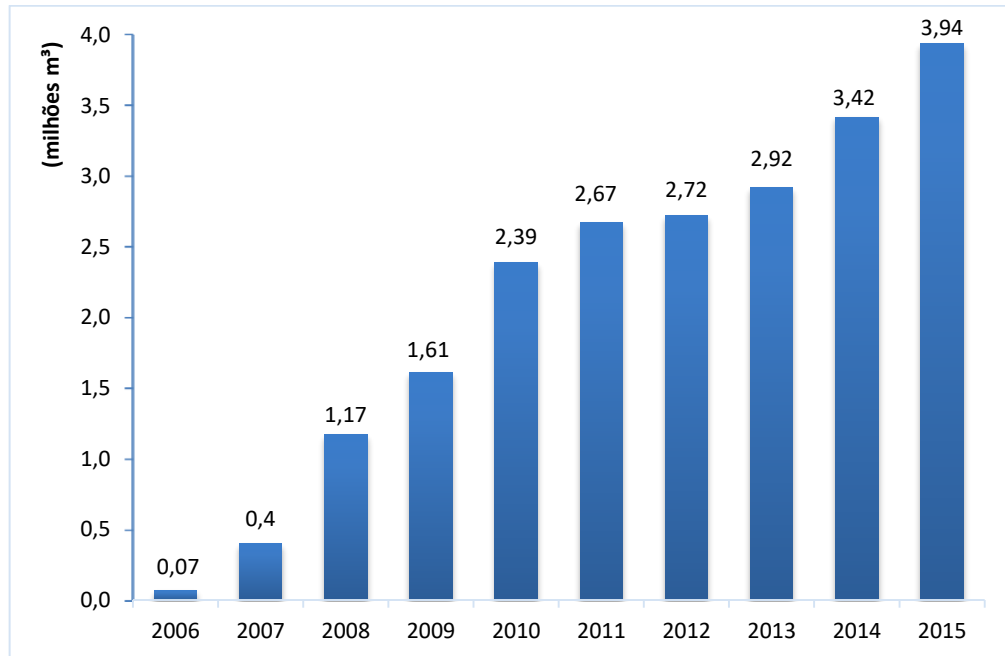


Figura 1 - Evolução anual da produção de biodiesel no período de 2006 a 2015. Fonte: Autoria própria a partir de dados da ANP, 2016.

O glicerol é uma substância com grande variedade de aplicações, devido a combinações de propriedades físico-químicas como não toxicidade, ausência de cor e odor e alta viscosidade. Na indústria de alimentos o glicerol é utilizado como aditivo alimentar em função de suas propriedades estabilizantes, antioxidantes, sequestrantes, emulsificantes e umectantes (ARRUDA et al., 2007). Na indústria de cosméticos, saboarias e fármacos, o glicerol é usado na forma bruta, principalmente como umectante (BEATRIZ et al., 2011). Segundo Arruda et al. (2007), como produto farmacêutico sua aplicação se deve à sua alta viscosidade, o que permite sua utilização em xaropes. O glicerol é ainda empregado para produção de resinas e poliésteres, devido à sua reatividade polifuncional. Na indústria do tabaco, a glicerina torna as fibras do fumo mais resistentes e evita o ressecamento das folhas, da mesma

forma que é usada para amaciar e aumentar a flexibilidade de fibras têxteis (OLIVEIRA, 2008). Apesar das inúmeras aplicações industriais, outra possibilidade viável é o aproveitamento do poder calorífico da glicerina e utilização como óleo combustível para caldeiras e fornos (MENDES e VALDÉS, 2012).

A purificação da glicerina obtida a partir da produção do biodiesel é uma etapa limitante a sua utilização comercial, devido aos custos adicionais associados a remoção do metanol e hidróxido de potássio, normalmente, utilizados em excesso nas reações. Contudo o aumento da produção de glicerina bruta resultaria na diminuição do preço de mercado deste produto, possibilitando um potencial uso de uma matéria-prima barata e obtida da transesterificação de óleos vegetais, que é uma fonte renovável.

A glicerina pode ser convertida em diferentes produtos como por exemplo éteres, ésteres, acroleína, ácido acrílico, etc. Foi realizada uma prospecção de patentes aplicadas à transformação do glicerol em diversos produtos a partir de processos catalíticos, com o intuito de avaliar as possibilidades de transformação do glicerol. Para isso foram utilizados os bancos de dados do Espacenet, administrado pelo escritório Europeu de Patentes (EPO).

A prospecção resultou na quantificação de 70 produtos diferentes gerados a partir do glicerol. Apenas alguns dos produtos estão sendo mostrados na Figura 2 para melhor visualização dos dados. Muitos processos patenteados apresentam, na maioria, catálise heterogênea como rota de produção, sendo a acroleína o produto de maior interesse chegando a 19% do total de produtos gerados. O 1,2-propilenoglicol é o segundo maior produto com 11% seguido do ácido acrílico (9%), muitas vezes obtido juntamente com a acroleína.



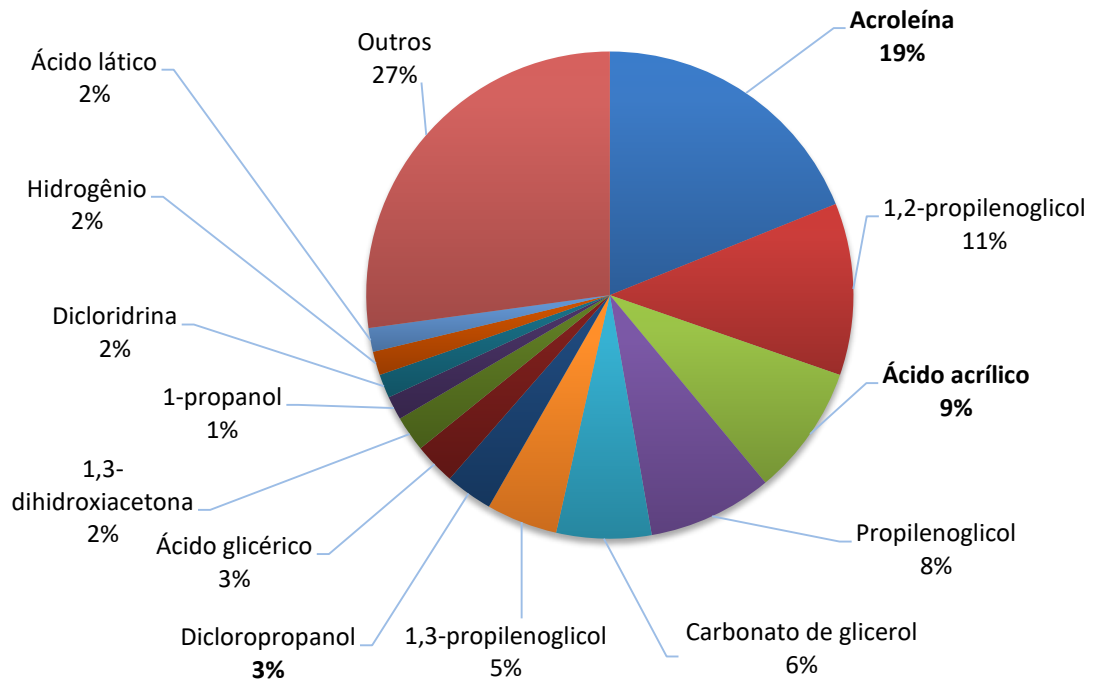


Figura 2 - Produtos de transformação do glicerol. Fonte: Autoria própria, 2014.

### 3.1.2 Ácido acrílico

Uma análise sobre o mercado de ácido acrílico no Brasil mostra que até 2015 todo o ácido acrílico consumido no País era fruto de importação. O levantamento de dados sobre importação do ácido acrílico e exportação do glicerol foi gerado através do sistema AliceWeb (Sistema de Análise das Informações de Comércio Exterior, da Secretaria de Comércio Exterior, do Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior), utilizando o código NCM (Nomenclatura Comum do Mercosul) nº “29161110” e “29054500” referente ao ácido acrílico e glicerol, respectivamente. As informações extraídas do sistema nos últimos anos estão representadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Importação brasileira de ácido acrílico e exportação de glicerol.

Ano	Importação de ácido acrílico		Exportação de glicerol	
	Quantidade (mil ton)	US\$ FOB (milhões)	Quantidade (mil ton)	US\$ FOB (milhões)
2006	35,9	47,6	1,3	0,5
2007	41,3	47,1	1,4	0,9
2008	48,3	65,7	0,8	1,2
2009	44,6	44,7	1,8	0,9
2010	54,1	81,4	1,6	0,8
2011	54,6	105,0	1,5	1,0
2012	51,7	90,8	2,2	1,8
2013	56,2	93,2	2,7	2,4
2014	55,0	87,2	30,0	16,3
2015 <sup>a</sup>	35,1	45,9	58,0	26,4
2016	12,1	14,2	55,1	26,1
<b>Total</b>	<b>488,9</b>	<b>722,8</b>	<b>156,4</b>	<b>78,3</b>

<sup>a</sup> início da operação do complexo acrílico da BASF.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Sistema AliceWeb

A importação de ácido acrílico no período de 2006 a 2016 apresenta um comportamento geral de crescimentos, com períodos de leve queda na importação. A importação em 2014 foi 53% maior que em 2006, sugerindo que a necessidade de ácido acrílico para produção de insumos tende a continuar crescendo nos próximos anos.

A partir da Tabela 1 é possível observar que a quantidade de glicerina exportada pelo Brasil em 2014 foi 11 vezes maior que em 2013, sendo que nos anos anteriores a 2013 o crescimento nas exportações apresentava um crescimento relativamente baixo. Já em 2015, o glicerol exportado dobrou em relação ao ano anterior. O valor arrecadado na exportação do glicerol no período de 2006 a 2016 foi de US\$ 78,3 milhões (FOB), porém o valor gasto com importação de ácido acrílico, no mesmo período, atinge cerca de US\$ 722,8 milhões (FOB), valor quase dez vezes maior.

A desidratação oxidativa do glicerol a ácido acrílico sobre catalisador bifuncional poderia ser uma alternativa sustentável de produção do ácido acrílico e também uma possibilidade de aumento da viabilidade econômica da cadeia produtiva de biodiesel, dando uma finalidade economicamente viável a glicerina obtida como co-produto da reação.

Até 2014 a demanda nacional de ácido acrílico poderia ser considerada igual à importação deste produto, porém com a inauguração, em junho de 2015, da primeira fábrica de ácido acrílico e polímeros superabsorventes com capacidade de 160 mil ton/ano, o cenário das importações foi modificado e a quantidade importada já não pode mais ser considerado como demanda nacional, já que parte do mercado já pôde ser suprido pelo ácido acrílico produzido pela BASF. Como observado na Tabela 1, houve uma redução na importação de ácido acrílico no ano de 2015. A nova fábrica, inaugurada na cidade de Camaçari-BA, está produzindo ácido acrílico a partir da oxidação do propeno, oriundo de fontes não renováveis (BASF, 2016).

A Figura 3 mostra o comparativo entre estimativa da quantidade de glicerina produzida no Brasil via transesterificação e a quantidade de ácido acrílico importado, que pode ser considerado como a demanda nacional, pois todo o ácido acrílico consumido no País era proveniente de importação. É possível verificar que a quantidade de glicerina gerada no mercado nacional é muito superior à demanda de ácido acrílico. O excedente de glicerina gerada via transesterificação é uma oportunidade de negócio, já que os preços tendem a cair com o aumento de oferta do produto no mercado, tornando uma possibilidade de matéria-prima barata e renovável para indústrias de transformação.

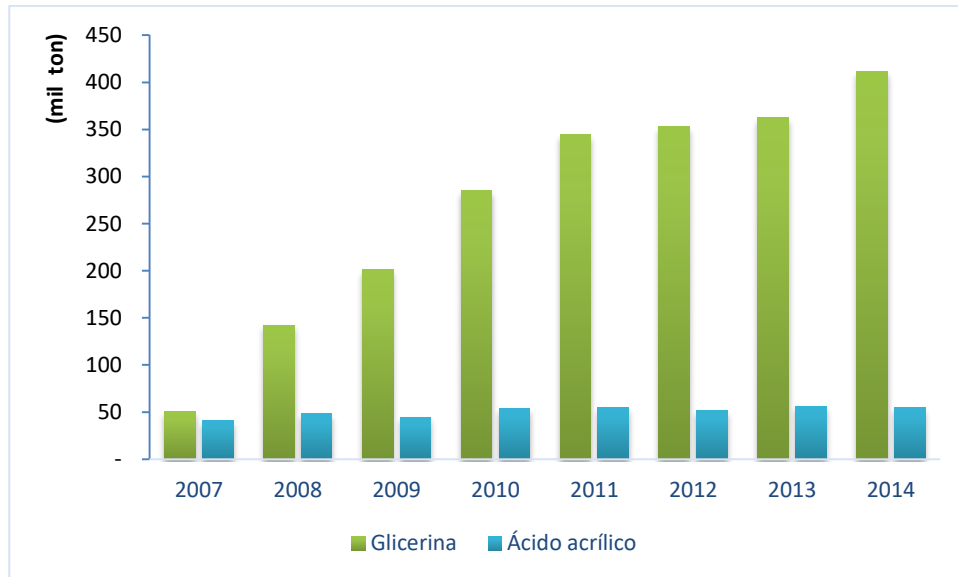


Figura 3 - Estimativa de quantidade de glicerina produzida a partir do Biodiesel em comparação com o consumo de ácido acrílico no Brasil. Fonte: Autoria própria a partir de dados da ANP e Sistema AliceWeb

O ácido acrílico pode ser comercializado na forma bruta (pureza de 96 a 97%) e glacial (99% de pureza) e seus principais derivados são os ésteres produzidos pela reação com um álcool, gerando os acrilatos de metila, etila, butila e também o acrilato de sódio. A principal aplicação do ácido acrílico é na produção de poliácidos acrílicos empregados nos polímeros superabsorventes (SAP), utilizados principalmente em fraldas descartáveis e absorventes higiênicos femininos, os acrilatos podem ser aplicados em adesivos, tintas, na indústria têxtil para proporcionar maior maleabilidade, flexibilidade e maior resistência a lavagem (BELLO, 2008).

### 3.2 DESIDRATAÇÃO OXIDATIVA DO GLICEROL

Muitos trabalhos são encontrados na literatura e relatam vários processos de conversão do glicerol. A desidratação oxidativa é uma promissora alternativa para conversão de glicerol em acroleína e ácido acrílico e para desempenhar essa função

são necessários catalisadores que possuam a função ácida e redox (KATRYNIOK et al., 2013; PESTANA et al., 2013).

### 3.2.1 Mecanismos da reação

A desidratação oxidativa do glicerol ocorre em duas etapas. A primeira etapa consiste na desidratação da molécula do glicerol a um intermediário 3-hidroxiopropanal seguida de uma segunda desidratação até formação da acroleína. A segunda etapa é a oxidação seletiva da acroleína a ácido acrílico em presença de oxigênio (POSSATO et al., 2015; SHEN et al., 2014; DIALLO et al., 2016).

O mecanismo de reação para formação da acroleína sobre sítios ácidos de Brønsted já é aceito por grande parte dos autores. Porém, a formação do acetol ainda é debatida. A acroleína é formada via protonação da hidroxila do carbono central com consecutiva eliminação de molécula de água para formação do intermediário 3-hidroxiopropanal. Rapidamente a molécula sofre a segunda etapa de desidratação até formação da acroleína, Figura 4.a. Quando a protonação ocorre pela hidroxila terminal há formação do acetol, Figura 4.b (KATRYNIOK et al., 2013). Na literatura, é proposto que o acetol é formado em sítios ácidos de Lewis através da ruptura da ligação C-OH da hidroxila do carbono terminal e da subsequente ruptura da ligação C-H (Figura 4.c). E ocorre também a formação, geralmente em catalisadores zeolíticos, de um sítio de Lewis hidratado na superfície do catalisador que pode atuar como um sítio pseudo-Brønsted. Os sítios formados podem então atuar na desidratação do glicerol a acroleína, como descrito anteriormente, ou ser regenerado ao sítio ácido de Lewis por ativação térmica (KATRYNIOK et al., 2013).

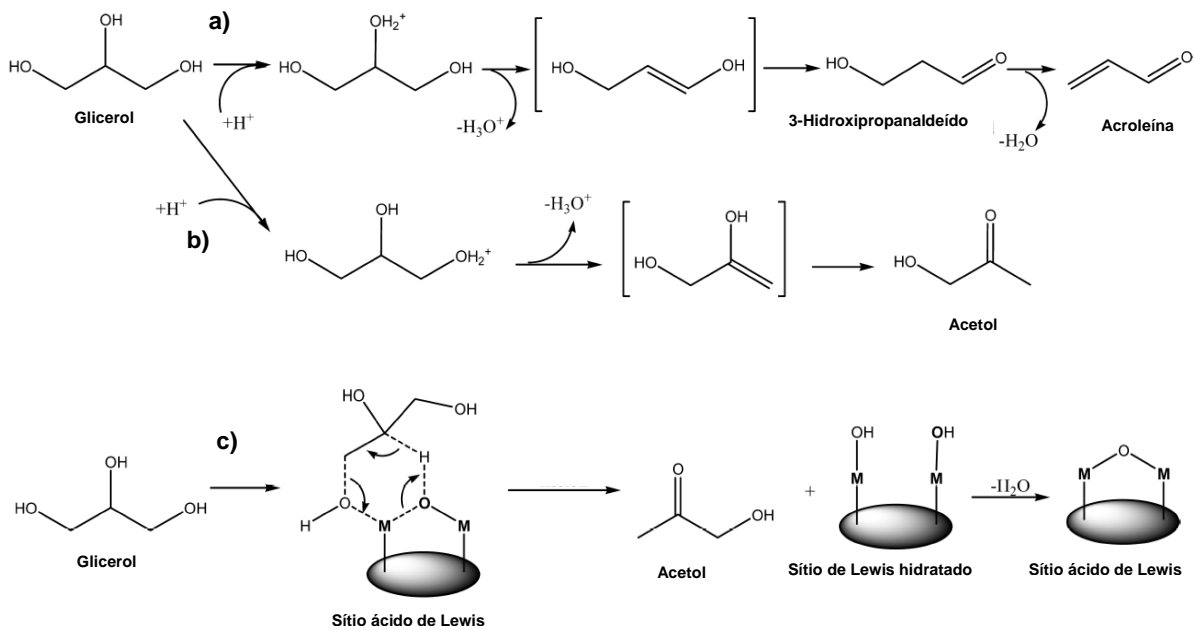


Figura 4 - Mecanismos de reação da desidratação do glicerol a acroleína (a) e acetol (b) sobre sítios ácidos de Brønsted e formação de acetol através de sítios ácidos de Lewis (c) (KATRYNIOK et al., 2013).

A primeira etapa da reação pode ser conduzida por um catalisador ácido, como os zeólitos. YODA E OOTAWA (2009) estudaram o mecanismo da reação de desidratação do glicerol sobre zeólito H-MFI acompanhado por espectroscopia na região do infravermelho. A análise mostra que existem duas possibilidades de rota da desidratação da molécula do glicerol, como mostrado na Figura 4. Uma ocorre pela interação da hidroxila do carbono terminal, no qual há formação de acetol e a outra rota ocorre pela interação da hidroxila do carbono central para formação de acroleína.

Para a segunda etapa da reação de desidratação oxidativa é necessário um catalisador com função redox para oxidação da acroleína ao ácido acrílico (POSSATO et al., 2015). O mecanismo da etapa de oxidação mais aceita até o momento é aquele proposto por Mars-Van Krevelen (MARS e VAN KREVELEN, 1954; SILVA et al., 2017), no qual sugere que ocorram segundo as seguintes etapas:

- i) Reação de oxidação entre a molécula quimissorvida e o oxigênio do sítio ativo (óxido metálico), com redução parcial do óxido envolvido;

- ii) Re-oxidação do sítio metálico pelo oxigênio presente no sistema reacional.

O intermediário 3-hidroxiopropanaldeído pode sofrer desidratação para formação de acroleína ou sofrer craqueamento para formação de acetaldeído, porém nos estudos de Shen et al. (2014) e Diallo et al. (2016) não foi detectado o 3-hidroxiopropanaldeído, indicando que ele é formado, mas rapidamente convertido. Os respectivos produtos da oxidação da acroleína e acetaldeído são ácido acrílico e ácido acético. O esquema da desidratação do glicerol e posterior oxidação a ácido acrílico é mostrado na Figura 5.

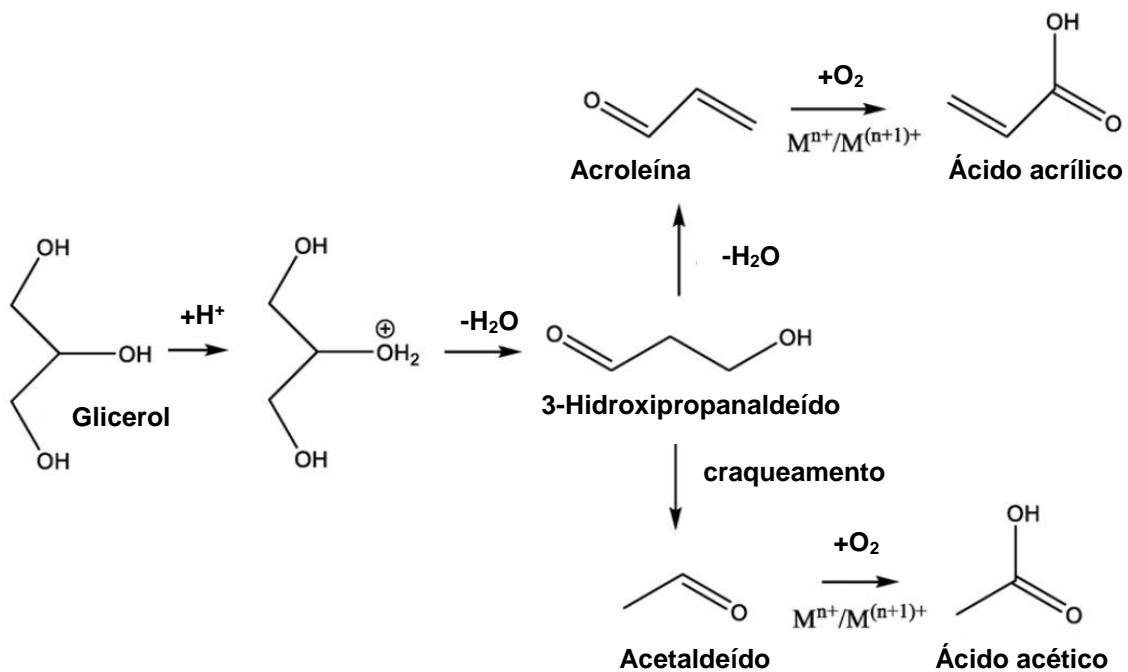


Figura 5 - Esquema das etapas da desidratação oxidativa do glicerol a acroleína e ácido acrílico em atmosfera de oxigênio (DIALLO et al., 2016).

### 3.2.2 Catalisadores utilizados na desidratação oxidativa do glicerol para obtenção de ácido acrílico

Muitos catalisadores vêm sendo estudados para obtenção do ácido acrílico e acroleína via desidratação oxidativa do glicerol. Com base na análise da Tabela 2 é possível observar que os catalisadores são, na maioria, bifuncionais, compostos por materiais com função ácida e redox.

A função ácida em sua maioria é desempenhada por catalisadores zeolíticos (a exemplo do zeólito ZSM-5, zeólito beta, etc.), óxidos ácido ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ , etc.) ou heteropoliácidos ( $\text{SiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cs}(\text{VO})_{0.2}(\text{PMo})_x(\text{PW})_{1-x}$ , etc.) (POSSATO et al., 2015; DIALLO et al., 2016; THANASILP et al., 2013; LI e ZHANG, 2016). A função redox é geralmente obtida por metais de transição, tais como vanádio, tungstênio, molibdênio e nióbio, sendo que estes últimos são também capazes de fornecer sítios ácidos para a primeira etapa da reação. Estanho e antimônio não são citados na literatura para uso na reação de desidratação oxidativa do glicerol, porém estão entre as principais classes de catalisadores investigados na oxidação de propeno, juntamente com os catalisadores de Bi-Mo, V-W, etc. (WENG e DELMON, 1992).

A Tabela 2 apresenta os resultados dos catalisadores publicados na literatura e condições reacionais utilizadas na desidratação oxidativa do glicerol.



Tabela 2 - Condições reacionais e catalisadores utilizados para desidratação oxidativa do glicerol.

Classe	Catalisador	Método de síntese	Condições reacionais			Nº de leitos	Conv. (%)	Selet. (%)		Referência
			T (°C)	WHSV (h <sup>-1</sup> )	O <sub>2</sub> /Glicerol			ACR	AA (2h)	
Óxidos mistos	Mo-VO	SI	300	0,6	2	1	100	3	26	Deleplanque et al., 2010
	W-VO						<1	23		
	Mo-V-Te-Nb						>99	1	28	
	W-V	SI	318	0,5	2	1	>99	11	26	Soriano et al., 2011
	W-V-Nb	SI	290	0,4	2	1	100	51	34	Chierigato et al., 2012
	W-V-Nb	SI	265	1,4	2	1	100	21	39	Chierigato et al., 2014
	W-V	IU	300	1,9	2	1	100	29	25	Shen et al., 2014
	CsPW-Nb + VMo-SiC	IU	300	0,2	12	2	-	79	75	Liu et al., 2014
	CsPW-Nb / VMo-SiC	MF					1	95	79	
	W-Nb-O	SH	285	4,5	2,8	1	99	74	<1	Omata et al., 2015
	PO <sub>4</sub> /W-Nb-O	IU					100	81	<1	
	W-V-Nb-O	SH					100	3	46	
	PO <sub>4</sub> /W-V-Nb-O	IU					100	<1	59	
	MoVW-5	SH	250	0,1	2	1	100	8	30	Yun et al., 2015
MoV / WO <sub>3</sub>	MF	100					1	~16		
HZSM-5 + MoV	-	2					100	0	32	
HZSM-5 + MoVW-5	-				2	100	<1	47		
Zeolíticos	Ce-SiW/HZSM-5 <sup>b</sup>	IU	90	-	-	1	79	3	18	<sup>a</sup> Thanasilp et al., 2015
	Co-SiW/HZSM-5 <sup>b</sup>						70	4	12	
	Ni-SiW/HZSM-5 <sup>b</sup>						92	3	31	
	V6-SiW/HZSM-5 <sup>b</sup>						>99	<1	36	
	V/HBEA <sub>w</sub>	IU	275	1,0	15	1	75	10	25	Pestana et al., 2013
	V/BEA <sub>m</sub>	MF					55	55	0	
	V-Mo + H-ZSM-5	IU	300	0,1	2	2	100	~45	40	Witsuthammakul e
	V-Mo-HZSM-5	IU	300				1	100	30	30
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /MFI	IU	350	3,1	4	1	100	15	17	Possato et al., 2015	

Continuação

Classe	Catalisador	Método de síntese	Condições reacionais			Nº de leitos	Conv. (%)	Selet. (%)		Referência	
			T (°C)	WHSV (h <sup>-1</sup> )	O <sub>2</sub> /Glicerol			ACR	AA (2h)		
Zeolíticos	V/H-ZSM-5						>99	53	3	Silva et al., 2017	
	V/H-MCM-22						95	64	10		
	V/H-β						93	52	6		
	V/H-Ferrierita	IU	320	8,6	2	1	90	52	3		
	V/H-Y						91	30	<1		
	V/H-Ofretita						97	24	<1		
	V/H-ZSM-11						>99	75	2		
	V/H-Mordenita						98	46	<1		
Fe4.0-BEA-50	SI	275	0,4	3	1	>99	3	23	Diallo et al., 2016		
Vanadosilicato (AM-6)	SH	320	2,0	4	1	93	3	85	Paula et al., 2016		
Vanadosilicato (AM-6)						63	6	18			
Heteropoliácido	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						63	2	7	<sup>a</sup> Thanasilp et al., 2013	
	PW/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	IU	90	-	-	1	72	3	16		
	PMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						66	1	6		
	SiW/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						83	5	25		
	SiW/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	IU						100	54	0	Liu et al., 2015
	MoV/SiW/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	300	0,6	2,5	1	100	3	12		
	SiW/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Mo <sub>3</sub> VO <sub>x</sub>	MF					100	<1	9		
SiW/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Mo <sub>3</sub> VO <sub>x</sub>	IU + SH					2	100	3	46		
Cs(VO)-(PMo)-(PW)	PRE	340	0,5	2	1	100	7	56	Li e Zhang, 2016		

a: reação em fase líquida; b: heteropoliácidos + zeólito

MF: Mistura física; SI: Substituição isomórfica; SH: Síntese hidrotérmica; IU: Impregnação úmida; PRE: Precipitação.

Conv.: Conversão; Selet.: Seletividade; ACR: Acroleína; AA: Ácido acrílico;

Em sua maioria, as publicações contidas na literatura relatam reações em fase gasosa. Destes somente Thanasilp et al. (2013, 2015) utilizaram reação em fase líquida, em presença de peróxido de hidrogênio. Thanasilp et al. (2013) utilizaram três tipos de polioxometalatos (POM). As reações de desidratação oxidativa do glicerol ocorreram em fase líquida com razão molar de glicerol e peróxido de hidrogênio de 1:2, temperatura de 90 °C e glicerol com 20 wt% em solução aquosa. O catalisador  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (4 wt%) foi o que apresentou melhor desempenho com 83% de conversão de glicerol e 25% de rendimento ao ácido acrílico. Thanasilp et al. (2015) publicaram novamente um estudo com as mesmas condições anteriores sob sistema pressurizado. O catalisador que apresentou melhor desempenho foi o V-SiW/HZSM-5 contendo 6 wt% de vanádio, no qual obteve conversão de 100% e seletividade ao ácido acrílico de 36%.

O tempo espacial e a velocidade espacial (GHSV) são condições importantes no desempenho catalítico. Yun et al. (2015) observaram que o tempo espacial reduzido (0,05 s) resulta numa geração de sub-produtos indesejados, devido a ineficiência na adsorção aos sítios ácidos e redox do catalisador. Para tempos de contato elevados (0,28 s) resulta no aumento de geração dos  $\text{CO}_x$  e o tempo de contato com maior produção de ácido acrílico foi de 0,16 s.

Muitos autores utilizam as técnicas de síntese habitualmente conhecidas para obtenção de seus catalisadores, sendo a síntese hidrotérmica, impregnação úmida, mistura física as mais utilizadas. Recentemente Diallo et al. (2016) e Li e Zhang (2016) sintetizaram materiais zeolíticos e heteropoliácidos, através do método de substituição isomórfica e precipitação, respectivamente. O estudo da influência do método de síntese no desempenho catalítico dos catalisadores é um dos objetivos de algumas publicações, a exemplo de Yun et al. (2015) com a síntese de materiais zeolíticos e

óxidos mistos e Liu et al. (2015) sintetizou óxidos mistos, no qual o método de mistura física tem um desempenho inferior quando comparado a outro método de síntese com os mesmos componentes. A partir dos precursores de  $\text{Mo}_3\text{VO}_x$  e  $\text{SiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$  foram obtidos resultados de 12% de seletividade ao ácido acrílico e 2,9% de seletividade à acroleína sobre o catalisador  $\text{Mo}_3\text{VO}_x/\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{MoV}/\text{SiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), sintetizado por uma mistura dos precursores com solução alcoólica (6:1 v/v), já a síntese por mistura física resultou em apenas 0,9% de seletividade à acroleína e 9,0% de seletividade ao ácido acrílico (LIU et al., 2015). O resultado do teste catalítico do catalisador MoVW foi de 100% de conversão e 30,5% de seletividade a ácido acrílico. Para comparação, uma mistura física de MoV e  $\text{WO}_3$  foi testada nas mesmas condições e o resultado de seletividade ao ácido acrílico (~16%) foi quase metade ao do catalisador MoVW e a produção de  $\text{CO}_x$  foi maior (YUN et al., 2015).

Pestana et al. (2013) testaram catalisadores contendo vanádio sobre zeólito beta através dos métodos de síntese por impregnação úmida e mistura física. As condições reacionais foram: temperatura 275 °C, vazão de glicerol puro 0,12 mL.h<sup>-1</sup> e reator com um único leito fixo. Não há formação de ácido acrílico nos resultados do catalisador sintetizado por mistura física, sugerindo que o metal se apresenta disperso na superfície externa do suporte. Dessa forma a etapa da oxidação se inicia antes da desidratação resultando em produtos da oxidação do glicerol que competem com a desidratação, necessária para formação da acroleína que é o intermediário para geração de ácido acrílico. O catalisador sintetizado por impregnação úmida resultou em 75% de conversão e 25% de seletividade ao ácido acrílico.

Alguns autores avaliaram os catalisadores na desidratação oxidativa do glicerol em reatores de leito duplo e compararam o desempenho dos catalisadores com reatores em leito único. A configuração de reatores em leito duplo atingiu seletividade

ao ácido acrílico superior em comparação a reatores de leito único, nas mesmas condições reacionais.

Witsuthammakul e Sooknoi (2012) estudaram o comportamento de catalisadores HZSM-5 de razão Si/Al = 13 e VMo em duas possíveis configurações. Um sistema reacional com reator de dois leitos, sendo o primeiro leito composto de HZSM-5 seguido do leito com VMo e um segundo sistema com um único leito, sendo os catalisadores misturados mecanicamente e introduzidos no reator. A temperatura de reação foi de 300 °C. Foram obtidos resultados em torno de 40% de seletividade ao ácido acrílico no sistema com dois leitos e 30% a ácido acrílico em sistema de único leito. Liu et al. (2014) avaliaram a conversão de glicerol em ácido acrílico em sistemas de duplo leito e leito único. Os catalisadores utilizados foram os  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  suportado em  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  destinado a função ácida do catalisador e VMo-SiC com a função redox. Na configuração em leito único, os catalisadores ácido e redox foram misturados fisicamente e introduzidos ao reator. Os autores testaram a desidratação do glicerol sobre o catalisador CsPW-Nb e de maneira independente avaliaram o comportamento do catalisador VMo-SiC na oxidação da acroleína (solução aquosa 12 wt%), assim como o comportamento dos dois catalisadores num sistema de leito duplo e leito único. Segundo os autores o sistema em único leito apresenta oxidação incompleta do glicerol devido a competição entre acroleína e o glicerol nos sítios de adsorção do catalisador. Foi obtido 75% de ácido acrílico em sistema de leito duplo, porém no sistema com único leito foi obtido no máximo 25% de ácido acrílico. Liu et al. (2015) estudaram diferentes configurações para os precursores de  $\text{Mo}_3\text{VO}_x$  e  $\text{SiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . O melhor resultado obtido foi de 46% de seletividade ao ácido acrílico em um reator de leito duplo na temperatura de 300 °C. Outros resultados obtidos foram de 12% de seletividade ao ácido acrílico e 2,9% de

seletividade à acroleína sobre o catalisador  $\text{Mo}_3\text{VO}_x/\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{MoV}/\text{SiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) testado em reator de leito único na mesma condição reacional anterior. Como observado o reator em configuração de leito duplo é capaz de produzir uma quantidade superior de ácido acrílico em comparação ao leito único. Todos os catalisadores estudados apresentaram conversão de 100% para o glicerol.

Yun et al. (2015) estudaram a atividade de catalisadores bifuncionais de molibdênio, vanádio e tungstênio após 14 h de reação a 250 °C. Para a reação de desidratação oxidativa do glicerol o tungstênio tem a função ácida e a mistura de vanádio e molibdênio contribui com a função redox. O resultado do teste catalítico do catalisador MoVW foi de 100% de conversão e 30,5% de seletividade a ácido acrílico. Para comparação, uma mistura física de MoV e  $\text{WO}_3$  foi testada nas mesmas condições e o resultado de seletividade ao ácido acrílico (~16%) foi quase metade ao do catalisador MoVW e a produção de  $\text{CO}_x$  foi maior. Em outro sistema com dois leitos catalíticos foi testado a atividade do HZSM-5 e MoVW e houve um incremento na seletividade a ácido acrílico chegando a 47,2%.

Os resultados sugerem que a utilização de reatores com leito duplo favorecem aumento no rendimento a ácido acrílico, porém alguns trabalhos publicados mostram que catalisadores testados em um único leito atingiram rendimento superior aqueles que utilizaram reações em leito duplo. Omata et al. (2015) estudaram o desempenho catalítico dos catalisadores de V-W-Nb-O na reação de desidratação oxidativa do glicerol a ácido acrílico. Eles observaram os efeitos de cada componente no desempenho catalítico. Nióbio aumenta a área superficial e acidez do material, resultando na melhor performance na desidratação do glicerol à acroleína, assim como o tungstênio que aumenta os sítios ácidos de Brønsted. O vanádio é essencial para oxidação da acroleína a ácido acrílico e tem pouco efeito sobre a formação de

acroleína. A coexistência entre os três componentes numa estrutura ortorrômbica é importante para obtenção de ácido acrílico a partir do glicerol. Os testes foram realizados na temperatura de 285°C e W/F de  $6,7 \times 10^{-3}$  g min mL<sup>-1</sup> para o catalisador de composição  $W_{2,2}V_{0,4}Nb_{2,4}O_{14}$  e resultaram numa conversão de 100% com 3,5% de seletividade a acroleína e 46,2% de seletividade ao ácido acrílico. Os autores obtiveram melhor resultado com a adição de ácido fosfórico ao catalisador por impregnação úmida. Após testes catalíticos foram obtidos 100%, 0,5% e 59,2% de conversão, seletividade à acroleína e a ácido acrílico, respectivamente para a mesma temperatura de 285°C e W/F de  $1,0 \times 10^{-2}$  g min mL<sup>-1</sup>.

Li e Zhang (2016) demonstraram que catalisadores de vanádio e cério em heteropoliácidos do tipo *Keggin* (HPCs) são catalisadores bifuncionais com bons resultados na desidratação oxidativa do glicerol em fase gasosa. Ácido acrílico foi produzido com aproximadamente 60% de seletividade sobre o catalisador de  $Cs(VO)_{0,2}(PMo)_{0,25}(PW)_{0,75}$  e apresentou também boa resistência a deposição de coque na temperatura de reação de 340°C.

Paula et al. (2016) conseguiram atingir o maior índice de seletividade ao ácido acrílico da literatura com 85,4%. Eles utilizaram o catalisador de vanadosilicato com estrutura semelhante aos materiais microporosos de ETS-10 e AM-6 e utilizando 100% de oxigênio na reação. A justificativa dada pelos autores para o bom desempenho deste catalisador se deve a mudanças no estado de oxidação do vanádio ( $V^{5+}/V^{4+}$ ) durante a reação catalítica por meio do mecanismo de *Mars-van Krevelen*. O acentuado declínio da atividade do catalisador numa atmosfera rica em  $N_2$  foi indicativo da importância de  $O_2$  para a conversão seletiva de glicerol, uma vez que o  $O_2$  atuou para restaurar as vacâncias de oxigênio dos vanadossilicatos durante o ciclo catalítico e na prevenção de formação de coque.

O catalisador de vanadossilicato em teste catalítico com atmosfera de 20% de O<sub>2</sub> atingiu apenas 18% de seletividade ao ácido acrílico, valor abaixo de muitas publicações. Dessa forma a composição do oxigênio no teste catalítico parece ser um fator determinante para melhorar o desempenho dos catalisadores.

Silva et al. (2017) estudaram o efeito da topologia de zeólitos na dispersão e redutibilidade de vanádio aplicado na reação de desidratação oxidativa do glicerol. Os catalisadores V/H-MCM-22 e V/H-ZSM-11 são mais propensos a desativação por coqueamento, enquanto os catalisadores V/H-ZSM-5 e V/H-mordenite são mais estáveis. A seletividade ao ácido acrílico é baixa nas primeiras horas, mas aumenta com o decorrer da reação, indicando que a acroleína deve ser readsorvida nos sítios óxidos do vanádio na etapa de oxidação. Os catalisadores que apresentaram melhor desempenho foram o V/H-ZSM-5, V/H-MCM-22 e V/H-β com conversão de 99%, 95% e 93% e rendimento ao ácido acrílico na 10<sup>o</sup> hora de reação de 12%, 16% e 17,7%, respectivamente.

Como demonstrado na Tabela 2, o ZSM-5 foi muito investigado como catalisador ácido na desidratação oxidativa do glicerol e desempenha bons resultados como catalisador ácido (WITSUTHAMMAKUL E SOOKNOI, 2012; POSSATO et al., 2015; YUN et al., 2015; THANASILP et al., 2015). No entanto, na desidratação oxidativa de glicerol não foi relatado o uso dos metais estanho e antimônio, dessa forma será objeto de estudo deste trabalho o uso de catalisador de estanho e antimônio suportados em H-ZSM-5 para obtenção de ácido acrílico a partir do glicerol.

### 3.3 ZEÓLITOS

Na natureza são encontrados materiais porosos em abundância, normalmente formados pela cristalização dos compostos anidros do magma em regiões de média



e grande profundidade. Os componentes voláteis, principalmente água (na forma de soluções salinas ou alcalinas), se acumulam em zonas de cristalização e estabilizam os canais formados, resultando em materiais porosos (MASCARENHAS, 2001).

A estilbita, primeira espécie de zeólito, foi um aluminossilicato cristalino descoberto em 1756 por Cronstedt. Uma característica observada nesse material era a liberação de vapor d'água quando aquecido, motivo este que deu origem a denominação zeólito, das palavras gregas *zeo*, ferver e *lithos*, pedra. Após um século, em 1858, foi descoberta por Eichhorn a capacidade de remoção de cátions por soluções aquosas, conhecida por troca iônica, que daria propriedades catalíticas e melhoraria a capacidade de adsorção dos zeólitos, dando início a possibilidade de aplicação desses materiais na catálise (VAN DER GAAG, 1987).

O número e a capacidade dos zeólitos naturais passaram a ser limitados e a possibilidade de sintetizar diferentes zeólitos incentivou o desenvolvimento de pesquisa nessa área. Especialmente os catalisadores ácidos, obtidos após troca dos cátions por amônia,  $H^+$  ou íons metálicos. Em 1950 a *Union Carbide Corporation* criou os zeólitos tipo A e Y, dando início à utilização industrial de zeólitos sintéticos. O zeólito Y foi o primeiro catalisador zeolítico utilizado na indústria para reação de isomerização (VAN DER GAAG, 1987).

Uma das características dos zeólitos é a seletividade de forma ou geometria, muito importante nos processos industriais para formação de produtos de interesse sem que haja reações indesejadas (SALBEGO, 2014). Os zeólitos atuam através da adsorção de cada molécula de substrato na posição apropriada para romper a ligação química que formará o produto de interesse (GONÇALVES, 2006). O esquema das possibilidades de atuações de um zeólito está representado na Figura 6.

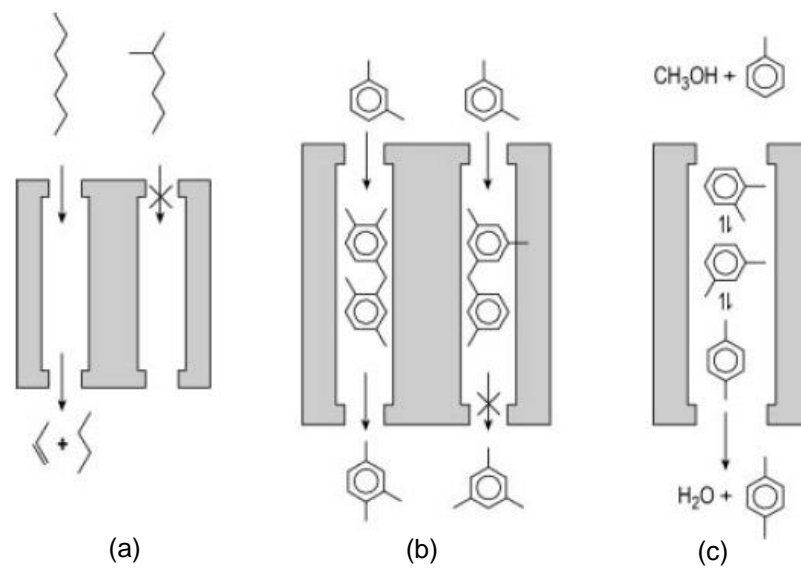


Figura 6 - Tipos de seletividade de um zeólito. (a) seletividade de reagente; (b) seletividade de estado de transição e (c) seletividade de produto (DEUTSCHMANN, 2009).

Os zeólitos têm estrutura constituída por unidades tetraédricas ( $TO_4$ ) de alumínio e silício ligados entre si por átomos de oxigênio, sendo T representado por Al ou Si (VAN DER GAAG, 1987; LUNA e SCHUCHARDT, 2001). Os tetraedros  $TO_4$  se encadeiam tridimensionalmente gerando as unidades secundárias de construção (USC), mostradas na Figura 7. A rede de aluminossilicatos formada dá origem a uma estrutura porosa bem definida, composta de canais e/ou cavidades que podem ser ocupados, após o processo de desidratação do zeólito, por espécies moleculares cuja forma e tamanho sejam compatíveis com o tamanho das cavidades e poros (MASCARENHAS, 2001; SANTOS, 2011).

As unidades secundárias de construção, quando agrupadas em poliedros formam cavidades de dimensões moleculares, possibilitando a passagem de materiais entre o meio externo e o espaço intracristalino do zeólito (RAMOS, 2012). As aberturas dos poros são limitadas por átomos de oxigênio dos tetraedros conectados e o tamanho limite da abertura do canal principal é regido pelo tamanho do anel (BARROS, 2007).

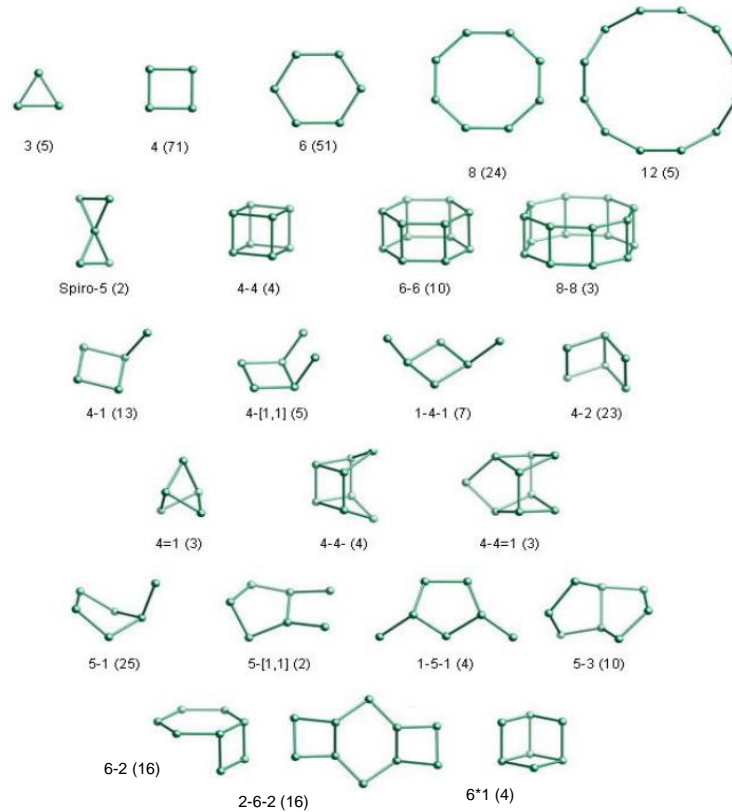
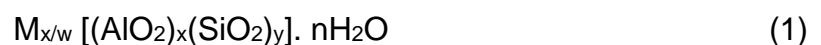


Figura 7 - Unidades secundárias de construção, USC (IZA).

O silício tetraédrico gera uma unidade eletronicamente neutra, entretanto a substituição isomórfica de  $\text{Si}^{4+}$  por átomos de  $\text{Al}^{3+}$  resulta em um desbalanceamento de carga que deve ser compensada por cátions de compensação para reestabelecer a eletroneutralidade (VAN DER GAAG, 1987; GONÇALVES, 2006). A mobilidade desses cátions de compensação é o que dá aos zeólitos propriedades catalíticas e capacidade de troca iônica. Normalmente, nos zeólitos naturais, os cátions de compensação são  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , etc. Em zeólitos sintéticos, existe a possibilidade de utilização de cátions orgânicos, como o íon alquilamônio (CARRIÇO, 2012; SANTOS, 2011).

Em geral, os zeólitos podem ser representados pela equação 1 (MASCARENHAS, 2001).



Sendo  $x$  e  $y$  o número total de tetraedros por célula unitária,  $w$  a valência do cátion de compensação,  $n$  o número de moléculas de água ocluída ou adsorvida nos poros e  $M$  é a representação do cátion de compensação.

A substituição dos íons de Si por Al gera uma relação chamada SAR (*silica/alumina ratio*), na qual é possível mensurar uma das propriedades mais importantes na catálise que é a acidez do material. Caso os cátions de compensação sejam submetidos a troca iônica de cátions  $H^+$ , o zeólito apresentará propriedades ácidas de Brønsted e quando o zeólito é submetido ao processo de desidratação são gerados sítios de alumínio tricoordenados, que dão ao zeólito propriedades ácidas de Lewis (CARRIÇO, 2012; SANTOS, 2011). O termo SAR nada mais é do que a razão molar  $SiO_2/Al_2O_3$  e dessa forma a quantidade de sítios ácidos nos zeólitos tem relação com a quantidade de alumínio presente na estrutura, ou seja quanto menor a relação SAR, mais alumínio estará presente na estrutura e maior será a quantidade de cátions de compensação. O esquema de substituição do íon Si por Al e a formação de sítios ácidos são mostrados na Figura 8.

Segundo Barros (2007), a maioria das reações de hidrocarbonetos e de sínteses de compostos funcionais, utilizando zeólitos como catalisadores, têm sua atividade catalítica associada essencialmente aos sítios de Brønsted.

A acidez de Brønsted surge dos grupos hidroxila em ponte ( $-Si(OH)Al-$ ), no qual o átomo de hidrogênio se encontra ligado a um átomo de oxigênio conectado, simultaneamente, aos tetraedros  $TO_4$  (BARROS, 2007). A força ácida do centro protônico advém da proximidade do grupo silanol com um centro de Lewis (VAN SANTEN, 1995), porém existem fatores que podem afetar a acidez desses sítios, tais como ângulo de ligação Si-O-Al, presença ou não de átomos de Al nos sítios T

vizinhos ao Si, defeitos de estrutura e Al fora de rede localizados nas proximidades dos sítios de Brönsted (GONZÁLES,1998).

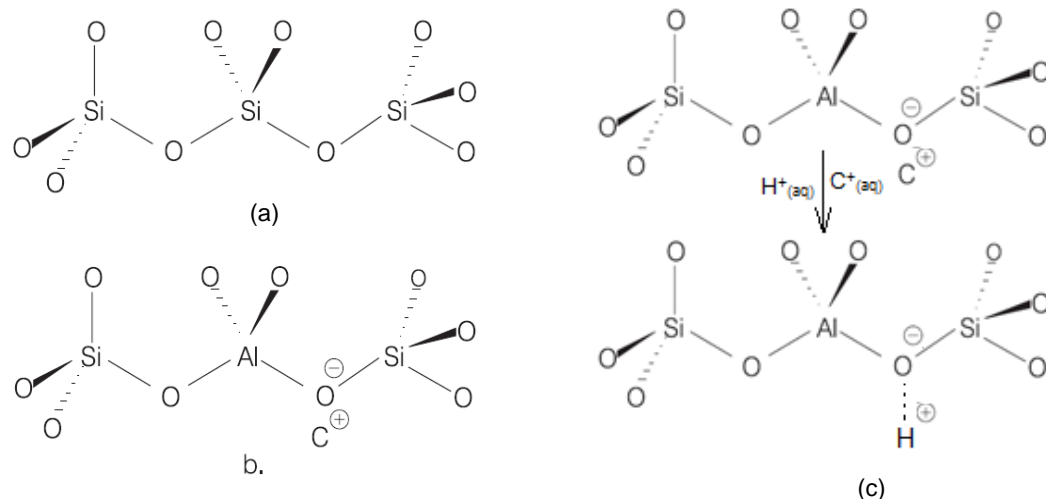


Figura 8 - Estrutura tetraédrica do silicato (a); Introdução de íon  $Al^{3+}$  na rede tetraédrica de silício (b); Substituição do cátion  $C^+$  por próton  $H^+$ , gerando sítios ácidos de Brönsted (c) (Adaptado de MASCARENHAS, 2001).

A acessibilidade é fator fundamental para atividade dos zeólitos. Os sítios ácidos se localizam, principalmente dentro dos poros do cristal e podem ocorrer tanto em cavidades grandes quanto pequenas. No caso do ZSM-5, os sítios estão localizados nas intersecções dos canais e a acessibilidade dependerá do tipo de molécula reagente (BARROS, 2007).

As características peculiares dos zeólitos são atrativos significantes para utilização em um amplo campo industrial. A seletividade de forma, capacidade de distinção de moléculas pela dimensão e geometria (peneiras moleculares), propriedades ácidas, tamanho de poros definidos, resistência térmica e hidrotérmica e alta capacidade adsortiva são exemplos das propriedades que os fizeram ser utilizados como adsorventes, catalisadores de refino de petróleo, processos de reforma, petroquímica, síntese orgânica e química, etc. (MASCARENHAS, 2004; SANTOS, 2011).

A utilização de zeólitos como catalisadores ácidos sólidos é uma tecnologia promissora, principalmente pela vantagem ambiental e de segurança em relação a utilização de catalisadores ácidos homogêneos, como o ácido sulfúrico, por exemplo (LUNA e SCHUCHARDT, 2001). O uso de zeólitos no craqueamento do petróleo é uma das mais importantes aplicações práticas desse material. A reação que converte metanol em hidrocarbonetos que compõem a gasolina foi muito utilizado a partir de 1972 (VAN DER GAAG, 1987). Alguns dos processos industriais que utilizam zeólitos são: hidrocraqueamento, isomerização de xileno, alquilação de benzeno, etc (LUNA e SCHUCHARDT, 2001).

Muitos estudos foram realizados com a utilização do zeólito ZSM-5, como por exemplo as aplicações citadas por Salbego (2014): eterificação do glicerol com t-butanol (GONZÁLEZ, CESTEROS e SALAGRE, 2013), separação de para-xileno de misturas na fase líquida contendo isômeros aromáticos (RASOULI et al., 2012), utilizada como adsorvente na recuperação de 1-butanol de soluções aquosas (SARAVANAN et al., 2010), no aumento do rendimento de produtos na pirólise de polímeros (ARTETXE et al., 2013), etc. Como catalisador o ZSM-5 foi utilizado para metilação de tolueno para produção de xilenos (JAHN, 1987), craqueamento catalítico de n-dodecano (BAO et al., 2011) e na conversão de glicerol para olefinas leves (ZAKARIA, LINNEKOSKI e AMIN, 2012). Na indústria química, utilizado como componente no processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) e na desidratação de álcoois para produção de olefinas, como no processo MTO - *Methanol to Olefins* e ETO - *Ethanol to Olefins* (LACARRIERE et al., 2011; COLPO, 2013).

### 3.3.1 O zeólito ZSM-5

A estrutura do ZSM-5 é baseada em tetraedros ligados entre si formando anéis de 5 membros, que por sua vez são encadeados em grupos de 8 anéis que se combinam gerando camadas com inversão do centro de simetria entre todas as camadas vizinhas (Figura 9). Essa combinação resulta numa estrutura tridimensional de simetria ortorrômbica. Um sistema poroso é formado e constituído de canais retilíneos e sinuosos que se cruzam dando origem a cavidades de 9 Å no interior do ZSM-5. No cruzamento desses canais estão, preferencialmente, os átomos de alumínio e, conseqüentemente, os átomos de compensação (MASCARENHAS, 2001; SANTOS, 2011).

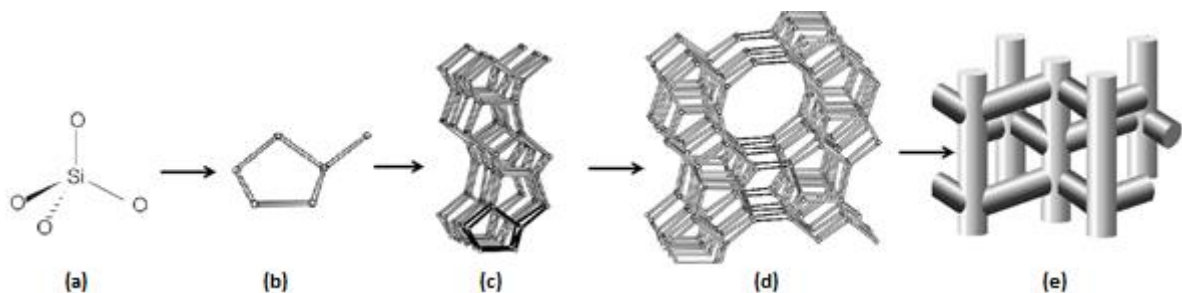


Figura 9 - Etapas da construção do zeólito ZSM-5 (a) tetraedro  $TO_4$ ; (b) Unidade de Construção Secundária tipo 5-1; (c) USCs ligados em cadeia; (d) lâmina de formação do zeólito ZSM-5 e (e) sistema tridimensional em canais do zeólito ZSM-5. Fonte: Adaptado de SANTOS (2011).

### 3.4 ESTANHO E ANTIMÔNIO COMO CATALISADORES REDOX

Existem muitos estudos na literatura para aplicação catalítica dos óxidos mistos, principalmente na oxidação de hidrocarbonetos. Estes catalisadores foram bastante estudados nas últimas décadas, porém a frequência de publicações sobre esse material diminuiu significativamente nos últimos.

Alguns dos trabalhos publicados são: óxido de estanho(IV) investigado como catalisador para reação de oxidação do monóxido de carbono (FULLER e WARWICK, 1973), óxidos mistos de estanho e antimônio aplicados na oxidação de 1-buteno (SALA e TRIFIRÓ, 1974), catalisadores de estanho e antimônio usados na oxidação de propeno em presença de amônia (BARANNIK e VENYAMINOV, 1976), amoxidação de propeno e isobuteno a piridinas sobre catalisadores óxidos de estanho, antimônio e telúrio (HALÁSZ et al., 1987), catalisadores de óxidos mistos de Sn/V/Sb usados na amoxidação do propeno a acroleína (ALBONETTI et al., 1998), assim como catalisadores de estanho para oxidação seletiva do metano a formaldeído (ZHANG et al., 2006).

Trimm e Gabbay (1970) estudaram a cinética e o mecanismo da reação envolvendo a oxidação de isômeros de buteno sobre catalisador óxido de estanho e antimônio. Eles observaram que o  $\text{SnO}_2$  é um catalisador ativo, porém pouco seletivo e que a reação de oxidação ocorre, primeiramente, sobre os íons  $\text{Sn}^{4+}$  e que os íons de antimônio estão envolvidos na remoção dos hidrogênios envolvidos na reação.

McAteer (1979) propõe o mecanismo da reação de oxidação de buteno sobre catalisador óxido de Sn-Sb. Os centros ativos têm função acida e base e consiste dos íons dos óxidos na superfície em diferentes densidades eletrônicas.

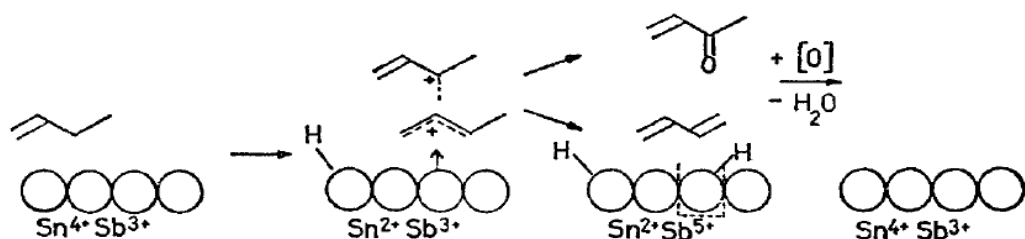


Figura 10 - Mecanismo da oxidação de olefinas sobre óxidos de estanho-antimônio.

(McATEER, 1979)



O aumento na atividade catalítica de catalisadores contendo baixa concentração de antimônio e a distribuição de espécies Sb na superfície, demonstra que existem centros ativos contendo  $\text{Sn}^{4+}$  e  $\text{Sb}^{3+}$  em associação como em um sítio ácido-base. A análise cinética dos resultados mostra que a energia de ativação da reação de oxidação é reduzida ao incorporar o antimônio ao óxido de estanho (McATEER, 1979).

Figueras et al. (1982) estudaram a oxidação de o-xileno sobre catalisador óxido de estanho e antimônio. Foram estudados catalisadores sintetizados em diferentes composições de Sn e Sb e calcinados em diferentes temperaturas. Eles concluíram que a seletividade aos produtos da oxidação aumentou com o maior teor de antimônio no catalisador. A geração de  $\text{CO}_2$ , apresentou valor alto quando usado com óxido de estanho puro e foi reduzida ao ser adicionado antimônio. O aumento da concentração de Sb nos catalisadores resultou no aumento da área superficial e aumento da seletividade aos produtos da oxidação, indicando que a oxidação ocorre nos sítios ativos envolvendo ions de antimônio.

Volta et al. (1985) concluíram que íons de Sb são facilmente dissolvidos em  $\text{SnO}_2$ . Para catalisadores que continham 5 a 6% de Sb, apenas íons  $\text{Sb}^{5+}$  foram dissolvidos, resultando em alta condutividade elétrica dos materiais. Para maiores concentrações, apenas íons  $\text{Sb}^{3+}$  eram dissolvidos. O  $\text{SnO}_2$  pode ser considerado com um suporte para as espécies ativas de  $\text{Sb}^{5+}$  -  $\text{Sb}^{3+}$ .

Ono et al. (1990) estudaram o mecanismo de oxidação do propeno a acroleína utilizando mistura de óxido de estanho e antimônio como catalisador. Foram estudados os óxidos como  $\text{Sb}_6\text{O}_{13}$ ,  $\text{SnO}_2$  e uma mistura dos óxidos (Sb-Sn). A cinética da reação é drasticamente alterada com a adição de espécies de óxidos de estanho. De acordo com os estudos a etapa limitante da reação sobre os catalisadores óxidos

de Sn-Sb é a de remoção do hidrogênio do  $-CH_3$ . A atividade do catalisador é promovida com a presença de íons de Sn.

Weng e Delmon (1992) realizam um estudo do efeito de diferentes fases nos catalisadores aplicados na oxidação do isobuteno a metacroleína sobre catalisador composto de uma mistura equimolar de óxidos de estanho(IV) e antimônio(IV) resultaram em conversão de 5% e seletividade de 25% na temperatura de 400°C.

Caldararu et al. (1996, 2001) estudaram a oxidação de propeno a acroleína sobre catalisadores de estanho e antimônio. Os materiais foram sintetizados a partir da mistura física dos óxidos de estanho(IV) e óxido de antimônio(III) em proporções contendo de 5 a 15% de antimônio e calcinados em ar sob taxa de aquecimento de  $2^\circ\text{C min}^{-1}$  até 1000°C. Dos resultados obtidos na oxidação do propeno a acroleína a 400°C o catalisador contendo 10% de antimônio apresentou seletividade de 73% a acroleína, apesar da baixa conversão (8,7%).

Stelzer et al. (2005) estudaram a desidrogenação oxidativa de propano sobre catalisadores de óxido de antimônio/Vanádio suportados em  $\text{TiO}_2$ . Foram obtidos resultados de 11% de seletividade a propeno e conversão de 25%.

### 3.5 ZSM-5 MODIFICADO COM ESTANHO E ANTIMÔNIO

O zeólito ZSM-5 tem aplicação na sua forma protônica (ácida) ou modificado com íons de metais, que podem ser introduzidos por diferentes métodos de preparação (SANTOS, 2011).

Sn-MFI foram preparados por vários autores, como exemplo Fejes et al. (1996) e Mal et al. (1997) que realizou a síntese hidrotérmica desse material por diferentes métodos. Sun et al. (2009) sintetizaram membrana de Sn-ZSM-5 para separação de

misturas de ácido acético e água por vaporização parcial e foi observado o melhoramento na separação da mistura em comparação com a membrana de ZSM-5. Eles concluíram que a incorporação de átomos de Sn na estrutura MFI aumentou a hidrofobicidade da membrana de MFI, resultando em um aumento na seletividade a ácido acético.

O H-ZSM-5 já era conhecido como catalisador ativo em reações de aromatização de olefinas leves e alcanos, Zăvoianu et al. (2003) compararam o comportamento de ZSM-5 modificada com Ga e Sb na reação de aromatização de hidrocarbonetos C<sub>4</sub>. O zeólito modificado com antimônio resultou em maior conversão de parafinas leves e olefinas em aromáticos, porém houve redução na atividade de craqueamento, provavelmente resultante do bloqueio de sítios ácidos de Brønsted por grupos de antimônio.

Zheng et al. (2003) estudaram a modificação de zeólito HZSM-5 com óxido de antimônio pelo método de mistura física para melhoramento difusional nas reações de desproporcionamento de tolueno, metilação de tolueno e isomerização de xileno. Eles concluíram que o óxido de antimônio pode ser disperso dentro ou fora dos poros do ZSM-5 sintetizado por mistura física, seguindo o esquema mostrado na Figura 11.

Dessa forma, uma fração do óxido pode estar depositado na superfície externa dos cristais de zeólito, enquanto uma pequena quantidade do óxido penetra no interior dos poros e reagem com os grupos hidroxila em ponte. A adição de óxido de antimônio ao zeólito resultou em maior seletividade na reação de desproporcionamento de tolueno, mas também levaram a menor atividade devido à menor concentração de sítios ácidos de Brønsted e à geração de limitações de transferência de massa nos zeólitos modificados com Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ZHENG et al., 2003).

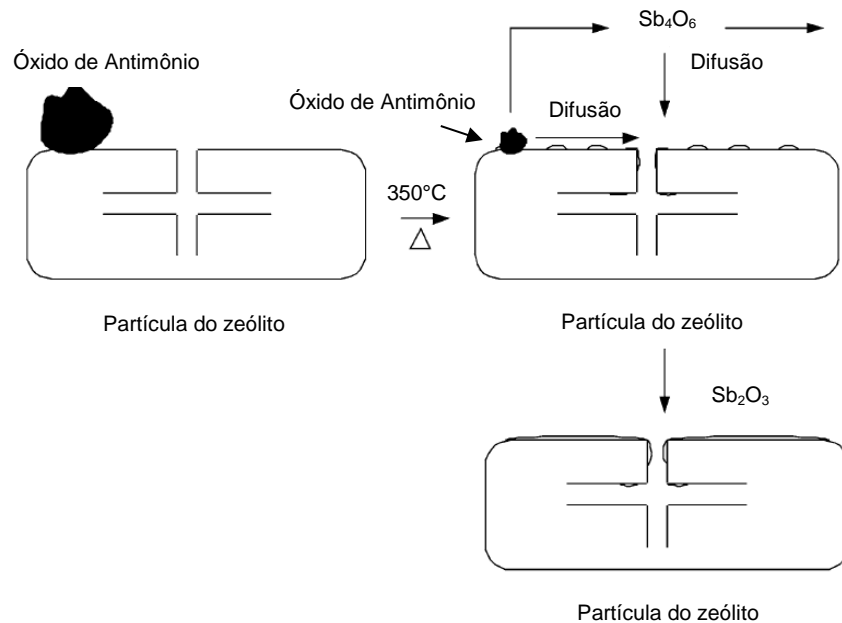


Figura 11 - Modelo de dispersão do  $Sb_2O_3$  no poro e na superfície externa do zeólito (ZHENG et al., 2003).

Li et al. (2005) estudaram o comportamento do óxido de antimônio dentro do HZSM-5 para aprofundar o estudo realizado por Zheng et al. (2003). O resultado da síntese do Sb/ZSM-5 pelo método de mistura física do  $Sb_2O_3$  com o HZSM-5 sob atmosfera de  $N_2$  demonstrou que parte dos óxidos migram para os canais do ZSM-5 e que a outra parte do óxido de antimônio está na superfície externa do zeólito. Eles constataram que os sítios ácidos de Brønsted decrescem e os sítios ácidos de Lewis aumentam levemente.

Até o momento não há, na literatura, relatos de utilização de catalisadores bifuncionais de óxidos mistos de estanho e antimônio aplicados a desidratação oxidativa do glicerol para obtenção de acroleína e ácido acrílico, sendo portanto uma alternativa a ser estudada nesta dissertação. Neste trabalho, serão sintetizados pelos métodos de impregnação úmida e/ou mistura física de catalisadores formados por zeólito ZSM-5 e óxidos mistos de estanho e/ou antimônio para posterior avaliação catalítica da desidratação oxidativa do glicerol a acroleína e ácido acrílico.

## 4 PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 SÍNTESE DO ZEÓLITO ZSM-5

O zeólito ZSM-5 (razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  30) foi sintetizado baseado no método adotado por RAMOS (2012). Em um béquer de plástico foram adicionados 100 mL de água deionizada e aproximadamente 1 g de NaOH (Synth) sob agitação mecânica até completa dissolução. Uma massa de 1,2 g de  $\text{NaAlO}_2$  (Sigma-Aldrich) foi utilizado como fonte de alumínio e introduzido ao sistema mantido sob agitação constante até dissolução do sólido para então adicionar 9,3 mL do direcionador orgânico hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH da Sigma-Aldrich) em solução aquosa de 20%. Na última etapa de misturas, aproximadamente 11,1 g de sílica Aerosil 200 (Sigma-Aldrich) foi cuidadosamente adicionado em pequenas quantidades para melhor homogeneização. O sistema foi mantido sob agitação por 30 min na temperatura ambiente para envelhecimento do gel formado e então transferido para um recipiente de teflon para tratamento hidrotérmico em autoclave por 11 dias a  $150^\circ\text{C}$ .

O material foi retirado da autoclave, filtrado a vácuo, lavado com água deionizada até atingir pH igual a 8 e seco a  $100^\circ\text{C}$  por 24 h e então pulverizado a 100 mesh para proceder com a etapa de calcinação. O aquecimento partiu da temperatura ambiente até  $550^\circ\text{C}$  a uma taxa de  $1^\circ\text{C min}^{-1}$ , sob fluxo de nitrogênio de  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Ao atingir  $550^\circ\text{C}$  o gás foi substituído por ar sintético ( $50 \text{ mL min}^{-1}$ ) e mantido à essa temperatura por 3 h. O material foi mantido sob fluxo de ar sintético até atingir a temperatura ambiente.

Antes de proceder com a incorporação dos íons estanho e antimônio à estrutura é necessário transformar o ZSM-5 sintetizado da forma sódica para forma ácida através da troca iônica com uma solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (Merck). Uma

suspensão do zeólito em água misturado ao nitrato de amônio foi mantido sob agitação constante por 16 horas. Após o período, o material foi filtrado a vácuo, seco a 100°C e calcinado a 550°C sob vazão de nitrogênio de 50 mL min<sup>-1</sup>, mantido a esta temperatura o gás foi trocado para ar sintético na mesma vazão por 3 horas.

#### 4.1.1 Síntese dos catalisadores zeolíticos contendo estanho e antimônio

A fórmula empírica  $\text{Na}_x[\text{Al}_x\text{Si}_{96-x}\text{O}_{192}]n\text{H}_2\text{O}$  pode ser utilizada para representar a célula unitária do zeólito ZSM-5, sendo  $\text{Na}^+$  um cátion alcalino, usado para balancear a carga da estrutura quando o íon Al de valência 3+ substitui o Si que possui valência 4+; n representa a quantidade de água que pode estar adsorvida nos poros e x, número de átomos de Al por célula unitária, é uma variável dependente da razão Si/Al (SANTOS, 2011).

Quando realizada a troca iônica para forma ácida todos os íons sódio da estrutura foram substituídos por íons  $\text{H}^+$ , logo a estrutura resultante pode ser representada na forma  $\text{H}_x[\text{Al}_x\text{Si}_{96-x}\text{O}_{192}]n\text{H}_2\text{O}$ . Tomando como base o ZSM-5 de razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 22$  (teor experimental), a fórmula que o representa pode ser descrita como  $\text{H}_8[\text{Al}_8\text{Si}_{88}\text{O}_{192}]n\text{H}_2\text{O}$ . Uma das mais importantes funções do zeólito na desidratação oxidativa é sua característica ácida que atua na etapa de desidratação do glicerol a acroleína, portanto é necessário preservar no mínimo 25% dos sítios ácidos de Brønsted e variar as concentrações molares dos íons estanho ( $\text{Sn}^{2+}$ ) e/ou antimônio ( $\text{SbO}^+$ ) nos sítios restantes para avaliar sua influência na reação. O íon estanho tem carga 2+ e, portanto, ele ocupa o dobro da valência do antimônio de carga 1+. A ocupação simultânea dos íons  $\text{Sn}^{2+}$  e  $\text{SbO}^+$  nos sítios ácidos pode ser representada pela fórmula  $\text{H}_x\text{Sn}_w(\text{SbO})_y[\text{Al}_8\text{Si}_{88}\text{O}_{192}]n\text{H}_2\text{O}$ , na qual corresponde a 25%

do total de sítios ácidos. Os teores nominais das amostras estão representados na Tabela 3.

Tabela 3 - Composição mássica para H-ZSM-5 de razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 22$  e métodos de síntese utilizados para cada catalisador.

Amostra	Teores nominais (%)		Razão molar Sn:Sb	Método de síntese		Reagentes de partida
	Sn	Sb		Sn	Sb	
<b>Sn/IU</b>	3,96	-	-	Impregnação úmida	-	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ H-ZSM-5
<b>Sb/MF</b>	-	4,04	-	-	Mistura Física	$\text{Sb}_2\text{O}_3$ H-ZSM-5
<b>SnSb/IU:MF</b>	3,79	3,89	1:1	Impregnação úmida	Mistura Física	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Sb}_2\text{O}_3$ H-ZSM-5
<b>SbSn/MF:IU</b>	3,79	3,89	1:1	Impregnação úmida	Mistura Física	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Sb}_2\text{O}_3$ H-ZSM-5
<b>SnSb/MF</b>	3,79	3,89	1:1	Mistura Física	Mistura Física	$\text{SnO}_2$ $\text{Sb}_2\text{O}_3$ H-ZSM-5
<b>SnSb/IU</b>	3,79	3,89	1:1	Impregnação Úmida	Impregnação úmida	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Sb}_2\text{O}_3$ H-ZSM-5
<b><math>\text{SnO}_2:\text{Sb}_2\text{O}_3</math></b>	26,8	27,5	1:1	Mistura Física	Mistura Física	$\text{SnO}_2$ $\text{Sb}_2\text{O}_3$

Os catalisadores foram sintetizados seguindo os métodos de impregnação úmida e mistura física em determinada ordem de preparo, a fim de avaliar a influência do método de síntese nas propriedades dos materiais e no desempenho catalítico na reação de desidratação oxidativa do glicerol. Os métodos são descritos a seguir:

- **Síntese por Impregnação úmida**

Uma massa de 1,5 g do zeólito foi adicionado em um balão contendo 150 mL de uma solução contendo os íons que se deseja impregnar, seguindo a concentração

do metal mostrada na Tabela 3. O solvente foi removido em um evaporador rotativo a 60°C, 125 rpm, sob pressão reduzida. A solução de íons  $\text{Sn}^{2+}$  foi preparada a partir do precursor  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Merck, PA) e o  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (Merck), previamente dissolvido em ácido clorídrico, foi utilizado para impregnação do antimônio em H-ZSM-5 (ZAVOIANU et al., 2003).

As amostras foram calcinadas em um reator de quartzo sob fluxo de 50 mL  $\text{min}^{-1}$  de ar sintético, variando o aquecimento a uma taxa de 1 °C  $\text{min}^{-1}$  até 550°C, na qual permaneceu por 3 horas.

- **Síntese por mistura física**

O método de mistura física consiste em adicionar em uma porcelana os reagentes de partida e macerá-los até que se tornem homogêneos. Após o procedimento a mistura foi aquecida a 500°C com taxa de aquecimento de 1°C  $\text{min}^{-1}$ , sob fluxo de nitrogênio 50 mL  $\text{min}^{-1}$  e mantido a essa temperatura por 3 horas. Para incorporação do íon estanho pelo método de mistura física foi utilizado o  $\text{SnO}_2$  recém calcinado a partir do  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  em atmosfera de oxigênio por 3h a 500°C. O trióxido de antimônio ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) foi utilizado como precursor de antimônio.



## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

### 4.2.1 Termogravimetria e Termogravimetria Derivativa (TG/DTG)

As amostras foram analisadas em um aparelho Shimadzu DTG - 60H, com variação de temperatura de 25 a 1000°C e taxa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>. Foi utilizado atmosfera de oxigênio com fluxo de 50 mL min<sup>-1</sup>.

### 4.2.2 Difractometria de raios-X (DRX)

As amostras foram caracterizadas em um difratômetro Shimadzu modelo XRD6000, usando radiação CuK $\alpha$  com tensão de 40 kV, corrente de 30 mA e monocromador de grafite, numa faixa de 5 a 80 ( $2\theta$ ). A amostra foi colocada sobre uma lâmina de vidro escavada e em seguida exposta a radiação que foi movimentada a uma velocidade de 2 graus min<sup>-1</sup>. Utilizaram-se as fendas de 0,5° para divergência, 0,5° para espalhamento e 0,15 mm para recepção.

### 4.2.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier foram realizadas em um aparelho Shimadzu IRAffinity-1. As amostras foram dispersas em brometo de potássio (KBr) e prensadas na forma de pastilhas contendo 0,1% da amostra. Os espectros foram coletados com resolução 4 cm<sup>-1</sup> na região de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>.

#### **4.2.4 Análise Elementar por Espectrometria de Raios-X por Dispersão de Energia (EDX)**

As análises foram realizadas no equipamento da Shimadzu modelo EDX720 que opera a vácuo, 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. Foi utilizado para quantificação dos materiais padrões externos para curva analítica. Os padrões das curvas analíticas foram compostos de alumina (Synth), sílica Gel 60 (Sigma-Aldrich) e óxidos de estanho (IV) e antimônio (III) em variadas proporções. Os padrões analíticos e os resultados das curvas analíticas de calibração são mostrados no Apêndice A.

#### **4.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Mapeamento por EDS**

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para analisar a morfologia das partículas e cristalitos dos materiais e acoplado ao MEV a espectrometria de raios-X por energia dispersiva (EDS) permite a realização de análise química do material. As amostras foram depositadas em um suporte de aço inox, sobre uma fita de carbono, e em seguida metalizadas com vapor de ouro por aproximadamente 10 minutos sob vácuo em um metalizador Shimadzu IC 50, operando com corrente de 4 mA e tensão de 1 kV. As micrografias foram coletadas em diferentes magnificações, usando um microscópio eletrônico de varredura Hitachi S-3400N e aparelho de microanálise de raios-X com energia dispersiva (EDS) modelo X-Max Oxford Instruments.

#### **4.2.6 Análise Textural por Fisissorção de Nitrogênio**

As amostras foram pré-tratadas à 350°C por 3 horas sob vácuo (2  $\mu\text{mHg}$ ) com objetivo de remover qualquer espécie fisissorvida na superfície da amostra antes de proceder a adsorção de  $\text{N}_2$  na temperatura de -196°C. As isotermas de adsorção de nitrogênio foram medidas em um equipamento micromeritics ASAP 2020. As isotermas foram tratadas matematicamente pelos métodos BET, BJH, t-plot e DFT para determinar as propriedades texturais.

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

As amostras analisadas por TPD-NH<sub>3</sub> foram submetidas a pré-tratamento a 300°C por 1 hora sob fluxo de 25 mL min<sup>-1</sup> de hélio e resfriada até a temperatura ambiente para remoção de espécies fisissorvidas na superfície das amostras. Em seguida 25 mL min<sup>-1</sup> de uma mistura com 9,9% de amônia em hélio passaram através da amostra na temperatura ambiente por 1 hora. O sistema foi purgado com fluxo de 25 mL min<sup>-1</sup> de hélio por 1 hora sem aquecimento, e para eliminar moléculas de amônia fisissorvidas, as amostras foram aquecidas a 150°C por 1 hora e mantido o fluxo de hélio até resfriar a temperatura ambiente. Após está etapa o sistema foi aquecido da temperatura ambiente até 1000°C numa taxa de 10°C min<sup>-1</sup> sob vazão de hélio a 25 mL min<sup>-1</sup> e a quantidade de amônia dessorvida foi monitorada por um detector de condutividade térmica em equipamento Micromeritics Chemsorb 2720.

#### 4.2.8 Espectroscopia por Reflectância Difusa na Região do Ultravioleta/Visível (DRS UV/Vis)

Esta técnica consiste na investigação da natureza dos sítios metálicos formados no interior do sistema poroso do zeólito. Os espectros foram coletados em medida de absorvância em um espectrômetro Thermo-Fischer Scientific Evolution 600 de duplo feixe, contendo lâmpadas de Deutério e Tungstênio. O intervalo de comprimento de 190 a 900 nm, com intervalo de 1 nm, largura da banda 2 nm e realizado análise em dois ciclos. Foi utilizado BaSO<sub>4</sub> como referência.

O valor da energia de *band gap* ( $E_g$ ) foi calculado a partir da equação 2.

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda} \quad (\text{Equação 2})$$

Em que:

$E_g$  = energia de *band gap* (eV);

$\lambda$  = comprimento de onda da luz (determinado pelo método da 1<sup>o</sup> derivada);

$h$  = constante de Planck;

$c$  = velocidade da luz.

#### 4.2.9 Redução Termoprogramada (TPR)

Os experimentos foram conduzidos em equipamento Micromeritics Chemsorb 2720, Pulse Chemisorption System, equipado com um detector de condutividade térmica (DCT), reator de quartzo e sistema de alimentação de gases. O consumo de hidrogênio foi monitorado pelo sinal gerado no TCD, utilizando o software ChemisoftTPx.

O procedimento consiste de um pré-tratamento oxidativo inicial da amostra (cerca de 10 mg) a 350°C sob vazão de ar sintético (28 mL min<sup>-1</sup>) por 1 hora com uma taxa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>. Em seguida, a amostra foi resfriada até temperatura ambiente para início da análise. A redução termoprogramada (TPR) foi conduzida com aquecimento até 1000°C com taxa de 10°C min<sup>-1</sup>, sob vazão de 25 mL min<sup>-1</sup> de mistura redutora com composição de 10% de H<sub>2</sub> em Argônio ou Hélio.

### 4.3 AVALIAÇÃO CATALÍTICA

A reação de desidratação oxidativa do glicerol a ácido acrílico foi conduzida em um microrreator vertical de fluxo contínuo em vidro borossilicato, com placa de vidro sinterizado, operando em 320°C, sob fluxo de ar sintético de 30 mL min<sup>-1</sup>. Utilizou-se 100 mg do catalisador, dispersos em pérolas de vidro, previamente ativado por 1 hora, sob fluxo de 30 mL min<sup>-1</sup> de ar sintético a 300°C. Uma solução 36% de glicerol foi alimentada ao reator por uma bomba peristáltica numa vazão de 2,2 mL h<sup>-1</sup>, empregando uma linha pré-aquecida a 230°C. Os produtos reacionais foram coletados em intervalos de 1 h num recipiente contendo 10 mL de solução de hidroquinona 0,1%, que tem como finalidade estabilizar a acroleína formada, impedindo sua polimerização em meio aquoso. Os produtos reacionais foram analisados por cromatografia a gás, sem etapa prévia de extração, num cromatógrafo Perkin Elmer Clarus 500, operando com detector de ionização de chama (CG-FID) e coluna Carbowax (15 m x 0,54 mm x 1,2 µm) com volume injetado de 1 µL, no modo splitless, usando nitrogênio como gás de arraste. O esquema simplificado do sistema catalítico é mostrado na Figura 12.

A conversão do glicerol e seletividade a acroleína e ao ácido acrílico foram calculados através das equações a seguir:

$$\text{Convers\~{a}o (\%)} = 100 \frac{n_{\text{glicerol}}_{\text{entrada}} - n_{\text{glicerol}}_{\text{saida}}}{n_{\text{glicerol}}_{\text{entrada}}} \quad (\text{Equa\~{c}\~{a}o 3})$$

$$\text{Seletividade (\%)} = 100 \frac{n_{\text{produto}}_{\text{formado}}}{n_{\text{glicerol}}_{\text{consumido}}} \quad (\text{Equa\~{c}\~{a}o 4})$$

$$\text{Rendimento (\%)} = 100 \frac{n_{\text{produto}}_{\text{formado}}}{n_{\text{glicerol}}_{\text{entrada}}} \quad (\text{Equa\~{c}\~{a}o 5})$$

Nas quais:

$n_{\text{glicerol}}_{\text{entrada}}$ : quantidade de mat\u00e9ria, em mol, de glicerol inicial que entra no reator catal\u00edtico;

$n_{\text{glicerol}}_{\text{saida}}$ : quantidade de mat\u00e9ria, em mol, de glicerol que sai do reator catal\u00edtico;

$n_{\text{produto}}_{\text{formado}}$ : quantidade de mat\u00e9ria, em mol, do produto formado na rea\u00e7\u00e3o catal\u00edtica;

$n_{\text{glicerol}}_{\text{consumido}}$ : diferen\u00e7a entre  $n_{\text{glicerol}}_{\text{entrada}}$  e  $n_{\text{glicerol}}_{\text{saida}}$ .

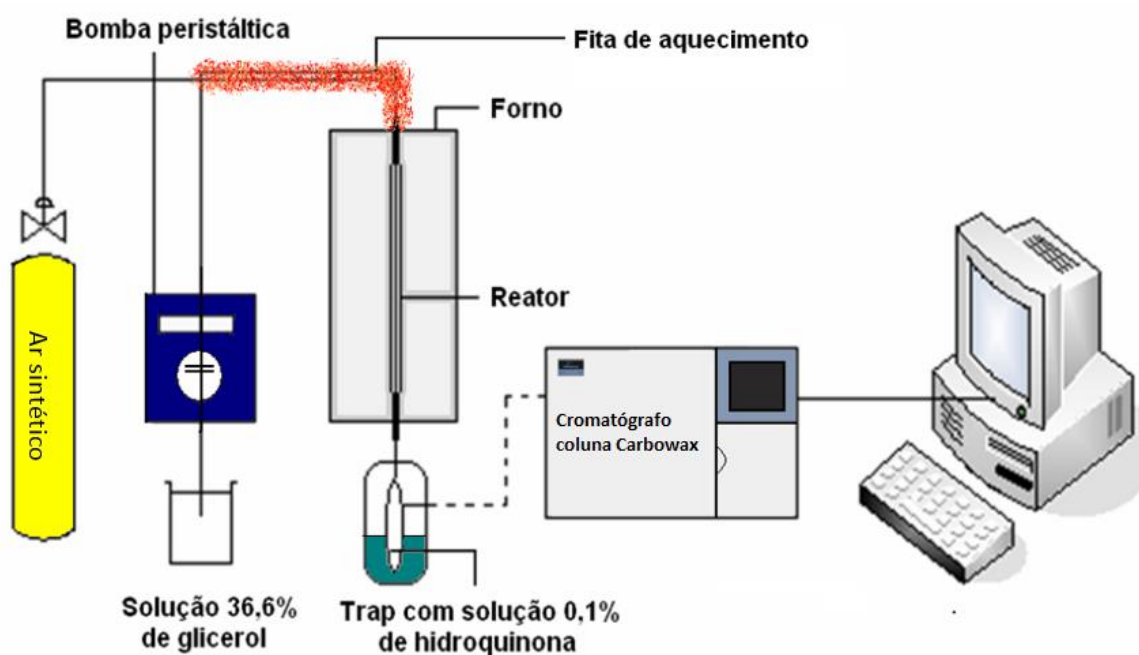


Figura 12 - Esquema simplificado do sistema catal\u00edtico.

A quantificação dos produtos reacionais foi realizada a partir do método do padrão externo, que consistiu em analisar em cromatógrafo um volume injetado de 1  $\mu\text{L}$  das soluções contendo padrões diluídos em solução aquosa de hidroquinona a 0,1%. Os padrões injetados foram: acroleína (Sigma-Aldrich), ácido acrílico (Sigma-Aldrich), acetaldeído (Merck), propanaldeído (Synth), álcool alílico (Synth), acetol (Sigma-Aldrich) e ácido acético (Synth).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

#### 5.1.1 Difratomia de raios-X (DRX)

O ZSM-5 sintetizado foi analisado em difratometria de raios-x para avaliar se a topologia MFI foi obtida. Para isso foram comparados os resultados com o padrão MFI da base de dados da IZA (*International Zeolite Association*). Na Figura 13 são mostrados os perfis característicos do zeólito de topologia MFI em comparação com os precursores na forma sódica (Na-ZSM-5), pós troca iônica (NH<sub>4</sub>-ZSM-5) e na forma ácida (H-ZSM-5).

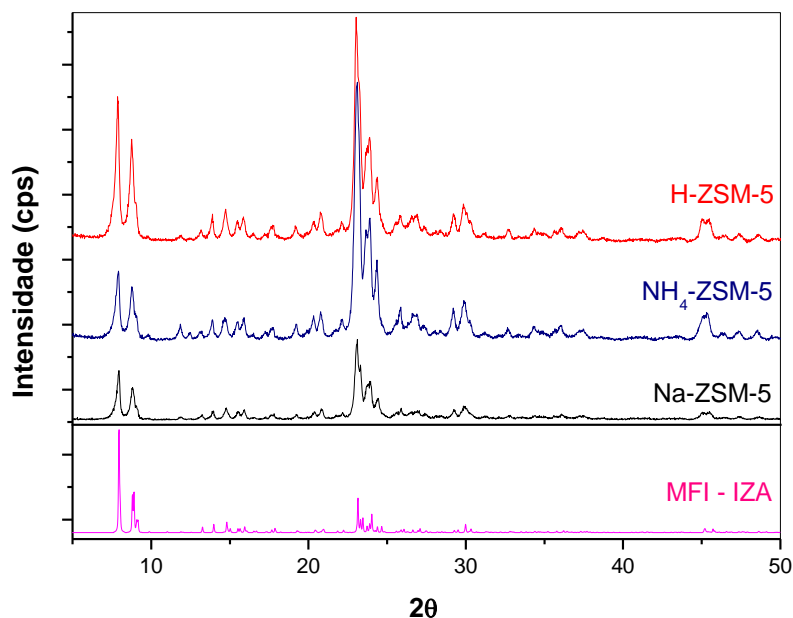


Figura 13 - Difratomogramas de raios-X do ZSM-5 sintetizado nas formas sódica (Na-ZSM-5), pós troca iônica (NH<sub>4</sub>-ZSM-5) e ácida (H-ZSM-5).

Como observado na Figura 13, o material sintetizado apresenta o perfil característico de um zeólito de topologia MFI e apresenta também boa cristalinidade.



Os difratogramas de raios-X do H-ZSM-5, dos catalisadores e as fichas cristalográficas do  $\text{SnO}_2$  (PDF# 41-1445) e  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (PDF# 43-1071) são mostrados na Figura 14.

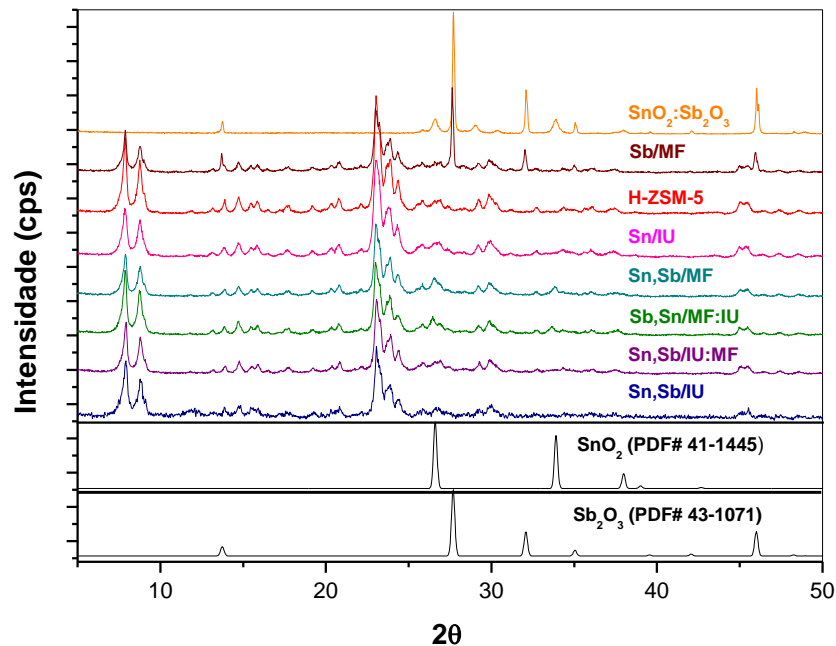


Figura 14 - Difratogramas de raios-X do H-ZSM-5, catalisadores sintetizados e fichas cristalográficas do  $\text{SnO}_2$  e  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

Como observado na Figura 14, os difratogramas dos materiais apresentam o perfil do H-ZSM-5 e os picos característicos dos óxidos de estanho e antimônio não foram encontrados, com exceção do catalisador Sb/MF que apresenta os picos em ângulos de 14, 28, 32, 35 e 46° 2θ, característicos do  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , como mostrado pela ficha cristalográfica do material.

Esse resultado implica que no catalisador Sb/MF o antimônio deve estar mais disperso na superfície externa do zeólito do que nos outros catalisadores. Tal implicação se comprova com a análise da microscopia eletrônica de varredura desse material. Resultados similares aos apresentados na Figura 14 foram observados por Zavoianu et al. (2003). Os autores sintetizaram catalisadores de Sb suportados em H-

ZSM-5 e não foi observado a presença do  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  nos difratogramas das amostras, outra conclusão observada pelo autor é que pelo fato do antimônio não modificar a cristalinidade do material, o  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  deve estar em estrutura cristalina ortorrômbica, semelhante ao HZSM-5.

Li et al. (2005) avaliaram que os picos do óxido de antimônio suportados em HZSM-5 não foram observados nos difratogramas das amostras. Os autores sugerem que se o  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  não foi detectado pelo difratograma de raios-x, então o  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (em partículas pequenas  $< 3$  nm) está disperso na superfície externa dos cristais do zeólito ou estão dispersos nos canais do ZSM-5. Tal fato será mostrado na Figura 22.b da análise de Microscopia Eletrônica de Varredura, na qual foram observados cristais de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  na superfície externa dos agregados esféricos de ZSM-5. Segundo estudos de Zheng et al. (2003), um material contendo 5 wt% de Sb em HZSM-5 apresentou os picos característicos do  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , porém após calcinação a 773 K, os picos do óxido de antimônio desapareceram, indicando o efeito da dispersão do  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  na superfície externa do H-ZSM-5.

A intensidade do difratograma de raios-X em valores de baixo ângulo é sensível à presença de qualquer espécie nos canais do ZSM-5 (LI et al., 2005). O decréscimo da intensidade dos picos em valores de baixo ângulo do H-ZSM-5 em comparação com os difratogramas dos catalisadores implica na presença do óxido de antimônio e/ou do estanho nos canais do zeólito.

O catalisador  $\text{SnO}_2:\text{Sb}_2\text{O}_3$  apresentou os picos característicos tanto do óxido de estanho quanto do óxido de antimônio.

### 5.1.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho do H-ZSM-5 e dos catalisadores sintetizados são mostrados na Figura 15.

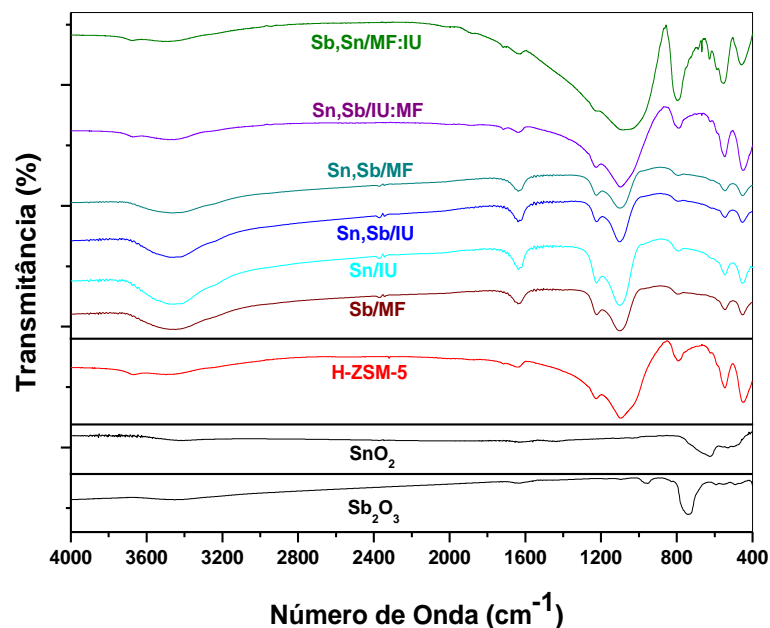


Figura 15 - Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) dos catalisadores de estanho e antimônio em ZSM-5, utilizando KBr como branco.

Comparando o espectro do H-ZSM-5 sintetizado com dados da literatura é possível identificar as bandas das ligações características da estrutura de topologia MFI. Foram observadas bandas de absorção em:  $1229\text{ cm}^{-1}$  atribuída à vibração do estiramento assimétrico (externo), devido à presença de estruturas contendo quatro cadeias de anéis de cinco membros arranjados em torno de um eixo de dupla hélice;  $1103\text{ cm}^{-1}$  se deve à vibração do estiramento assimétrico interno da ligação Si-O-T e  $795\text{ cm}^{-1}$  o estiramento simétrico externo entre tetraedros. Estas são vibrações características de unidades tetraédricas de  $\text{SiO}_4$  presentes na estrutura cristalina (BARROS, 2007; RAMOS, 2012; ALI et al., 2003). A banda em  $550\text{ cm}^{-1}$  é uma

vibração característica da topologia da rede zeolítica, causada pelas vibrações externas do anel duplo de cinco membros (D5R) e em  $450\text{ cm}^{-1}$  ocorre as vibrações da ligação interna (T-O) dos tetraedros  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  (BARROS, 2007; ALI et al., 2003). As bandas de absorção em  $3410$  e  $1650\text{ cm}^{-1}$  correspondem respectivamente a estiramento assimétrico e deformação angular da ligação  $\text{-OH}$ . Essa ligação está associada a presença de água nas amostras. O  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  comercial apresenta duas bandas de absorção características, uma de maior intensidade em  $730\text{ nm}$  e outra banda em  $960\text{ nm}$ . O  $\text{SnO}_2$  apresenta uma banda de absorção larga em  $630\text{ nm}$ .

Os espectros dos catalisadores mostrados na Figura 15 não apresentam o perfil das bandas dos óxidos dos metais estanho e/ou antimônio. Os perfis são semelhantes ao perfil do H-ZSM-5, tal fato provavelmente está associado à sobreposição das bandas do zeólito às bandas dos óxidos dos metais que estão na mesma região de absorção e causado pela baixa concentração desses óxidos na composição dos catalisadores ou pela alta dispersão dos metais sobre o zeólito.

Zavoianu et al. (2003) avaliaram os catalisadores de Sb-ZSM-5 e assim como o resultado apresentado na Figura 15, não foram observadas diferenças entre as bandas do ZSM-5 e as bandas dos catalisadores com os óxidos.

### **5.1.3 Análise Elementar por Espectrometria de Raios-X por Dispersão de Energia (EDX)**

Os resultados da análise elementar por EDX do H-ZSM-5 sintetizado, dos catalisadores contendo estanho e antimônio em zeólito e a mistura dos óxidos de estanho e antimônio são mostrados na Tabela 4.

A razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (ou SAR: *silica/alumina ratio*) é uma medida capaz de estimar a acidez do ZSM-5, que é uma propriedade de grande importância na reação

de desidratação oxidativa do glicerol. A substituição isomórfica de silício por alumínio na rede gera um desbalanceamento de carga que é compensado pelos cátions de  $\text{Na}^+$ . Após processo de troca iônica o  $\text{Na}^+$  foi substituído por íons  $\text{H}^+$ , gerando propriedades ácidas de Brønsted (SANTOS, 2011). Dessa forma quanto menor o valor da razão SAR maior será a acidez do material, devido a maior presença de alumínio na estrutura e maior necessidade de cátions de compensação.

O zeólito foi sintetizado com base nos cálculos de razão SAR igual a 30, porém como observado na Tabela 4, todos os materiais apresentaram razão SAR experimental menor do que a razão nominal. A ocorrência de materiais com valores de SAR experimental menor do que a razão nominal já é esperada, devido a maior facilidade em incorporar o alumínio em relação ao silício, nas condições de síntese (RAMOS, 2012). Portanto os materiais obtidos apresentam maior acidez em relação ao material planejado inicialmente.

A quantidade de estanho e antimônio que deveria ser introduzido ao H-ZSM-5 para manter disponível pelo menos 25% dos sítios ácidos do zeólito foi calculado como sendo 3,96% massa de Sn para a amostra Sn/IU e 4,04% massa de Sb para Sb/MF. Já os catalisadores que contém simultaneamente Sn e Sb deveriam conter 3,79% massa de Sn e 3,89% massa de Sb, em razões equimolares de Sn e Sb.

Como pode ser visto na Tabela 4, os teores experimentais de estanho e antimônio obtidos nas amostras apresentam desvios esperados que podem ser considerados dentro do erro experimental das técnicas. Considerando tanto a técnica de impregnação úmida quanto a mistura física a média de desvio entre o teor nominal e experimental de todas as amostras foi de, aproximadamente, 12% para o estanho e 4% para o antimônio.

Se observados os catalisadores Sn,Sb/IU:MF e Sb,Sn/MF:IU, pode-se notar que o teor experimental desses metais são semelhantes entre si, mostrando que a ordem de adição do Sn e Sb ao zeólito não apresentou influência na composição final desses metais nos catalisadores. Apesar de pequenas diferenças da composição final dos metais nas amostras, a razão molar 1:1 do estanho e antimônio (Sn:Sb) pôde ser obtida para os catalisadores sintetizados.

Tabela 4 - Análise por EDX dos catalisadores de estanho e antimônio suportados em H-ZSM-5 com valores em %massa.

Amostras	SAR nominal	Teores nominais		SAR experimental	Teores experimentais		
		%Sn	%Sb		%Sn	%Sb	Razão molar (Sn:Sb)
<b>Sn/IU</b>		3,96	-	22	3,26	-	-
<b>Sb/MF</b>		-	4,04	21	-	4,05	-
<b>Sn,Sb/IU:MF</b>	30	3,79	3,89	20	3,28	3,95	0,85 (1:1)
<b>Sb,Sn/MF:IU</b>		3,79	3,89	21	3,30	3,83	0,88 (1:1)
<b>Sn,Sb/MF</b>		3,79	3,89	20	3,31	3,43	0,99 (1:1)
<b>Sn,Sb/IU</b>		3,79	3,89	22	3,26	3,57	0,93 (1:1)
<b>SnO<sub>2</sub>:Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	-	26,8	27,5	-	28,1	28,1	1,02 (1:1)

#### 5.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Mapeamento por EDS

As imagens obtidas através da microscopia eletrônica de varredura da amostra de H-ZSM-5 e dos catalisadores sintetizados a partir deste zeólito são mostradas nas Figuras 16 a 18.

Na Figura 16.c com ampliação de 10000 vezes foi possível observar o zeólito ZSM-5 na forma ácida formado por aglomerados de cristalitos prismáticos semelhantes a forma de um caixão ou do inglês *coffin*, sendo está a sua morfologia típica (GORA et al., 2007; XIN et al., 2014). A amostra apresenta partículas com

agregados cristalinos de morfologia esférica, geralmente obtido em presença de direcionador orgânico (RAMOS, 2012; NARAYANAN et al., 1998; DA SILVA, 2004), com diâmetros relativamente regulares (que variam de 7 a 30  $\mu\text{m}$ ) e superfície rugosa. Na Figura 16.a são observados, em menor proporção, agregados com formas e tamanho diversos.

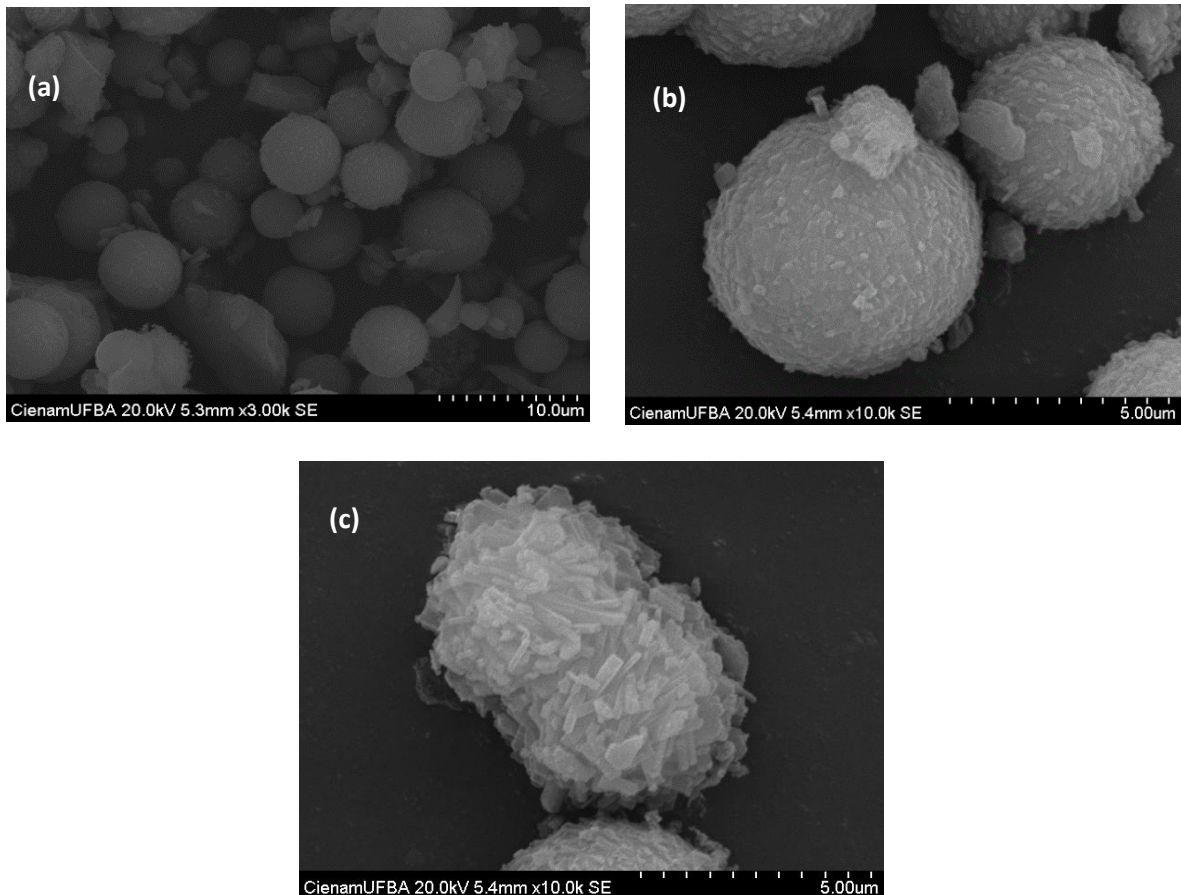


Figura 16 - Microscopia eletrônica de varredura do zeólito H-ZSM-5 em diferentes ampliações.

As imagens das amostras Sn/IU e Sb/MF (Figura 17) mostram a deposição de aglomerados de óxido de estanho juntamente com partículas de ZSM-5 fragmentados sobre os cristalitos esféricos de ZSM-5 (Figura 17.a) e microcristais octaédricos de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  sobre a superfície do zeólito, Figura 17.b.2 (ZHANG et al., 2011). A composição

química das amostras observadas nas imagens foi confirmada pela técnica de Espectrometria de Raios-X por Energia Dispersiva (EDS).

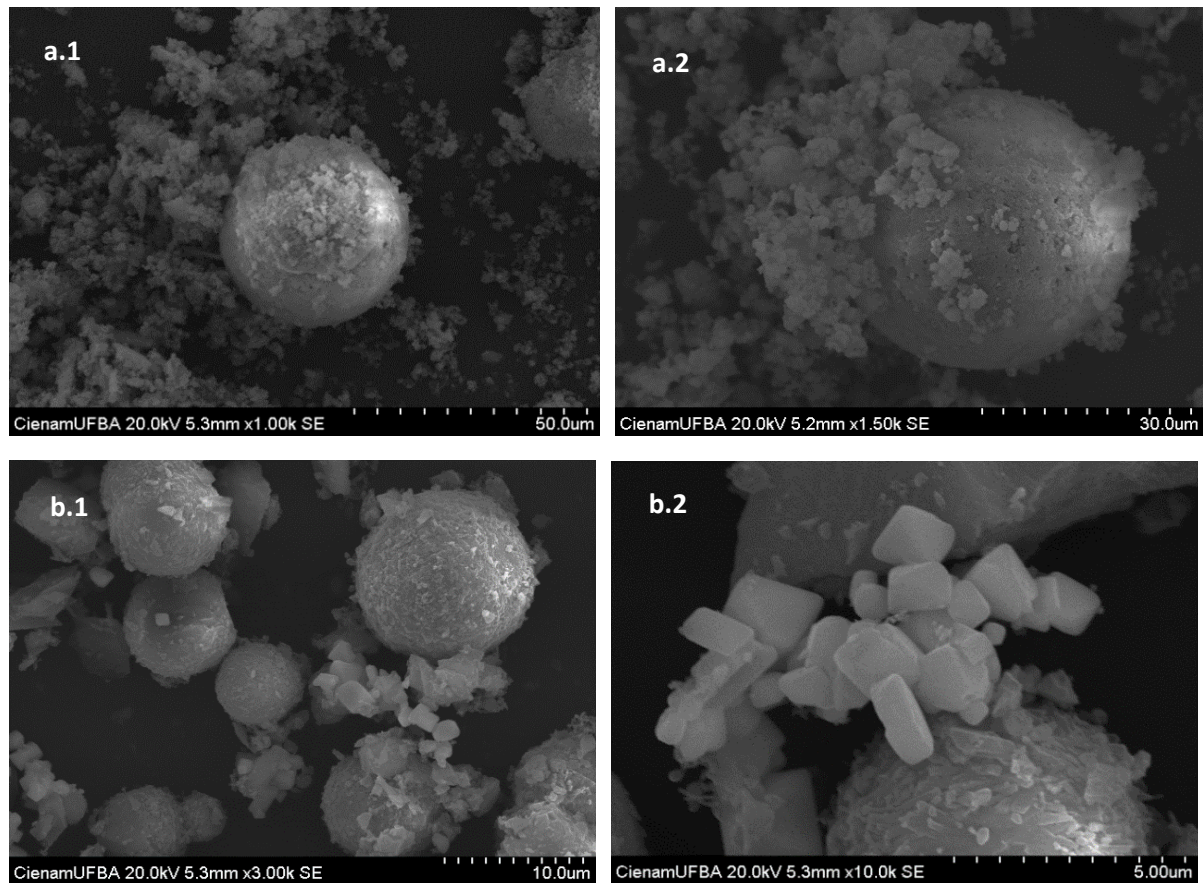


Figura 17 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de Raios-X por de energia dispersiva (EDS) das amostras Sn/IU (a.1 e a.2) e Sb/MF (b.1 e b.2).

No trabalho desenvolvido por Li et al. (2005), os autores estudaram a influência do óxido de antimônio na estrutura do HZSM-5 sintetizado por mistura física. Eles concluíram que a presença de espécies de antimônio não altera a estrutura do zeólito e que uma parte do óxido de antimônio migra para os canais do ZSM-5 e outra parte se encontra na superfície externa do material. Assim como observado por Li et al. (2005), foram observados na Figura 17.b.2, cristais de óxido de antimônio localizados na superfície externa da esfera de ZSM-5.

A Figura 18 mostra a microscopia de varredura das amostras de catalisadores bimetálicos que contém simultaneamente estanho e antimônio incorporados por



diferentes técnicas e as imagens apresentam partículas desagregadas e superfícies mais rugosas das esferas de ZSM-5, sugerindo depósitos superficiais de óxidos de estanho e antimônio, embora não tenham sido detectados por DRX. Os agregados de óxido de estanho são bem perceptíveis na superfície externa da amostra Sn,Sb/IU, que apresenta maior concentração de estanho. Os demais catalisadores não apresentam presença significativa dos óxidos de estanho e antimônio na superfície externa das esferas de ZSM-5, porém confirmada a presença do Sn e Sb através de EDS é possível inferir que uma parte dos metais penetram nos poros e estão distribuídos nos canais mais próximos à superfície do ZSM-5 (Li et al., 2005).

O EDS é uma técnica que permite a determinação da composição química da superfície das amostras até um certo grau de penetração. O EDX é uma técnica que avalia toda a composição da amostra, independente de ser na superfície ou no *bulk*, ela apresenta, no geral, valores de composição maiores que o EDS, que mostra a composição mais superficial dos catalisadores em uma região menos representativa em comparação ao EDX.

Observados os valores apresentados na Tabela 5, são mostradas as diferenças na composição química das amostras comparando-se as técnicas de EDX e EDS. Os valores das razões molares Sn:Sb por EDS, no geral, são menores que por EDX, isso sugere que o estanho está mais concentrado e distribuído nos poros e canais do zeólito e o antimônio por ter maior dificuldade de penetração nos canais do que o estanho está mais concentrado na superfície externa e/ou nos canais mais próximos à superfície do zeólito. Quando o antimônio foi incorporado na amostra Sn,Sb/IU pelo método de impregnação úmida, houve uma melhor distribuição das espécies de Sb nos canais do zeólito, resultando em menor quantidade de Sb na superfície do ZSM-5.

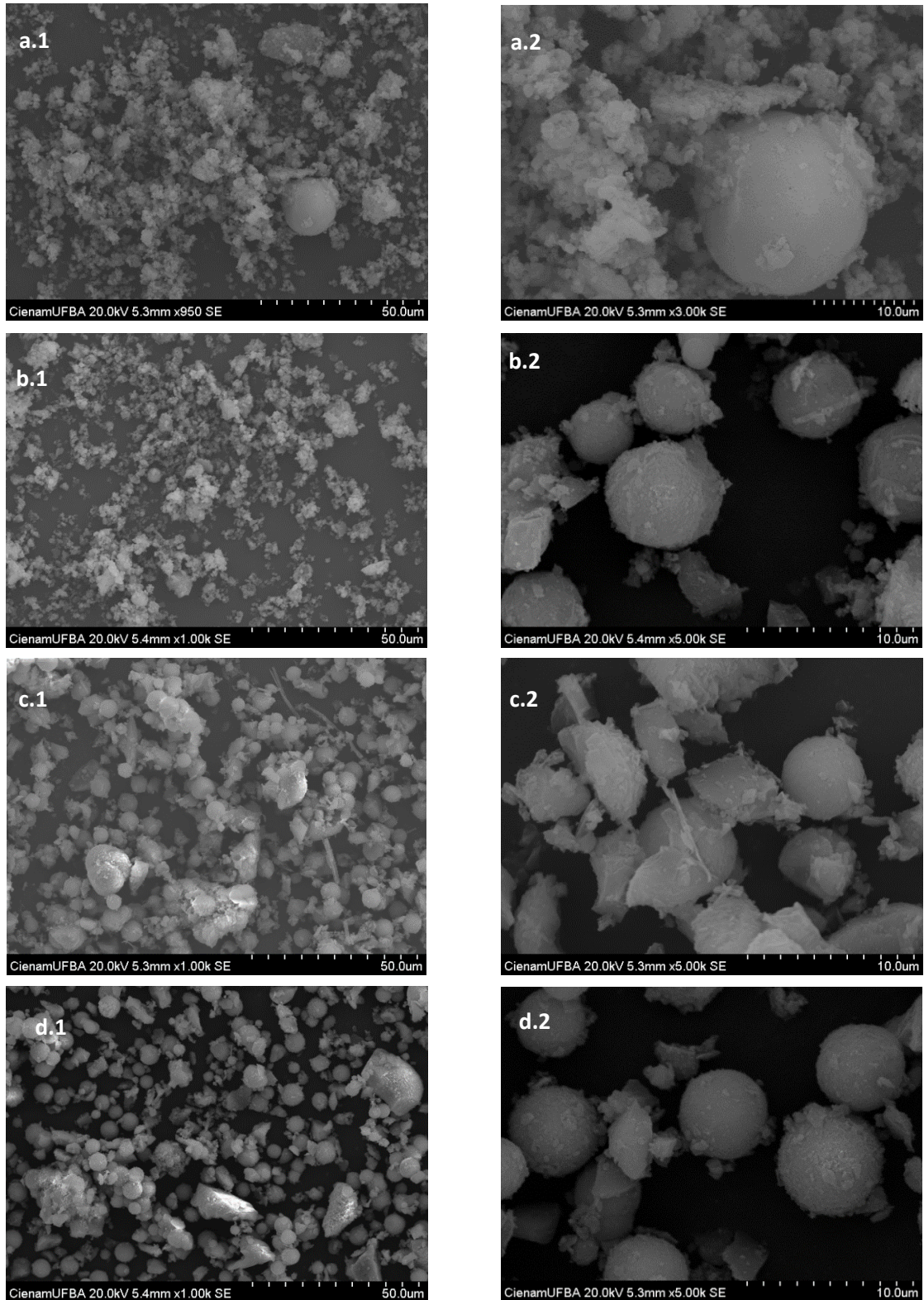


Figura 18 - Microscopia eletrônica de varredura e espectrometria de Raios-X por energia dispersiva das amostras (a) Sn,Sb/IU, (b) Sn,Sb/MF, (c) Sn,Sb/IU:MF, (d) Sb,Sn/MF:IU.

Tabela 5 - Comparativo da composição das amostras pelas técnicas de EDX e EDS.

Amostras	EDX			EDS		
	Teores experimentais			Teores experimentais		
	%Sn	%Sb	Razão molar (Sn:Sb)	%Sn	%Sb	Razão molar (Sn:Sb)
<b>Sn/IU</b>	3,26	-	-	1,32	-	-
<b>Sb/MF</b>	-	4,05	-	-	4,71	-
<b>Sn,Sb/IU:MF</b>	3,28	3,95	0,85 (1:1)	0,55	1,55	0,36 (1:3)
<b>Sb,Sn/MF:IU</b>	3,30	3,83	0,88 (1:1)	0,60	1,22	0,50 (1:2)
<b>Sn,Sb/MF</b>	3,31	3,43	0,99 (1:1)	0,33	1,42	0,24 (1:4)
<b>Sn,Sb/IU</b>	3,26	3,57	0,94 (1:1)	1,20	0,98	1,26 (5:4)
<b>SnO<sub>2</sub>:Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	28,10	28,12	1,03 (1:1)	8,21	33,74	0,25 (1:4)

### 5.1.5 Análise Textural por Fisissorção de Nitrogênio

As isotermas de adsorção/desorção dos materiais zeolíticos sintetizados por variados métodos e a amostra dos óxidos de estanho (IV) e antimônio (III) sintetizada por mistura física são mostradas na Figura 19. As isotermas dos catalisadores, segundo a classificação da IUPAC (1985), apresentam perfil típico de uma isoterma do tipo I, caracterizada pela acentuada adsorção em valores baixos de pressão relativa ( $P/P_0$ ) seguido do ponto de inflexão em que a adsorção tende a ser limitada em  $P/P_0 \rightarrow 1$ , este limite existe devido a formação da monocamada nos poros do material, evidenciando a presença de microporosidade (GREGG e SING, 1982; ROUQUEROL et al., 1999). A presença de mesoporosidade é caracterizada pelo *loop* de histerese evidenciado em todas as isotermas de adsorção dos materiais. A histerese é causada pelo fenômeno de condensação capilar que ocorre nos mesoporos do material. O *loop* de histerese do tipo H4, caracterizado pelos ramos de isoterma quase horizontais e paralelos, é comum em materiais com mesoporos secundários em forma de fenda (ROUQUEROL et al., 1999).

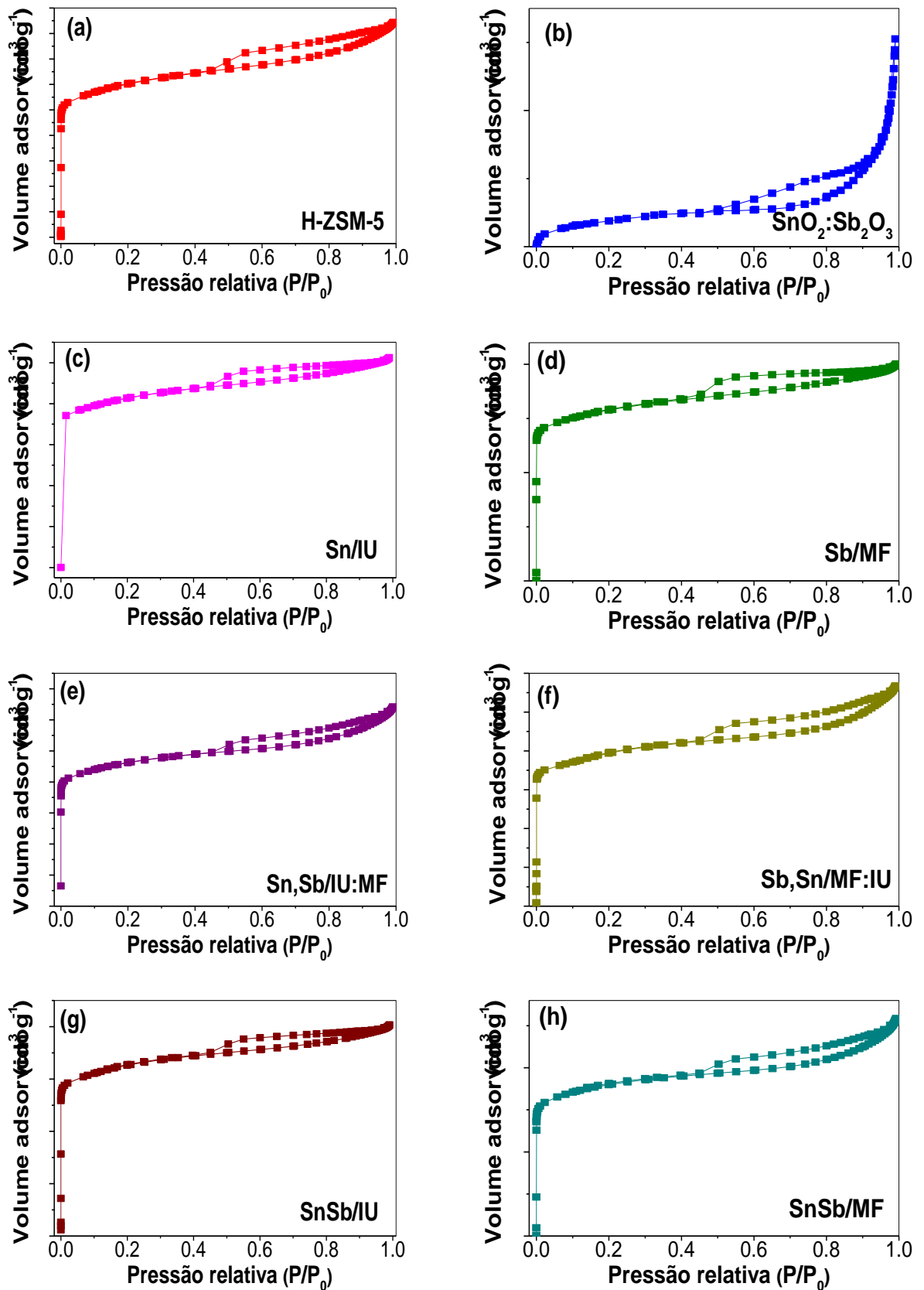


Figura 19 - Isothermas de adsorção de nitrogênio dos catalisadores zeolíticos de estanho e antimônio e do SnO<sub>2</sub>:Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (a) H-ZSM-5, (b) SnO<sub>2</sub>:Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (c) Sn/IU, (d) Sb/MF, (e) Sn,Sb/IU:MF, (f) Sb,Sn/MF:IU, (g) Sn,Sb/IU e (h) Sn,Sb/MF.

A mistura dos óxidos de estanho (IV) e antimônio (III) apresentou isoterma do tipo IV, característica de materiais mesoporos e loop de histerese do tipo H4.

A distribuição do tamanho de poros dos materiais, mostrada na Figura 20, evidencia que os mesmos são basicamente microporosos com picos de máxima na região de aproximadamente 0,6 a 0,7 nm. Já o catalisador  $\text{SnO}_2:\text{Sb}_2\text{O}_3$ , confirma o perfil de isoterma na Figura 19.b, na qual esse material é não poroso e tem pico de máxima em tamanho de poro 9,5 nm.

Os gráficos gerados a partir do método DFT (Figura 20) mostram a maior distribuição de tamanho de poros abaixo de 1 nm. No gráfico cumulativo é possível observar que para as amostras com zeólito há um preenchimento acentuado na região dos microporos até formação de um patamar e após preenchimento dos microporos se inicia o preenchimento dos diferentes tamanhos de mesoporos. O gráfico de volume acumulado da amostra  $\text{SnO}_2:\text{Sb}_2\text{O}_3$  apresenta um comportamento diferente das outras amostras, por ser do tipo não poroso, logo o preenchimento dos diferentes tamanhos de poros ocorre com variação de volume acumulado melhor distribuído no gráfico gerado.

As propriedades texturais das amostras foram calculadas a partir dos modelos BET, t-plot, BJH, DFT e DR e são mostradas na Tabela 6. O zeólito H-ZSM-5 apresenta alta área superficial específica e volume de microporo com  $423 \text{ m}^2/\text{g}$  e  $0,125 \text{ cm}^3/\text{g}$ , respectivamente. Os resultados mostram que as propriedades físicas e estruturais se mantêm preservadas mesmo após a síntese dos catalisadores. O método de Dubinin-Radushkevich (DR) permite estimar o tamanho do poro através de dados de fisissorção e foi utilizado devido a limitações da equação de BET para sistemas microporosos (SCHMAL, 2012). Os resultados de área de microporos pelo método DR foi superior aqueles obtidos pelo método t-plot.

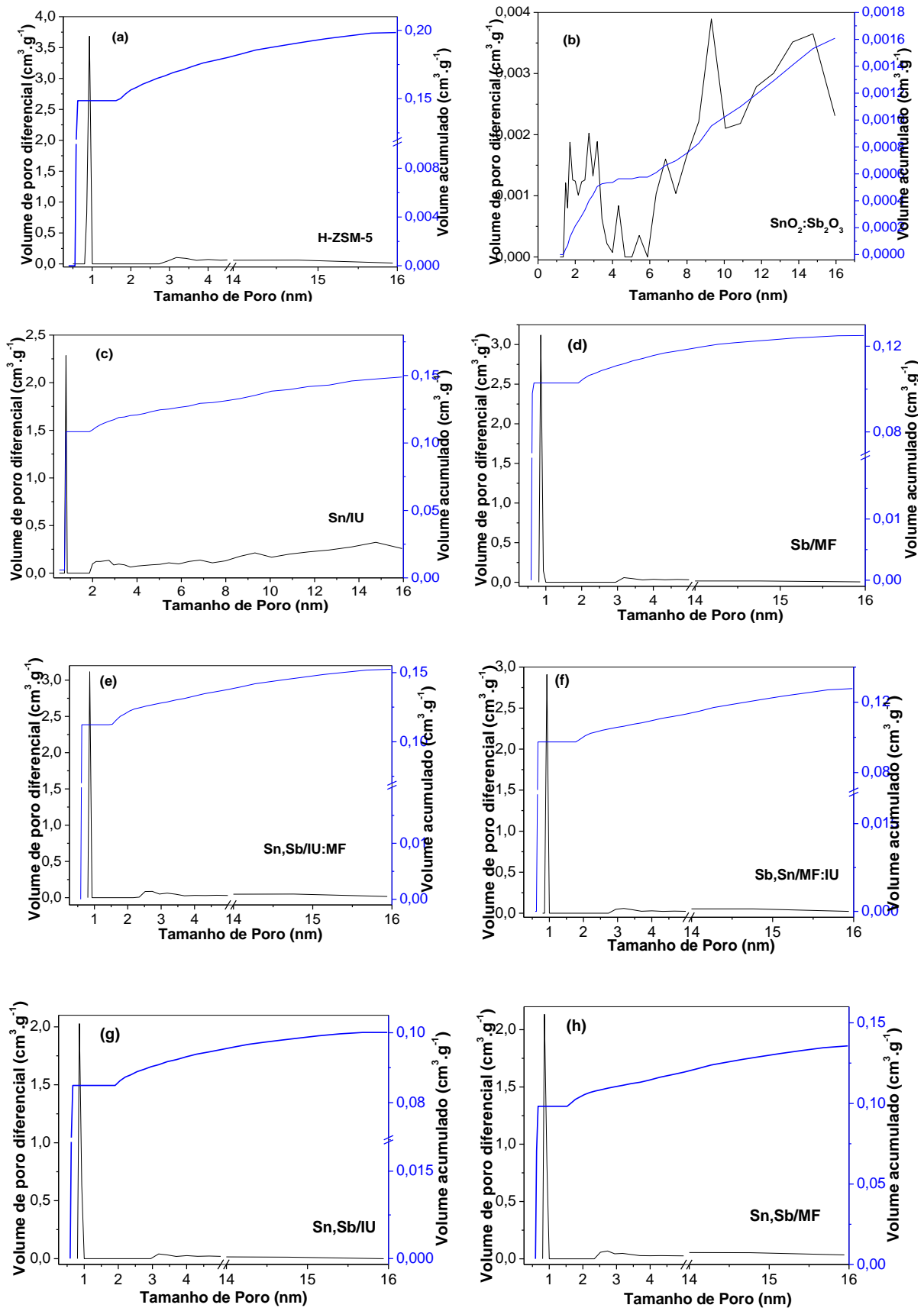


Figura 20 - Distribuição de tamanho de poro através do método da Teoria de Funcional da Densidade (DFT) para os catalisadores: (a) H-ZSM-5, (b)  $\text{SnO}_2:\text{Sb}_2\text{O}_3$ , (c) Sn/IU, (d) Sb/MF, (e) Sn,Sb/IU:MF, (f) Sb,Sn/MF:IU, (g) Sn,Sb/IU e (h) Sn,Sb/MF.

Em comparação ao H-ZSM-5, houve redução na área BET das amostras sintetizadas (POSSATO et al., 2015; ZAVOIANU et al., 2003; LI et al., 2005). Observados os resultados, mostrados nas Figuras 19 e 20 e os da Tabela 6, é possível concluir que as amostras que apresentaram maior redução na área superficial específica são aquelas que exibem maior quantidade de óxidos na superfície externa do zeólito, sugerindo bloqueio parcial dos poros, confirmado pela redução no volume de microporos dos materiais. Em comparação, o volume dos poros dos catalisadores contendo estanho e/ou antimônio são menores do que o H-ZSM-5. Zheng et al. (2003) justifica esse resultado devido à penetração dos óxidos nos poros dos canais do zeólito e que o aumento do teor dos óxidos do catalisador não influencia no decréscimo do volume de poro, pois o depósito de óxidos ocorre inicialmente na superfície externa do material.

O esquema mostrado na Figura 11, demonstra o modelo de dispersão do  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  nos poros e na superfície externa do ZSM-5. O mecanismo combinado entre difusão por vapor e difusão na superfície ocorrem sobre o material, sintetizado por mistura física do óxido de antimônio com o ZSM-5. O óxido de antimônio difunde em subunidades de  $\text{Sb}_4\text{O}_6$ , como o diâmetro dessas partículas são maiores que o diâmetro dos poros do zeólito apenas grupos SiOHAl localizados na região mais externa do poro são acessíveis. Uma pequena quantidade de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  reage com os grupos -OH, espécies de óxidos de Al fora da rede e grupo silanol via difusão por vapor e difusão superficial.

Dentre os resultados mostrados na Tabela 6 o catalisador Sn,Sb/IU foi o que apresentou menores valores das propriedades texturais, provavelmente devido a desaluminação e dano à estrutura do material causado pelo uso do ácido clorídrico na solubilização do óxido de antimônio (III) na etapa de síntese (ROBERGE et al., 2002).

Tabela 6 - Propriedades texturais das amostras com diferentes teores de Sn e Sb.

Catalisadores	Propriedades Texturais								
	BET		t-plot	BJH			DR	DFT	
	$S_{BET}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$S_{micro}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$S_{externa}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$V_{micro}$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	$V_{meso}$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	$D_{meso}$ (nm)	$S_{micro}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$V_{micro}$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	$V_{meso}$ ( $cm^3 g^{-1}$ )
<b>H-ZSM-5</b>	423	283	141	0,125	0,129	4,3	485	0,148	0,050
<b>Sb/MF</b>	277	197	80	0,087	0,064	3,6	322	0,103	0,022
<b>Sn/IU</b>	288	207	81	0,092	0,060	3,6	345	0,108	0,041
<b>Sn,Sb/IU</b>	229	162	66	0,071	0,045	3,6	266	0,085	0,015
<b>Sn,Sb/MF</b>	317	220	96	0,096	0,095	4,9	366	0,098	0,038
<b>Sn,Sb/IU:MF</b>	326	226	99	0,10	0,092	4,6	315	0,112	0,040
<b>Sb,Sn/MF:IU</b>	276	177	99	0,078	0,090	4,4	302	0,097	0,031
<b>SnO<sub>2</sub>:Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,39	-	1,8	<0,001	0,005	12,0	1,38	<0,001	0,002

$S_{micro}$ ,  $S_{externa}$  e  $V_{micro}$ : método t-plot

$V_{meso}$  e  $D_{meso}$ : método BJH

$S_{micro}$ : método Dubinin-Radushkevich

$V_{micro}$  e  $V_{meso}$ : método DFT



### 5.1.6. Dessorção Termoprogramada de Amônia (TPD-NH<sub>3</sub>)

Os perfis de dessorção termoprogramada de amônia dos catalisadores estudados e os resultados quantitativos dos sítios ácidos das amostras são mostrados na Figura 21 e Tabela 7, respectivamente. As curvas foram deconvoluídas (com coeficiente de correlação acima de 0,99) para melhor interpretação e discussão dos resultados.

O resultado do perfil de TPD-NH<sub>3</sub> da amostra H-ZSM-5 apresenta duas regiões de máxima dessorção de amônia. Após deconvolução da curva de dessorção foi observado que a primeira região corresponde aos sítios ácidos fracos com pico de máxima de temperatura em 184°C e um segundo pico de máxima em 239°C que corresponde aos sítios ácidos de força moderada. A segunda região, que corresponde aos sítios ácidos fortes, apresentou um pico de máxima em 435°C. A densidade total de sítios ácidos do H-ZSM-5 é de 1,02 mmol.g<sup>-1</sup> (Tabela 7). A adição dos metais promoveu, como esperado, a redução da densidade de sítios ácidos do zeólito, causado pela ocupação de átomos de Sn e Sb e seus átomos de oxigênios que neutralizam boa parte das cargas elétricas presentes na estrutura (LI et al., 2005).

A amostra SnO<sub>2</sub>:Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não apresentou picos de dessorção de amônia e portanto não foi possível quantificar sua acidez através da técnica de TPD-NH<sub>3</sub>.

A adição de estanho ao zeólito por impregnação úmida (Sn/IU) e do antimônio por mistura física promoveu o aumento da temperatura de máxima dessorção dos sítios ácidos fracos e moderados. Para a amostra Sn/IU houve redução da temperatura dos sítios ácidos fortes, resultando em um perfil de dessorção com picos mais centralizados em faixa de temperatura que não ultrapassa os 400°C. A adição de antimônio ao ZSM-5, por mistura física, promoveu o surgimento de sítios ácidos fortes com temperaturas de máxima dessorção acima de 550°C. Zavoianu et al. (2003)

observaram que catalisadores com maior teor de antimônio apresentam incremento na densidade de sítios ácidos fortes, devido ao caráter ácido do  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  depositado na superfície do zeólito.

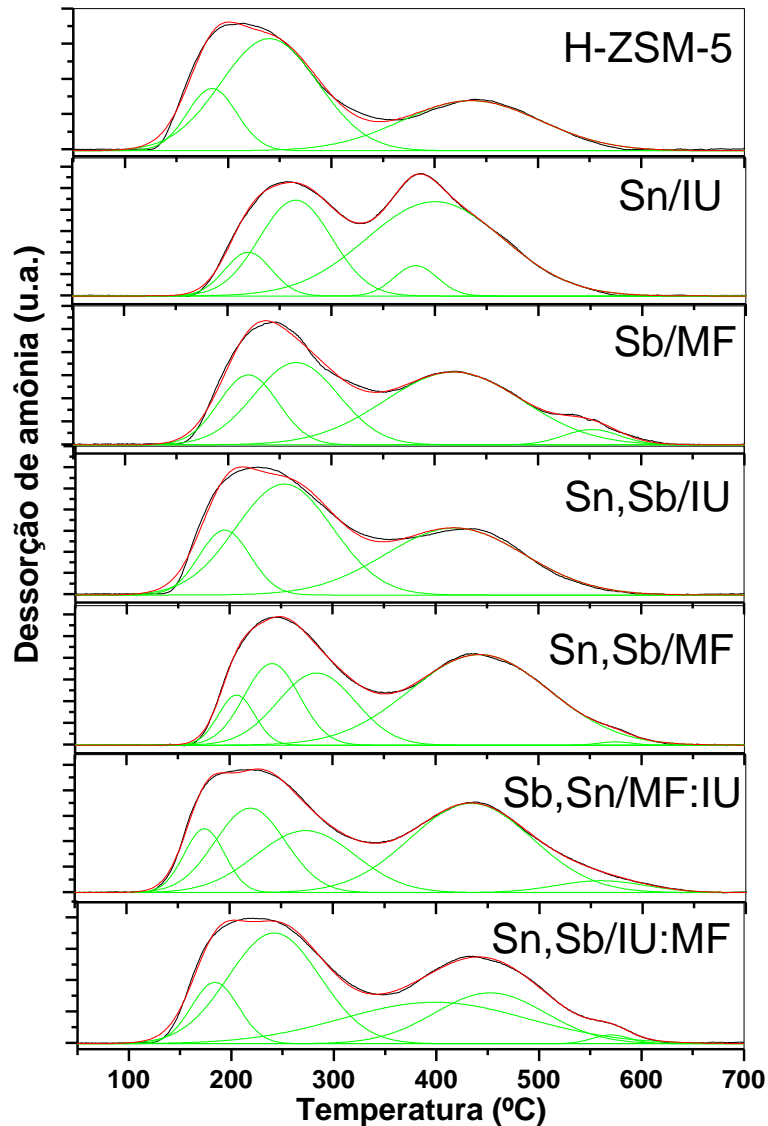


Figura 21 - Perfis de TPD- $\text{NH}_3$  das amostras geradas através da quantificação de  $\text{NH}_3$  desorvida.

A Figura 22 mostra o resultado da distribuição das forças ácidas presentes nos catalisadores. Ao avaliar o efeito na acidez do ZSM-5 devido à presença simultânea do estanho e antimônio pode ser observado que o catalisador Sn,Sb/IU, sintetizado por impregnação úmida, não apresentou diferença significativa em comparação com

o zeólito puro, apenas um pequeno aumento na densidade de sítios fortes devido a presença do Sb. Entretanto na amostra Sn,Sb/MF, sintetizada por mistura física, houve redução na densidade de sítios ácidos fracos e aumento na densidade de sítios ácidos fortes.

A primeira vista, o método de síntese é o que parece ter maior influência sobre a força ácida do material, porém não é possível determinar, a partir dos resultados obtidos, o que de fato promoveu esse aumento. Existem duas possibilidades que podem ter influenciado: o método de síntese e o teor de antimônio presente nas amostras.

Partindo do fato de que o estanho é solubilizado quando submetido ao método de impregnação úmida é esperado que o Sn ocupe parte dos sítios ácidos do zeólito, já o antimônio incorporado por mistura física pode estar bloqueando o acesso aos sítios ácidos.

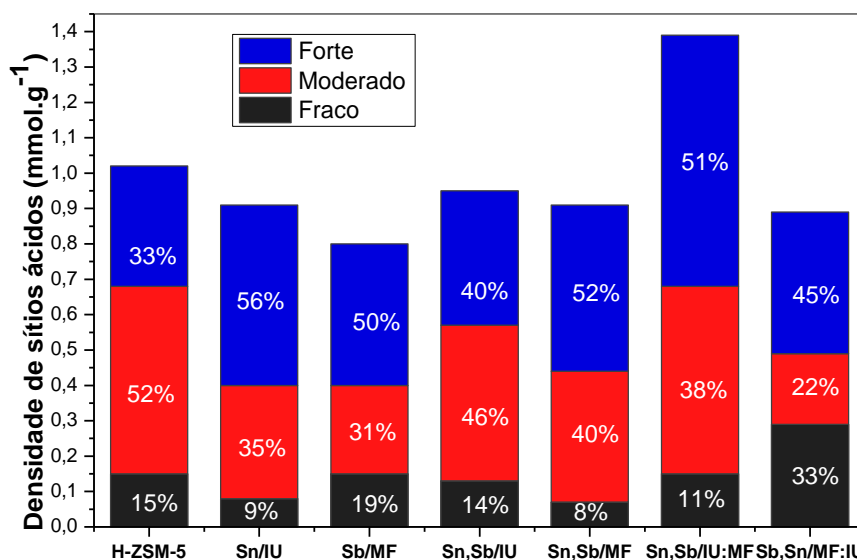


Figura 22 - Densidade de sítios ácidos das amostras e distribuição da força ácida dos sítios.

Tabela 7 - Quantificação dos sítios ácidos dos catalisadores por TPD-NH<sub>3</sub>.

Amostra	Tipo de sítio	T (°C)	Sítios ácidos (mmol.g <sup>-1</sup> )	N total de sítios (mmol.g <sup>-1</sup> )
H-ZSM-5	Fraco	184	0,15 (14,8%)	1,02
	Moderado	239	0,53 (52,2%)	
	Forte	435	0,34 (33,0%)	
Sn/IU	Fraco	219	0,08 (8,67%)	0,91
	Moderado	265	0,27 (29,6%)	
	Moderado	380	0,05 (5,60%)	
	Forte	399	0,51 (56,1%)	
Sb/MF	Fraco	219	0,15 (18,8%)	0,80
	Moderado	265	0,25 (31,6%)	
	Forte	418	0,37 (45,7%)	
	Forte	551	0,03 (3,88%)	
Sn,Sb/IU	Fraco	195	0,13 (14,2%)	0,95
	Moderado	253	0,44 (46,0%)	
	Forte	418	0,38 (39,8%)	
Sn,Sb/MF	Fraco	206	0,07 (7,4%)	0,91
	Moderado	241	0,17 (18,4%)	
	Moderado	284	0,20 (22,8%)	
	Forte	442	0,46 (51,4%)	
	Forte	574	0,01 (0,45%)	
Sn,Sb/IU:MF	Fraco	184	0,15 (10,8%)	1,39
	Moderado	241	0,53 (38,1%)	
	Forte	398	0,40 (28,8%)	
	Forte	452	0,29 (21,1%)	
	Forte	570	0,02 (1,24%)	
Sb,Sn/MF:IU	Fraco	175	0,09 (9,71%)	0,89
	Fraco	220	0,20 (22,3%)	
	Moderado	273	0,20 (23,0%)	
	Forte	433	0,36 (41,0%)	
	Forte	559	0,04 (3,97%)	

Avaliando os resultados da Tabela 7 e Figura 22, quando há adição do Sn e/ou Sb ao H-ZSM-5 fica evidente o aumento da densidade de sítios ácidos fortes. A distribuição percentual da densidade de sítios ácidos fortes do zeólito foi de 33% (0,34 mmol.g<sup>-1</sup>). Após adição do estanho e antimônio, as densidades de sítios ácidos fortes aumentaram para 56% (Sn/IU) e 50% (Sb/MF), sendo que nesta amostra 3,8% correspondem ao sítio ácido forte com temperatura máxima de dessorção acima de 550°C.

Apenas a amostra Sn,Sb/IU:MF apresentou densidade total de sítios ácidos maior do que o ZSM-5. Esse efeito pode estar associado com diferentes cristalinidades do material ou a presença de defeitos na estrutura (SILVA et al., 2017; RAMOS, 2012).

#### **5.1.7. Espectroscopia por Reflectância Difusa na Região do Ultravioleta/Visível (DRS UV/Vis)**

A análise de espectroscopia por reflectância difusa no UV-visível foi utilizada para identificar a presença dos óxidos de estanho e antimônio na estrutura do zeólito H-ZSM-5 dos diferentes catalisadores sintetizados, conforme mostrado na Figura 23 e para estimativa das energias de *band gap* ( $E_g$ ).

A partir de amostra comercial do  $Sb_2O_3$  foi possível identificar duas bandas largas de transferência de carga do *bulk* em 250 e 280 nm, cuja borda de absorção ocorre próximo de 300 nm e uma segunda banda de transferência de carga em 360 nm. A interação do  $Sb_2O_3$  com o ZSM-5 parece deslocar a banda de transferência de carga para valores de menor comprimento de onda, na qual abrange uma faixa que inicia próximo de 200 até 300 nm. Todos os catalisadores contendo antimônio e ZSM-5 apresentam esse comportamento, sugerindo formação de partículas com tamanhos menores. Zhang et al. (2006) justifica esse efeito devido à presença de espécies de óxidos  $Sb^{3+}$  altamente isolados.

A mistura dos óxidos de estanho e antimônio ( $SnO_2:Sb_2O_3$ ) apresenta a banda larga de absorção entre 200 e 300 nm, como no *bulk* de  $Sb_2O_3$ , porém a segunda banda deslocada para região entre 300 e 400 nm, com absorção na região do visível, ocorre segundo Sala e Trifiró (1974), devido a transferências de carga entre íons Sn e Sb na estrutura formada pela dissolução de óxido de antimônio na rede do  $SnO_2$ .

Todas as amostras que contém simultaneamente óxidos de estanho e antimônio em sua composição apresentam a banda de transferência de carga entre 300 e 400 nm.

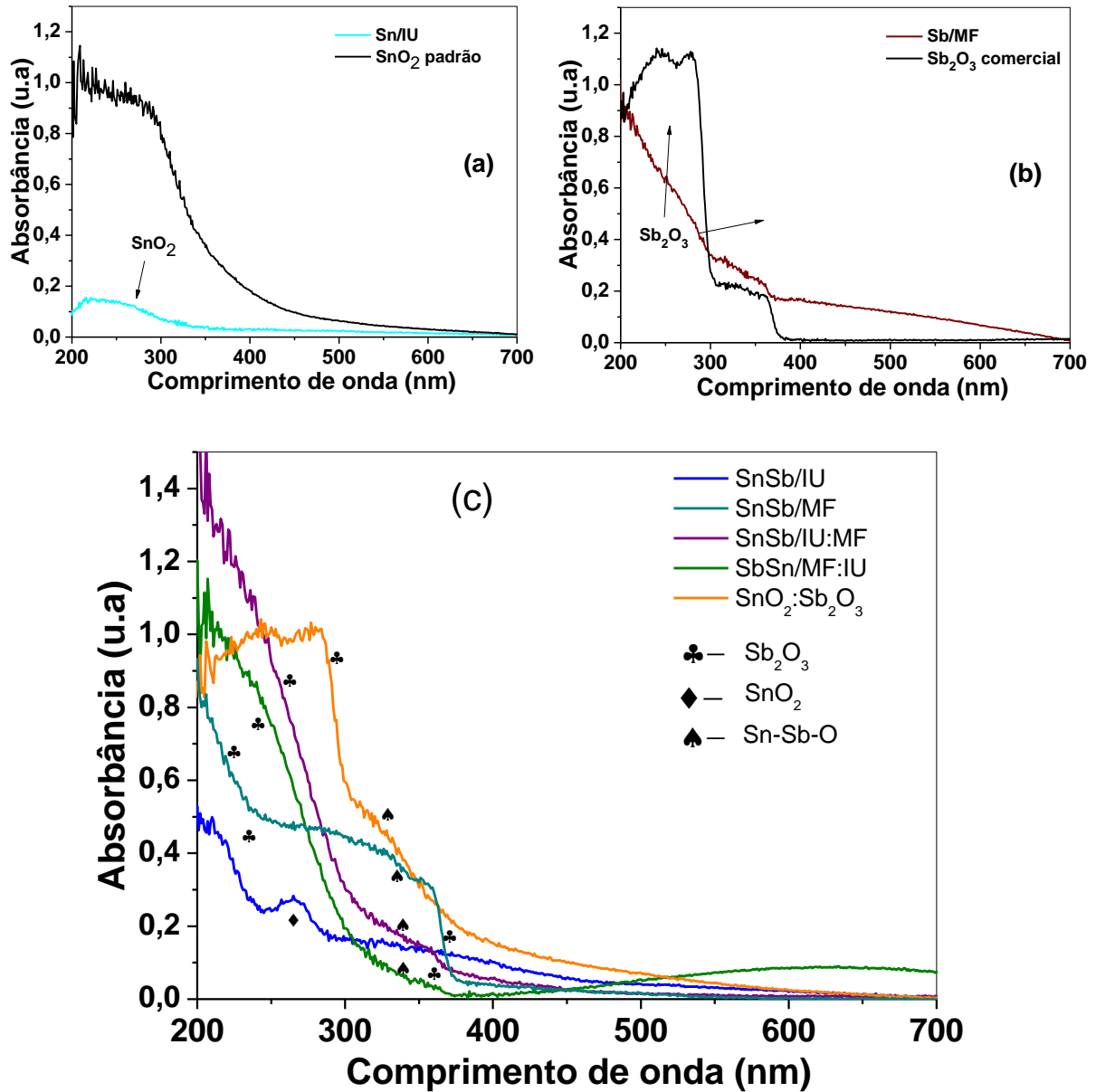


Figura 23 - Espectro de absorção das amostras sintetizadas. (a) Sn/IU e amostra padrão de SnO<sub>2</sub>, (b) Sb/MF e Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial, (c) Sn,Sb/IU; Sn,Sb/MF; Sn,Sb/IU:MF e Sb,Sn/MF:IU.

A banda de transferência de carga do óxido SnO<sub>2</sub> (próximo a 300 nm) também foi determinado a partir de uma amostra padrão, utilizada para sintetizar os catalisadores. Segundo Sala e Trifiró (1974), a região de transferência de carga das

amostras de estanho pode estar associada a transferência de carga entre os íons  $\text{Sn}^{4+}$  e  $\text{Sn}^{2+}$ .

A região de absorção no UV-Visível (a partir de 450 nm) da amostra C, corresponde ao  $\text{SnO}$  (DENG e HOSSENLOPP, 2005). O surgimento da espécie  $\text{SnO}$  no catalisador  $\text{Sb,Sn/MF:IU}$  deve ter ocorrido devido a oxidação parcial do precursor  $\text{SnCl}_2$  utilizado para obtenção do  $\text{SnO}_2$ , utilizado na síntese desse catalisador.

Na região de 340 nm ocorre a formação de uma banda de transferência de carga resultado de espécies mistas de óxido de estanho e antimônio, mesmo não sendo observado pelo DRX, sendo os catalisadores preparados pelo método de mistura física dos óxidos de estanho e antimônio os que apresentam maiores valores de intensidade nessa região.

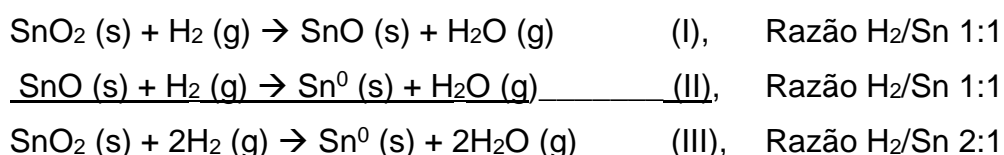
Os valores calculados de *band gap* para os *bulks* dos padrões de  $\text{SnO}_2$  e  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  são 3,35 e 3,26 eV, respectivamente. O  $\text{Sn/IU}$  apresentou  $E_g$  de 3,8 eV e a amostra  $\text{Sb/MF}$  3,36 eV, valores maiores do que o *bulk*, caracterizando que os óxidos podem estar em tamanho de partícula menores (SANTOS, 2011). Os valores de  $E_g$  das amostras  $\text{Sn,Sb/MF}$  (3,30 eV) e  $\text{Sn,Sb/IU:MF}$  (3,24 eV), na qual tiveram o antimônio incorporado pelo método de mistura apresentam resultado de  $E_g$  próximo do valor correspondente ao *bulk* de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Porém quando o antimônio passa pelo processo de Impregnação úmida a banda de absorção na região do  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  não foi observada nos resultados das amostras  $\text{Sn,Sb/IU}$  e  $\text{Sb,Sn/MF:IU}$ . A banda de transferência de carga na região correspondente ao  $\text{SnO}_2$  desaparece em todos os catalisadores contendo  $\text{Sn}$  e  $\text{Sb}$ , com exceção da  $\text{Sn,Sb/IU}$ . Provavelmente devido à baixa concentração de  $\text{Sb}$  encontrada nesse catalisador a estrutura de rede do óxido de estanho não deve ter sofrido alteração significativa pela presença de  $\text{Sb}$ .

### 5.1.8. Redução Termoprogramada (TPR)

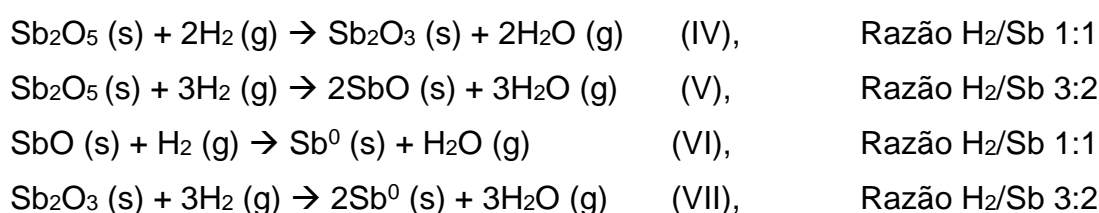
O resultado da análise de redução termoprogramada das amostras Sn/IU e Sb/MF e suas respectivas curvas deconvoluídas são mostradas na Figura 24. As curvas do zeólito H-ZSM-5, dos catalisadores bimetálicos contendo estanho e antimônio sintetizados por diferentes métodos e da mistura dos óxidos são mostradas na Figura 25. A amostra H-ZSM-5, como esperado, não apresentou picos de redução.

A amostra Sn/IU apresentou dois picos largos na faixa de 330 a 670°C. Os picos são referentes a espécies de óxidos de Sn, sendo o primeiro (com máximo em 464°C) atribuído à redução da espécie Sn<sup>4+</sup> a Sn<sup>2+</sup> e o segundo pico (com máximo em 583°C) pode ser atribuído a redução do Sn<sup>2+</sup> a Sn<sup>0</sup> (ZHANG et al., 2011; ZHANG et al., 2010).

As reações I a III podem representar as etapas de redução da espécie SnO<sub>2</sub> a Sn metálico (Sn<sup>0</sup>).



A amostra Sb/MF, após deconvolução da curva de TPR, apresentou 4 eventos de redução. Esses eventos com máxima em 538, 561, 676 e 912°C podem ser atribuídos, respectivamente às reduções possíveis de diferentes espécies de Sb indicadas nas reações IV a VII (EEL/USP, 2017).





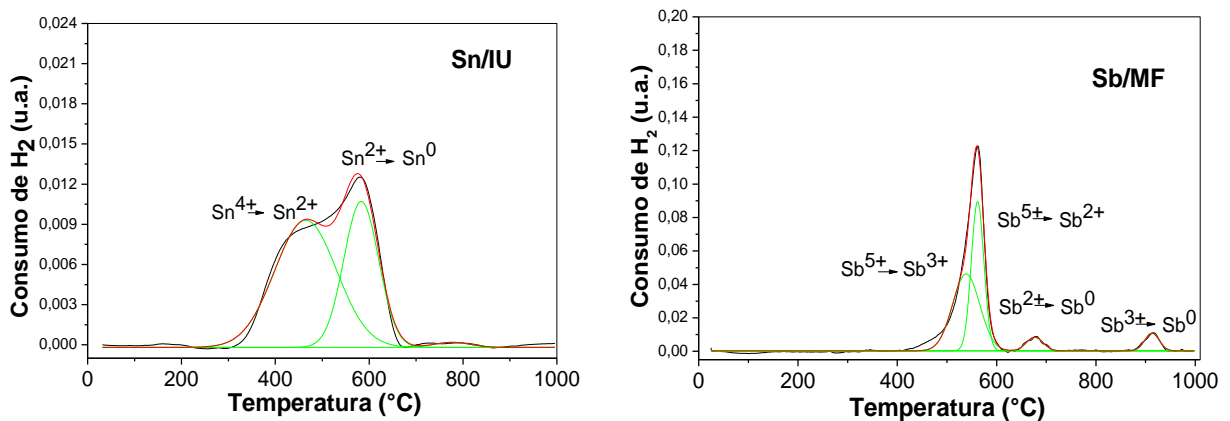


Figura 24 - Perfis de TPR, deconvolução das curvas e indicação das espécies reduzidas das amostras Sn/IU e Sb/MF.

Os eventos de redução por hidrogênio das espécies Sn e Sb ocorrem numa faixa de temperatura muito próximas umas às outras. Para temperatura abaixo de 500°C, os picos de redução podem ser atribuídos à redução de  $\text{Sn}^{4+}$  a  $\text{Sn}^{2+}$ , como foram observados para as amostras Sn/IU, Sn,Sb/IU:MF, Sb,Sn/MF:IU, Sn,Sb/IU e Sn,Sb/MF, com evento de máxima temperatura em 464, 492, 486, 439 e 489°C, respectivamente. Porém as espécies que reduzem na faixa de temperatura acima de 500°C até aproximadamente 650°C ( $\text{Sb}^{5+}$  a  $\text{Sb}^{3+}$  e  $\text{Sb}^{2+}$  e à redução da espécie  $\text{Sn}^{2+}$  a  $\text{Sn}^0$ ) podem apresentar picos de redução sobrepostos uns aos outros de forma que não podem ser distintas para avaliar a qual espécie de fato pertence o evento de redução mostrado nas curvas de redução dos catalisadores compostos simultaneamente por espécies de estanho e antimônio. Esse resultado também sugere a formação de óxidos mistos de estanho e antimônio, assim como foi observado através dos resultados de DRS UV-Vis.

A amostra  $\text{SnO}_2:\text{Sb}_2\text{O}_3$  que consiste na mistura física dos óxidos apresentou picos de redução em temperaturas mais altas. Os picos sugerem eventos de redução das espécies Sn e Sb em diferentes estados de oxidação e estruturas, porém não é possível distinguir a qual espécie pertencem os eventos de redução.

As amostras que têm os óxidos de estanho e antimônio suportados em H-ZSM-5 apresentaram picos de redução desses metais deslocados para temperaturas mais baixas, devido a parte dos óxidos estarem finamente disperso nos canais do zeólito ZSM-5 e mais acessíveis à redução pelo hidrogênio.

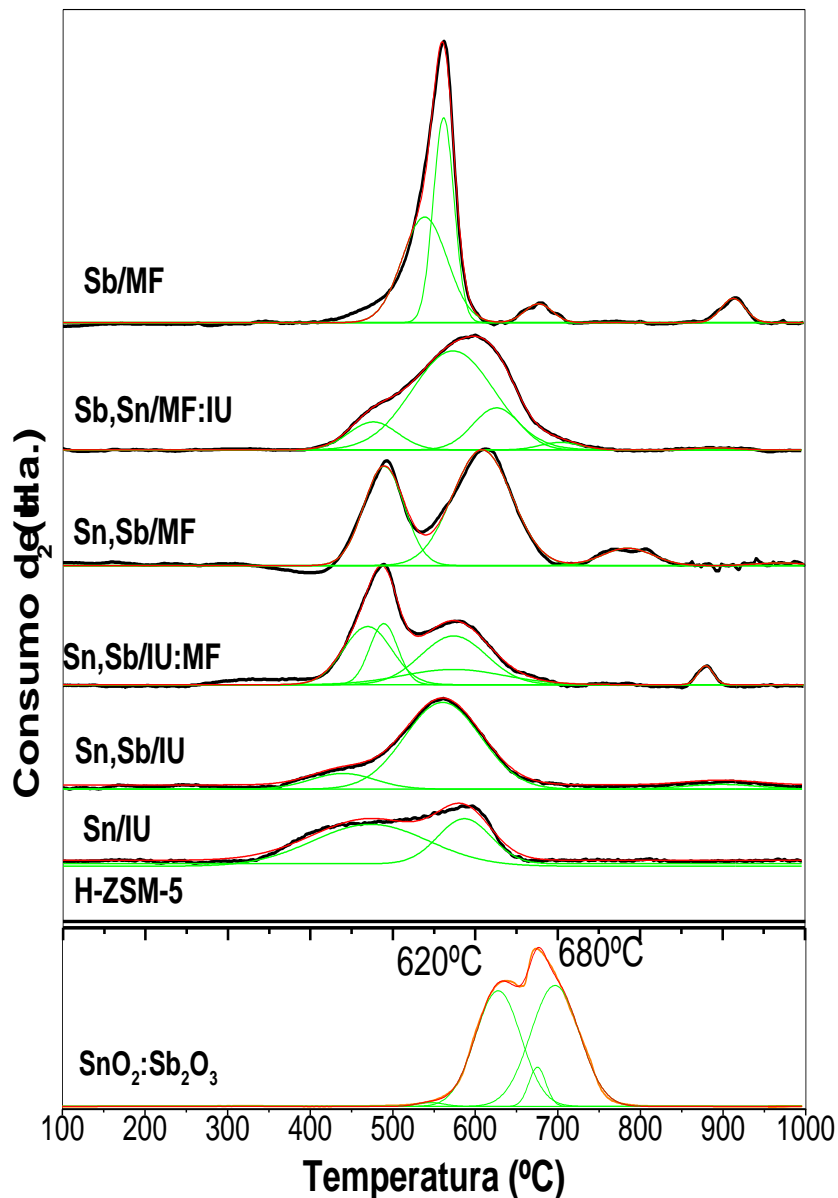


Figura 25 - Perfis de TPR do H-ZSM-5, dos catalisadores contendo estanho e antimônio em ZSM-5 e a mistura física dos óxidos, com taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  e vazão de mistura redutora de 10% de  $\text{H}_2$  em hélio.

A Tabela 8 apresenta as medidas de consumo de hidrogênio relativo a cada pico de redução. Para as amostras Sn/IU e Sb/MF é possível distinguir os picos de

redução, porém para os catalisadores bimetálicos e a mistura de óxidos foram considerados a redutibilidade relativa de hidrogênio por quantidade total de metal da amostra.

Tabela 8 - Quantificação das análises de TPR através do consumo de hidrogênio.

Amostra	T <sub>m</sub> (°C)	Espécie reduzida	Consumo H <sub>2</sub> Nominal (mmol g <sup>-1</sup> )	Consumo H <sub>2</sub> Experimental (mmol g <sup>-1</sup> )	Redutibilidade
<b>Sn/IU</b>	464	SnO <sub>2</sub> →SnO	0,55	0,46	0,84
	583	SnO→Sn <sup>0</sup>			
<b>Sb/MF</b>	538	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> →Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,75	0,56	0,74
	561	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> →SbO			
	676	SbO→Sb <sup>0</sup>			
	912	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> →Sb <sup>0</sup>			
<b>Sn,Sb/IU:MF</b>	-	-	1,28	0,48	0,37
<b>Sb,Sn/MF:IU</b>	-	-	1,26	0,86	0,68
<b>Sn,Sb/MF</b>	-	-	1,21	0,50	0,42
<b>Sn,Sb/IU</b>	-	-	1,19	0,71	0,60
<b>SnO<sub>2</sub>:Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	-	-	9,93	9,65	0,97

A redutibilidade é uma medida que pode avaliar os diferentes graus de interação dos metais com o suporte e o quanto dos sítios estão disponíveis à redução por hidrogênio. Dessa forma, avaliando os resultados pode-se inferir que para os catalisadores sintetizados pelo método de impregnação úmida resultaram em materiais com maior redutibilidade em relação aos outros materiais sintetizados por mistura física. A impregnação úmida é um método de síntese que resulta em melhor distribuição dos metais sobre o suporte. Dessa forma os metais se encontram mais acessíveis ao hidrogênio.

## 5.2. AVALIAÇÃO CATALÍTICA

A avaliação catalítica foi realizada, inicialmente, a fim de observar o comportamento do H-ZSM-5 na reação de desidratação do glicerol, a influência da adição de estanho ou antimônio ao H-ZSM-5 no desempenho catalítico na reação de desidratação oxidativa do glicerol e o desempenho catalítico da mistura física dos óxidos de estanho e antimônio. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 26 e na Tabela 9.

O desempenho catalítico da mistura física de óxido de estanho e antimônio,  $\text{SnO}_2:\text{Sb}_2\text{O}_3$ , não pôde ser avaliada devido à perda de massa do catalisador arrastado pelo fluxo reacional para o vaso coletor dos produtos durante o teste, pois a granulometria deste material se mostrou menor que a porosidade da placa de vidro sinterizado do reator.

O H-ZSM-5 apresenta alta conversão de glicerol nas primeiras horas de reação, com valor aproximado de 80%, porém a partir da segunda hora a desativação é acentuada, atingindo 28,9% de conversão na décima hora de reação, como pode ser verificado na Tabela 9. A desativação pode estar associada com a formação de depósitos de coque nos canais e cavidades do zeólito durante a reação.

A adição do estanho ao H-ZSM-5 pelo método de impregnação úmida (Sn/IU) favoreceu a conversão do glicerol, principalmente na primeira hora de reação. A amostra Sn/IU atingiu 95% de conversão na primeira hora de reação e dentre as amostras testadas foi a que apresentou os maiores valores de conversão no decorrer de todo o teste catalítico. A desativação é menos acentuada em comparação ao H-ZSM-5 puro, resultando em 44% de conversão na decima hora de reação.

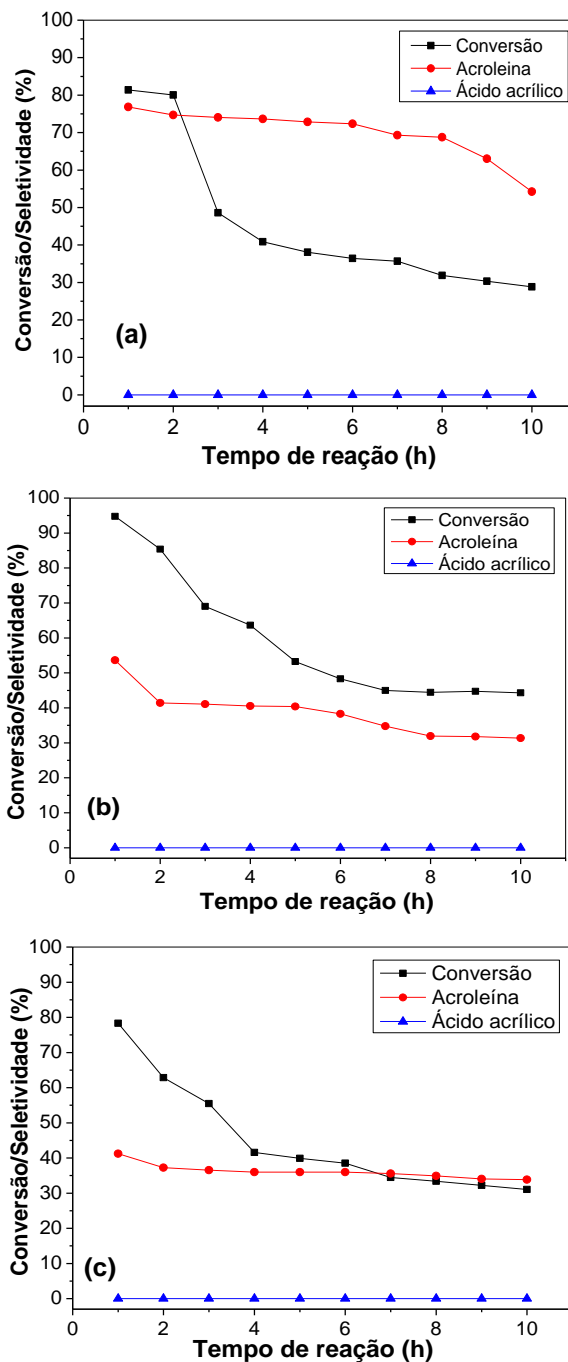


Figura 26 - Desidratação oxidativa de glicerol na presença dos catalisadores: (a) H-ZSM-5; (b) Sn/IU e (c) Sb/MF. Condições: Massa de catalisador = 100 mg; Vazão de glicerol = 2,2 mL h<sup>-1</sup>, T = 320 °C.

Ao avaliar a influência da adição de antimônio ao H-ZSM-5 pelo método de mistura física na conversão do glicerol pode-se notar que não houve diferença significativa da amostra Sb/MF em comparação ao zeólito puro, porém essa amostra apresentou apenas 4,3% de coque após o teste catalítico, sendo metade do valor de

coque formado no H-ZSM-5 e Sn/IU (8,6% e 8,5%, respectivamente). A menor formação de coque observada no catalisador Sb/MF pode estar associada ao auxílio do Sb na regeneração dos sítios ácidos através da ação de oxidação do coque depositado sobre a superfície do zeólito, favorecida pelas condições reacionais de temperatura e atmosfera oxidante.

Tabela 9 - Performance dos catalisadores H-ZSM-5, Sn/IU e Sb/MF na segunda hora de reação de desidratação oxidativa do glicerol a 320°C, pressão atmosférica e vazão de glicerol de 2,2 mL h<sup>-1</sup>.

<b>Catalisador</b>	<b>H-ZSM-5</b>	<b>Sn/IU</b>	<b>Sb/MF</b>
Conversão (%)	80,0 (28,9)	85,4 (44,3)	78,3 (31,0)
Rendimento a acroleína (%)	59,8 (15,7)	35,4 (13,9)	29,2 (10,5)
Rendimento ao ácido acrílico (%)	0,0 (0,0)	0,0 (0,0)	0,0 (0,0)
<b>Seletividade (%)</b>			
Acroleína	74,7 (54,3)	41,4 (31,3)	37,3 (33,8)
Ácido acrílico	0,0 (0,0)	0,0 (0,0)	0,0 (0,0)
Acetaldeído	0,2 (0,1)	1,6 (1,1)	1,0 (0,7)
Propanaldeído	0,0 (0,0)	0,3 (0,4)	0,1 (0,1)
Álcool alílico	0,0 (0,0)	0,0 (0,3)	0,2 (0,2)
Acetol	11,6 (5,0)	2,6 (0,9)	1,9 (1,4)
Ácido acético	1,9 (12,3)	13,6 (19,3)	13,9 (19,2)
Outros	3,6 (6,1)	3,3 (12,2)	0,4 (0,8)
Balanco de massa Carbono (%)	92,0 (77,7)	62,8 (65,6)	54,8 (56,1)
Coque (%)	8,6	8,5	4,3

\* Valores entre parênteses correspondem à décima hora de reação.

Os resultados termogravimétricos obtidos a partir das amostras utilizadas nos testes catalíticos com a finalidade de avaliar a formação de coque na superfície dos catalisadores são mostrados no APÊNDICE B.

O H-ZSM-5, Sn/IU e Sb/MF se mostraram inativos a conversão de glicerol a ácido acrílico. Segundo Breiter (1996), espécies de antimônio, quando puros, são inativos a reações de oxidação. Assim como WENG e DELMON (1992) afirmam que na oxidação de isobuteno à acroleína o antimônio puro é completamente inativo. Segundo McAteer (1979) a energia de ativação da reação de oxidação é reduzida ao

incorporar o antimônio ao estanho. Apesar de muitas publicações, ainda não é totalmente conhecido a forma de atuação do Sn e Sb nas reações de oxidação.

Assim como observado na literatura (SANTOS, 2011), o H-ZSM-5 apresentou elevado valor de seletividade à acroleína, aproximadamente 75% de seletividade foi obtido na segunda hora de reação e mesmo com a redução da conversão nas últimas horas de reação, a seletividade à acroleína ainda permanece elevada atingindo 54%.

A Figura 27 mostra as curvas de seletividade à acroleína em função do tempo de reação para os catalisadores testados.

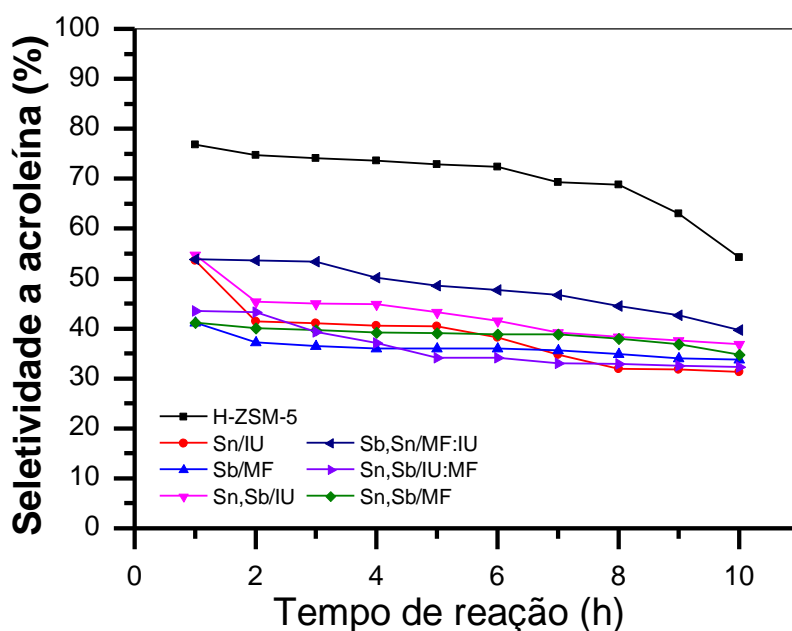


Figura 27 – Curvas de seletividade à acroleína em função do tempo de reação na desidratação oxidativa do glicerol dos catalisadores contendo estanho e/ou antimônio e do H-ZSM-5.

Comparando ao H-ZSM-5 puro, a incorporação tanto de estanho e/ou de antimônio ao H-ZSM-5 causou a redução no valor de seletividade à acroleína em aproximadamente 40%, no decorrer das dez horas de teste catalítico, comparadas todas as amostras estudadas. A redução no valor de seletividade dos catalisadores já era esperada e condiz com os cálculos estabelecidos para síntese dessas amostras,

na qual a ocupação dos íons  $\text{Sn}^{2+}$  e  $\text{SbO}^+$  não poderiam comprometer ao menos 25% do total de sítios ácidos das amostras, responsáveis pela conversão do glicerol em acroleína.

O segundo conjunto de catalisadores zeolíticos é composto simultaneamente por estanho e antimônio sintetizados pelos métodos de impregnação úmida e/ou mistura física em diferentes ordens de adição dos metais, são eles Sn,Sb/IU; Sn,Sb/MF; Sn,Sb/IU:MF e Sb,Sn/MF:IU. Os resultados dos testes catalíticos são mostrados na Figura 28 e Tabela 10.

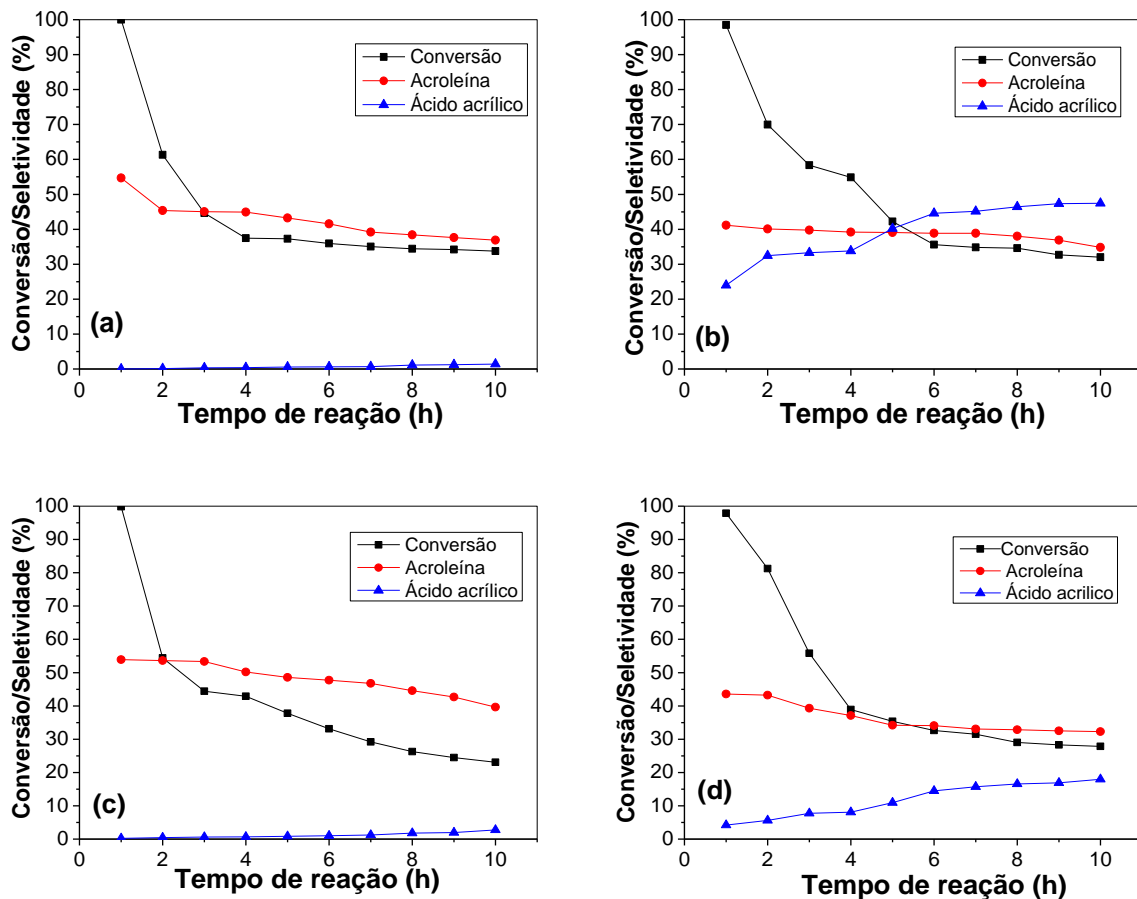


Figura 28 - Gráficos de conversão do glicerol e seletividade a ácido acrílico e acroleína gerados a partir de testes catalíticos nas condições de 320°C e pressão atmosférica das amostras (a) Sn,Sb/IU, (b) Sn,Sb/MF, (c) Sb,Sn/MF:IU e (d) Sn,Sb/IU:MF.

Todo o conjunto dos catalisadores simultaneamente contendo estanho e antimônio apresentaram, aproximadamente, 100% de conversão do glicerol na



primeira hora de reação, sugerindo que a presença de estanho nas amostras, independente do método utilizado para incorporação, favorece a conversão do glicerol. Porém no decorrer do teste catalítico os valores de conversão das amostras se equiparam ao do H-ZSM-5 puro e atingiram, na última hora de reação os valores de 34, 32, 28 e 23%, respectivamente ao Sn,Sb/IU, Sn,Sb/MF, Sn,Sb/IU:MF e Sb,Sn/MF:IU.

O ácido acrílico foi obtido apenas nos catalisadores bimetálicos, contendo simultaneamente Sn e Sb, suportados em ZSM-5. O Sn,Sb/IU e Sb,Sn/MF:IU não foram tão seletivos ao ácido acrílico, resultando em apenas 1,4 e 2,8% de seletividade na décima hora de reação. Os melhores resultados de seletividade ao ácido acrílico foram obtidos na décima hora de reação para as amostras Sn,Sb/IU:MF com 18% e Sn,Sb/MF com 47%, sendo este formado como produto majoritário na composição dos produtos reacionais e apresentou maior rendimento ao ácido acrílico (22,8%) dentre todos os catalisadores estudados.

O motivo pelo qual dois dos catalisadores bimetálicos suportados em ZSM-5 geraram ácido acrílico com alto valor de seletividade enquanto outros dois não tiveram o mesmo resultando pode ser explicado quando se avalia a relação entre seletividade ao ácido acrílico e a razão molar Sn/Sb obtida através da técnica EDS. O EDS é uma técnica de mapeamento superficial utilizando fotoelétrons com energia na faixa do raios-X, que têm a capacidade de penetração de alguns milímetros da amostra, mas que no geral resulta em uma composição de área mais superficial do catalisador, ou seja o EDS é mais representativo para a composição superficial da amostra.

Ao avaliar a Figura 29, os resultados mostram que no decorrer das 10 horas de reação a seletividade ao ácido acrílico se mostra inversamente proporcional a razão molar Sn/Sb obtida pela técnica EDS. Como já discutido neste trabalho, o antimônio,

sintetizado por mistura física, parece ter dificuldade de penetração nos poros e canais do ZSM-5, ficando então mais concentrado na superfície externa do suporte (ZHENG et al., 2003), já o estanho aparenta ter maior facilidade de distribuição nos poros do zeólito e portanto apresenta menores valores de Sn na superfície, resultando em razão molar de Sn/Sb obtido por EDS menor do que a razão obtida por EDX. Esses resultados sugerem que a formação de ácido acrílico é favorecida quando se tem uma maior proporção de antimônio em relação ao estanho e que devem ocorrer preferencialmente na superfície externa do catalisador, onde se encontram essas condições.

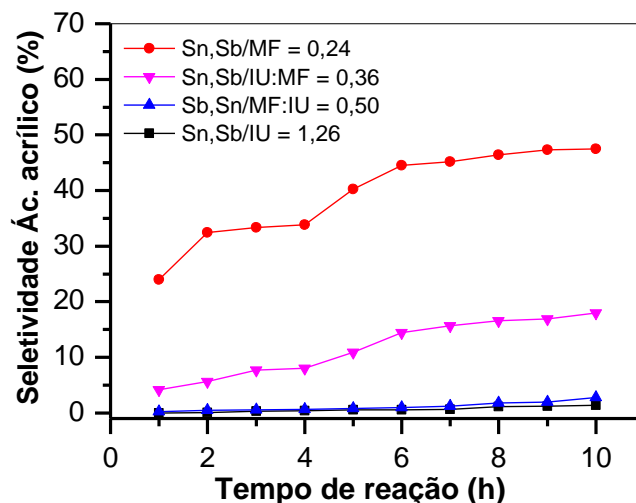


Figura 29 - Comparativo das curvas de seletividade ao ácido acrílico em relação a razão molar Sn/Sb (obtido por EDS) dos diferentes catalisadores na reação de desidratação oxidativa do glicerol a 320°C, pressão atmosférica e 2,2 mL h<sup>-1</sup> de vazão de glicerol.

A correlação entre a formação de ácido acrílico também está vinculada a maior intensidade das bandas de transferência de carga das fases mistas dos óxidos de estanho e antimônio na região de comprimento de onda igual a 340 nm, observados pela técnica de Espectroscopia UV-Vis por Reflectância Difusa. Esse resultado é mostrado na Figura 30.

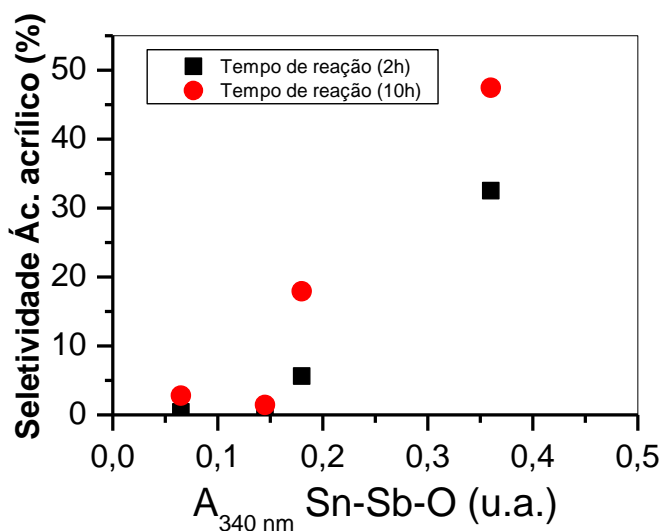


Figura 30 - Comparativo da seletividade ao ácido acrílico com a intensidade de absorbância na região de 340 nm na reação de desidratação oxidativa do glicerol a 320°C, pressão atmosférica e 2,2 mL h<sup>-1</sup> de vazão de glicerol.

Algumas reações paralelas podem competir com a formação de acroleína e ácido acrílico, como mostrado na Figura 31. Segundo esquema proposto por Diallo et al. (2016) e Katryniok et al. (2013), o acetaldeído pode ser formado a partir do craqueamento do 3-hidroxiopropanalaldeído, competindo com a formação de acroleína (DIALLO et al., 2016). É possível notar nos resultados de teste catalítico que o H-ZSM-5 produziu apenas 0,2% de acetaldeído na segunda hora de reação, provando ser um catalisador ácido seletivo à acroleína, porém quando há adição do estanho ou antimônio ao zeólito são encontradas maiores quantidades do produto de craqueamento. O acetaldeído formado no teste catalítico com H-ZSM-5 foi praticamente todo oxidado ao ácido acético, chegando a 12% na última hora de reação. O catalisador Sb,Sn/MF:IU apresentou alta seletividade ao ácido acético, chegando a 31%.

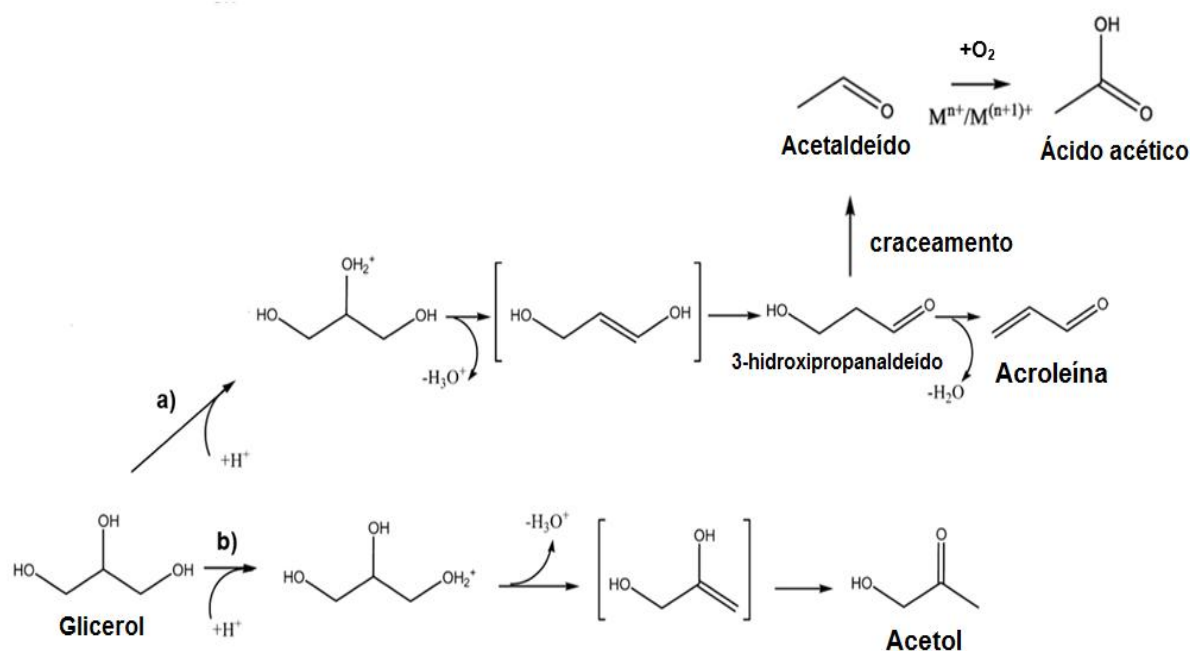


Figura 31 - Mecanismo de formação do acetol e ácido acético a partir do glicerol (KATRYNIOK et al., 2013; DIALLO et al., 2016).

Avaliando a formação de coque dos catalisadores contendo estanho e antimônio em ZSM-5 mostraram que o antimônio incorporado aos catalisadores pelo método de mistura física atua na prevenção da formação de coque, apresentando valores abaixo do teor de coque formado no catalisador H-ZSM-5 na desidratação oxidativa do glicerol. Porém para a amostra Sn,Sb/IU, o teor de coque foi superior ao teor de coque do H-ZSM-5. Esse fato acontece devido a ação do estanho de ser um catalisador utilizado em reações de polimerização, que pode estar contribuindo com a formação de coque no catalisador Sn,Sb/IU (QUEIROZ, D. P., 2000).

O balanço de massa de carbono é menor que 100% devido a formação de espécies CO<sub>x</sub> que não foram quantificados neste trabalho. Segundo a literatura, alguns catalisadores usados na desidratação oxidativa do glicerol chegam a atingir 75% de seletividade ao CO<sub>x</sub> (OMATA et al., 2015; CHIEREGATO et al., 2012; LI e ZHANG, 2016).

Tabela 10 - Performance catalítica dos diferentes catalisadores na reação de desidratação oxidativa do glicerol a 320°C, pressão atmosférica e 2,2 mL h<sup>-1</sup> de vazão de glicerol.

<b>Catalisador</b>	<b>Sn,Sb/IU</b>	<b>Sn,Sb/MF</b>	<b>Sb,Sn/MF:IU</b>	<b>Sn,Sb/IU:MF</b>
Conversão (%)	61,3 (33,7)	70,0 (32,0)	54,4 (23,1)	81,2 (27,9)
Rendimento a acroleína (%)	27,8 (12,4)	28,1 (11,1)	29,2 (9,2)	35,1 (9,0)
Rendimento ao ácido acrílico (%)	0,1 (0,5)	22,8 (15,2)	0,2 (0,6)	4,6 (5,0)
<b>Seletividade (%)</b>				
Acroleína	45,4 (36,9)	40,1 (34,8)	53,6 (39,7)	43,2 (32,3)
Ácido acrílico	0,1 (1,4)	32,5 (47,4)	0,4 (2,8)	5,6 (17,9)
Acetaldeído	0,8 (0,4)	1,4 (1,7)	5,6 (4,1)	5,2 (3,9)
Propanaldeído	0,1 (0,1)	0,8 (0,5)	0,5 (0,4)	0,1 (0,1)
Álcool alílico	0,4 (0,7)	0,4 (0,1)	1,0 (0,8)	0,1 (0,1)
Acetol	12,1 (4,5)	7,4 (4,7)	5,1 (2,4)	4,0 (2,1)
Ácido acético	6,1 (11,0)	2,6 (4,3)	23,0 (31,2)	5,6 (16,6)
Outros	3,9 (4,8)	0,9 (1,4)	1,9 (1,6)	0,5 (0,9)
Balanco de massa do Carbono (%)	68,9 (59,8)	86,1 (95,0)	91,1 (83,0)	66,9 (73,9)
Coque (%)	14,2	7,8	6,7	7,9

\* Valores entre parênteses correspondem à décima hora de reação

O desempenho catalítico das amostras testadas neste trabalho foi comparado com os catalisadores da literatura, mostrados na Tabela 11. O material que apresentou melhor resultado ao ácido acrílico foi o catalisador óxido de tungstênio, vanádio e nióbio com 46% de seletividade e 100% de conversão (OMATA et al., 2015). Já entre os catalisadores suportados em H-ZSM-5 são mostrados, o vanádio é o mais estudado na literatura. O maior valor de seletividade ao ácido acrílico foi obtido para o catalisador bimetálico de vanádio e molibdênio suportados em H-ZSM-5 que resultou em 30% de seletividade ao ácido acrílico (WITSUTHAMMAKUL E SOOKNOI, 2012).

Dentre os catalisadores suportados em ZSM-5, o catalisador contendo simultaneamente estanho e antimônio sintetizado pelo método de mistura física apresentou o melhor resultado da literatura com 32% na segunda hora de reação e chega a 47% no seu melhor resultado.

Os resultados de avaliação catalítica ainda podem ser melhorados quando se leva em consideração os valores de velocidade espacial (WHSV) utilizada neste trabalho e a utilizada pela literatura, mostrando que mesmo em condições de velocidades espaciais altas este trabalho resultou em valores de seletividade à acroleína e ácido acrílico superiores aos da literatura e algumas mudanças nas condições reacionais ainda podem aumentar o rendimento da reação.

A utilização de catalisadores menos tóxicos dos que são mostrados na literatura resultaram em um desempenho catalítico na reação de desidratação oxidativa do glicerol compatível, e inclusive superior, aos da literatura, mostrando que os catalisadores de estanho e antimônio preparados por mistura física com ZSM-5 são catalisadores seletivos ao ácido acrílico e que a conversão do glicerol em ácido acrílico é possível e economicamente viável, como mostrado no APÊNDICE C.

Tabela 11 - Comparação do desempenho catalítico de espécies de metal suportados em H-ZSM-5 na desidratação oxidativa do glicerol com a literatura passados 2 horas de teste catalítico.

Classe	Catalisador	T (°C)	WHSV (h <sup>-1</sup> )	C <sub>glicerol</sub> (%)	S <sub>Acroleína</sub> (%)	S <sub>Ác. Acrílico</sub> (%)	Referência
Óxidos mistos	Mo-VO	300	0,6	100	3	26	Deleplanque <i>et al.</i> , 2010
	W-VO			100	<1	23	
	Mo-V-Te-Nb			>99	1	28	
	W-V	318	0,5	>99	11	26	Soriano <i>et al.</i> , 2011
	W-V-Nb	290	0,4	100	51	34	Chierigato <i>et al.</i> , 2012
	W-V-Nb	265	1,4	100	21	39	Chierigato <i>et al.</i> , 2014
	W-V	300	1,9	100	29	25	Shen <i>et al.</i> , 2014
	W-Nb-O	285	4,5	99	74	<1	Omata <i>et al.</i> , 2015
	W-V-Nb-O			100	3	46	
	MoVW-5	250	0,1	100	8	30	Yun <i>et al.</i> , 2015
MoV / WO <sub>3</sub>	100			1	~16		
Zeólito (MFI)	V-Mo-HZSM-5	300	0,1	100	30	30	Witsuthammakul e Sooknoi, 2012
	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /MFI	350	3,1	100	15	17	Possato <i>et al.</i> , 2015
	V/H-ZSM-5	320	8,6	>99	53	3	Silva <i>et al.</i> , 2017
	Sn/IU	320	8,6	85 (44)	41 (31)	0 (0)	Este trabalho
	Sb/MF			78 (31)	37 (34)	0 (0)	
	Sn,Sb/IU:MF			81 (28)	43 (32)	6 (18)	
	Sb,Sn/MF:IU			54 (23)	54 (40)	<1 (3)	
	Sn,Sb/IU			61 (34)	45 (37)	<1 (1)	
Sn,Sb/MF	70 (32)			40 (35)	32 (47)		

C<sub>glicerol</sub>: Conversão; S<sub>Acroleína</sub>: Seletividade à Acroleína; S<sub>Ác. Acrílico</sub>: Seletividade ao Ácido acrílico.

\* Valores entre parênteses correspondem à décima hora de reação.

## 6. CONCLUSÕES

O zeólito ZSM-5 com perfil característico de topologia MFI foi obtido com boa cristalinidade e razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  experimental igual a 22. Os catalisadores sintetizados a partir do ZSM-5 não apresentaram mudança significativa na razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  e as propriedades físicas e texturais do ZSM-5 se mantêm preservadas mesmo após a síntese dos catalisadores Sn,Sb/ZSM-5.

A síntese dos catalisadores bimetálicos de estanho e antimônio suportados em ZSM-5 resultou em materiais com razões equimolares Sn:Sb. A ordem de adição dos metais ao suporte e o método de incorporação não influenciaram significativamente no valor de composição final dos catalisadores.

A adição de estanho e antimônio ao ZSM-5 promoveu a redução da densidade de sítios ácidos totais do zeólito, porém a densidade dos sítios ácidos fortes aumentou. A incorporação do antimônio ao ZSM-5 por mistura física resultou no surgimento de sítios ácidos com temperatura de máxima dessorção acima de  $550^\circ\text{C}$ , o mesmo não ocorreu quando o antimônio foi incorporado por impregnação úmida.

O H-ZSM-5 apresentou aproximadamente 80% de conversão de glicerol e 75% de seletividade a acroleína nas primeiras horas de reação, porém devido a formação de depósitos de coque, a conversão foi reduzida para 29%, enquanto a seletividade à acroleína permaneceu elevada até a décima hora de reação. O estanho aumentou o valor de conversão nas primeiras horas de reação, enquanto o antimônio pareceu agir na prevenção à formação de coque. A adição de estanho e antimônio ao H-ZSM-5 reduziu o valor de seletividade à acroleína em aproximadamente 40%, porém já era esperado devido à ocupação dos sítios ácidos pelos íons  $\text{Sn}^{2+}$  e  $\text{SbO}^+$ .

O estanho e o antimônio suportados em ZSM-5 se mostraram inativos na reação de desidratação oxidativa do glicerol ao ácido acrílico quando estão



separados, sendo necessária a presença simultânea dos dois metais para obtenção de ácido acrílico a partir do glicerol.

O catalisador de estanho e antimônio preparado por mistura física com ZSM-5 atingiu 47,4% de seletividade ao ácido acrílico e 40,1% de seletividade à acroleína, mostrando ser um catalisador seletivo na desidratação oxidativa do glicerol ao ácido acrílico, sendo este resultado, inclusive, maior do que alguns trabalhos da literatura.

A seletividade ao ácido acrílico se mostrou inversamente proporcional a razão molar Sn:Sb obtida por EDS. Este resultado sugere que o Sb parece ter maior dificuldade de penetração nos poros e canais do ZSM-5, ficando então mais concentrado na superfície externa do suporte. Portanto a formação de ácido acrílico é favorecida quando se tem uma maior proporção de antimônio em relação ao estanho e que devem ocorrer preferencialmente na superfície externa do catalisador, onde se encontram essas condições.

A seletividade ao ácido acrílico também foi favorecida pela formação de espécies mistas de óxidos de estanho e antimônio, confirmada pela técnica de DRS UV-Vis e por TPR-H<sub>2</sub>.

## REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP. **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis: 2016**. Rio de Janeiro, 2008.

ALBONETTI, S.; BLANCHARD, G.; BURATTIN, P.; CAVANI, F.; MASETTI, S.; TRIFIRÓ, F. Propane ammoxidation to acrylonitrile over a tin-based mixed-oxide catalyst. **Catalysis Today**, 42, 283-295, 1998.

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

ARTETXE, M. et al. Cracking of High Density Polyethylene Pyrolysis Waxes on HZSM-5 Catalysts of Different Acidity. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 52, n. 31, 10637–10645, 2013.

BAO, S. et al. Preparation and properties of hydrocarbon dispersible HZSM-5 nanocrystals for quasi-homogeneous catalytic cracking of n-dodecane. **Microporous and Mesoporous Materials**, 143, n. 2-3, 458–466, 2011.

BARANNIK, G. B.; VANYAMINOV, S. A. Influence of ammonia on propylene oxidation on tin-antimony and bismuth-antimony catalysts. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 4, n. 4, 437-442, 1976.

BARROS, I. C. L. **Estudo e Aplicação dos Sistemas ZSM-5 Contendo Nióbio**. 2007. 146f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de Brasília, Brasília, 2007.

BASF. **BASF inaugura Complexo Acrílico de escala mundial em Camaçari**. Disponível em: <<https://www.basf.com/br/pt/newsreleases/2015/06/201506019-r1.html>>. Acesso em: 30 Jun. 2016.

BEATRIZ, A.; ARAUJO, Y. J. K.; LIMA, D. P. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. **Química Nova**, v. 34, n. 2, p. 306-319, 2011.

BELLO, F. DE O. **Desenvolvimento Tecnológico Orientado ao Mercado – Um Estudo de Caso na Cadeia Produtiva do Ácido Acrílico**. 2008. 97f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

BNDES. **Potencial de diversificação da indústria química brasileira. Relatório 6 – Modelo econômico-financeiro: Metionina**. Rio de Janeiro, 2014.

BRASIL. Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014. Dispõe sobre a adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel comercializado com o consumidor final. **Diário Oficial República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 24 set. 2014. Disponível em: <[https://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2011-2014/2014/lei/l13033.htm](https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2011-2014/2014/lei/l13033.htm)>. Acesso em: 15 out. 2015.

CALDARARU, M.; OVENSTON, A.; SPRÎNCEANA, D.; WALLS, J. R.; IONESCU, N. I. Surface dynamics in tin dioxide-containing catalysts III. Catalysis and the surface conductivity of antimony-doped tin dioxide. **Applied Catalysis A: General**, 141, 31-44, 1996.

CALDARARU, M.; THOMAS, M. F.; BLAND, J.; SPRANCEANA, D. Redox processes in Sb containing mixed oxides used in oxidation catalysis I. Tin dioxide assisted antimony oxidation in solid state. **Applied Catalysis A: General**, 209, 383–390, 2001.

CARRIÇO, C. S. **Desidratação de glicerol a acroleína, em fase gasosa, sobre catalisadores derivados do precursor lamellar de estrutura MWW**. 2012. 108f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2012.

CASTRO, M. S.; ALDAO, C. M. Characterization of SNO<sub>2</sub>-Varistors with Different Additives. **Institute of Materials Science and Technology**. Argentina, 1997.

CHIEREGATO A.; F. BASILE; P. CONCEPCIÓN; S. GUIDETTI; G. LIOSI; M. D. SORIANO; C. TREVISANUT; F. CAVANI; J. M. LÓPEZ NIETO. Glycerol oxidehydration into acrolein and acrylic acid over W–V–Nb–O bronzes with hexagonal structure. **Catalysis Today**, 197, 58–65, 2012.

CHIEREGATO A.; SORIANO, M. D.; BASILE, F.; LIOSI, G.; ZAMORA, S.; CONCEPCIÓN, P.; CAVANI, F.; NIETO LÓPEZ, J. M. One-pot glycerol oxidehydration to acrylic acid on multifunctional catalysts: Focus on the influence of the reaction parameters in respect to the catalytic performance. **Applied Catalysis B: Environmental**, 150–151, 37–46, 2014.

COLPO, D. P. **Síntese e caracterização de catalisadores de zsm-5 e sapo-34 para conversão de etanol em olefinas leves**. 2013. 108f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Maria, 2013.

DA SILVA, A. O. S. **Síntese e Caracterização de Catalisadores de Ferro e Cobalto Suportados nas Zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 para a Conversão de Gás de Síntese em Hidrocarbonetos**. 2004. 203f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2004.

DE ARRUDA, P. V.; RODRIGUES, R. C. L. B.; FELIPE, M. G. A.; Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica. **Revista Analytica**, 26, dez. 2006/Jan. 2007.

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, 351–358, 2010.

DENG, H.; HOSSENLOPP, J. M. Combined X-ray Diffraction and Diffuse Reflectance Analysis of Nanocrystalline Mixed Sn(II) and Sn(IV) Oxide Powders. **J. Phys. Chem. B**, 109, 66-73, 2005.

DEUTSCHMANN, O.; KNOZINGER, H.; KOCHLOEFL, K.; TUREK, T. Heterogeneous catalysis and solid catalysts. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, Germany, 2009.

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, 58–62, 2016.

ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA – EEL/USP. **Potencial padrão de redução.** Disponível em:

<[https://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/198273/448/potenciais\\_3.pdf](https://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/198273/448/potenciais_3.pdf)>.

Acesso em: 08 de Ago de 2017.

FEJES, P.; NAGY, J. B.; KOVÁCS, K.; VANKÓ, G. Synthesis of tin (IV) silicalites (MFI) and their characterization A Mossbauer and MAS NMR spectroscopy study. **Applied Catalysis A: General**, 145, 155-184, 1996.

FIGUERAS, F.; GASIOR, M.; GRZYBOWSKA, B.; PORTEFAIX, J. L. Oxidation of o-xylene on tin-antimony oxides. **React. Kinet. Catal. Lett.**, 20, 3-4, 1982.

FULLER, M. J.; WARWICK, M. E. The catalytic oxidation of carbon monoxide on tin(IV) oxide. **Journal of Catalysis**, 29, 441-450, 1973.

GOMES JÚNIOR, W. A. **Aplicações dos heteropoliácidos do tipo kegging à acilação Friedel-Crafts e à síntese de chalconas.** 2008. 161f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2008.

GONÇALVES, M. L. **Síntese e caracterização de zeólitas zsm-5 por diferentes rotas e seu emprego na produção de olefinas leves a partir de etanol.** 2006. 107f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.

GONZÁLEZ, M. D.; CESTEROS, Y.; SALAGRE, P. Establishing the role of Brønsted acidity and porosity for the catalytic etherification of glycerol with tert-butanol by modifying zeolites. **Applied Catalysis A, General**, 450, 178–188, 2013.

GONZÁLES, N. O.; CHAKRABORTY, A. K.; BELL, A. T. **Catal. Lett.**, 50, 135, 1998.  
GORA, L.; SULIKOWSKI, B.; SERWICKA, E. M. Formation of structured silicalite-I/ZSM-5 composites by a self-assembly process. **Applied Catalysis A: General** 325, 316–321, 2007.

GREGG, S. J., SING, K. S. W. **Adsorption, Surface area and Porosity.** Academic Press, London, 1982.

HALÁSZ, J.; VARGA, K.; FEJES, P.; LÁSZLÓ, J.; HERNÁDI, K. The mechanisms of the ammoxidations of propene and isobutene to pyridines over mixed Sn-Sb-Te oxides catalysts. **Applied Catalysis**, 34, 135-152, 1987.

HIDALGO, C. V.; ITOH, H.; HATTORI, T.; NIWA, M.; MURAKAMI, Y. Measurement of the acidity of various zeolites by temperature-programmed desorption of ammonia. *Journal of Catalysis*, 85, 362-369, 1984.

JAHN, S. L. **Síntese de zeólitas ZSM-5 e avaliação da seletividade a para-xileno**. 1987. 112f. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 1987.

KATRYNIOK, B.; PAUL, S.; DUMEIGNIL, F. Recent developments in the field of catalytic dehydration of glycerol to acrolein. **ACS Catal**, 3, 1819-1834, 2013.

KAVIYARASU, K.; SAJAN, D.; DEVARAJAN, P. A. A rapid and versatile method for solvothermal synthesis of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystals under mild conditions. **Appl Nanosci**, 3, 529-533, 2013.

LACARRIERE, A. et al. Methanol to hydrocarbons over zeolites with MWW topology: Effect of zeolite texture and acidity. **Applied Catalysis A: General**, 402, n. 1-2, 208–217, 2011.

LI, B.; LI, S.; WANG, Y.; LI, N.; LIU, X.; LIN, B. Study on antimony oxide self-assembled inside HZSM-5. **Journal of Solid State Chemistry**, 178, 1030–1037, 2005.

LI, X.; ZHANG, Y. Oxidative Dehydration of Glycerol to Acrylic Acid over Vanadium-Substituted Cesium Salts of Keggin-Type Heteropolyacids. **ACS Catal**, 6, 2785–2791, 2016.

LIU, L.; WANG, B.; DU, Y.; ZHONG, Z.; BORGNA, A. Bifunctional Mo<sub>3</sub>VO<sub>x</sub>/H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for one-step conversion of glycerol to acrylic acid: Catalyst structural evolution and reaction pathways. **Applied Catalysis B: Environmental**, 174–175, 1–12, 2015.

LIU, R.; WANG, T.; CAI, D.; JIN, Y. Highly Efficient Production of Acrylic Acid by Sequential Dehydration and Oxidation of Glycerol. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 53, 8667–8674, 2014.

LUNA, F. J. E SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Quim. Nova**, 24, 885-892, 2001.

MAL, N. K.; RAMASWAMY, V.; RAJAMOHANAN, P. R.; RAMASWAMY, A. V. Sn-MFI molecular sieves: synthesis methods,  $^{29}\text{Si}$  liquid and solid MAS-NMR,  $^{119}\text{Sn}$  static and MAS NMR studies. **Microporous Materials**, 12, 331-340, 1997.

MARS, P.; VAN KREVELEN, D. W. Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts. **Chemical Engineering Science**, 3, 41-59, 1954.

MASCARENHAS, A. J. S.; OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. O. Peneiras Moleculares: Selecionando Moléculas por seu Tamanho. **Química Nova na Escola**, 2, 25-34, 2001.

MASCARENHAS, A. J. S. **Utilização dos catalisadores zeolíticos Fe-, Co- e Cu-MCM-22 na decomposição dos óxidos de nitrogênio**. 2004. 236f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

McATEER, J. C. **Study of the oxidative reactions of butenes over mixed tin-antimony oxides**. Imperial Chemical Industries Limited, Cheshire, 1979.

MENDES, D. B.; SERRA, J. C. V. Glicerina: uma abordagem sobre a produção e o tratamento. **Revista Liberato**, 13, 01-134, 2012.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO (MAPA). **Anuário estatístico da agroenergia 2014: statistical yearbook of agrienergy 2014**. Brasília, p. 205, 2015.

MOTA, C. J. A.; DA SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Quim. Nova**, 32, 639-648, 2009.

MUSTAFA, G. S. **Avaliação econômica de projetos industriais**. Apostila de Planejamento de Processos apresentado ao Curso de Engenharia Química, Universidade Salvador, Salvador, 2009.

NARAYANANA, S.; SULTANAA, A.; THINH, Q. L.; AUROUX, A. A comparative and multitechnical approach to the acid character of templated and non-templated ZSM-5 zeolites. **Applied Catalysis A: General**, 168, 373-384, 1998.

OLIVEIRA, M. Glicerina que sobra da produção de biodiesel será usada para produzir polipropileno. **Pesquisa FAPESP**, 149, 2008.

OMATA, K.; MATSUMOTO, K.; MURAYAMA, T.; UEDA, W. Direct oxidative transformation of glycerol to acrylic acid over Nb-based complex metal oxide catalysts. **Catalysis Today**, 259, 205–212, 2015.

ONO, T.; HILLIG, K. W.; KUCZKOWSKI, R. L. The mechanism of the oxidation of propene to acrolein over antimony-tin mixed oxide catalysts. **Journal of Catalysis**, 123, 236-244, 1990.

PAULA, A. S.; POSSATO, L. G.; RATERO, D. R.; CONTRO, J.; KEINAN-ADAMSKY, K.; SOARES, R. R.; GOOBES, G.; MARTINS, L.; NERY, J. G. One-step oxidehydration of glycerol to acrylic acid using ETS-10-like vanadosilicates. **Microporous and Mesoporous Materials**, 232, 151 – 160, 2016.

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

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. **J. Braz. Chem. Soc.**, 24, 100-105, 2013.

QUEIROZ, D. P. **Diagrama de fases, propriedades térmicas e morfológicas de blendas de poli(ácido láctico) e poli(metacrilato de metila)**. 2000. 127f. Tese (Doutorado em química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.



RAMOS, I. G. **Zeólitos como dispositivo de liberação prolongada de rinconforol**. 2012. 174f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2012.

RASOULI, M. et al. Influence of monovalent cations ion-exchange on zeolite ZSM-5 in separation of para-xylene from xylene mixture. **Microporous and Mesoporous Materials**, 150, 47–54, 2012.

ROBERGE, D. M.; HAUSMANN, H.; HÖLDERICH, W. F. Dealumination of zeolite beta by acid leaching: a new insight with two-dimensional multi-quantum and cross polarization  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 4, 3128-3135, 2002.

ROUQUEROL, F., ROUQUEROL, J., SING, K. **Adsorption by Powders and Porous Solids – Principles, Methodology and Applications**. London, Academic Press, 1999.

SALA, F.; TRIFIRÓ, F. Oxidation catalysts based on tin-antimony oxides\*. **Journal of catalysis**, 34, 68-78, 1974.

SALBEGO, P. R. dos S. **Síntese e caracterização de zeólitas zsm-5 por diferentes rotas e seu emprego na produção de olefinas leves a partir de etanol**. 2014. 114f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2014.

SANTOS, F. T. C. **Síntese e Caracterização de peneiras moleculares contendo bismuto (SÁBiOs) e sua potencial aplicação catalítica**. 2011. 87f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Bahia, Salvador. 2011.

SARAVANAN, V. et al. Recovery of 1-butanol from aqueous solutions using zeolite ZSM-5 with a high Si/Al ratio; suitability of a column process for industrial applications. **Biochemical Engineering Journal**, 49, n. 1, 33–39, 2010.

SCHMAL, M. Catálise Heterogênea. Rio de Janeiro: **Synergia**, p.193. 2012.

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, 168–177, 2014.

SILVA, T. Q.; DOS 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 bifunctional V/H-zeolite catalysts with different zeolite topologies. **Catalysis Today**, 289, 38–46, 2017.

SISTEMA DE ANÁLISE DAS INFORMAÇÕES DE COMÉRCIO EXTERIOR - ALICE WEB. Disponível em: <<http://aliceweb.mdic.gov.br/>>. Acesso em: 20 Jan. 2017.

SORIANO, M. D.; CONCEPCIÓN, P.; LÓPEZ NIETO, J. M.; CAVANI, F.; GUIDETTI, S.; TREVISANUT, C. Tungsten-Vanadium mixed oxides for the oxidehydration of glycerol into acrylic acid. **Green Chem.**, 13, 29-54, 2011.

SUN, W.; WANG, X.; YANG, J.; LU, J.; HAN, H.; ZHANG, Y.; WANG, J.; Pervaporation separation of acetic acid–water mixtures through Sn-substituted ZSM-5 zeolite membranes. **Journal of Membrane Science**, 335, 83–88, 2009.

STELZER, J. B.; CARO, J.; FAIT, M. Oxidative dehydrogenation of propane on TiO<sub>2</sub> supported antimony oxide/vanadia catalysts. **Catalysis Communications**, 6, 1–5, 2005.

VAN DER GAAG, F. J. **ZSM-5 type zeolites: Synthesis and use in gasphase reactions with ammonia**, Nederland, 1987.

THANASILP, S.; SCHWANK, J.W.; MEEYOO, V.; PENG PANICH, S.; HUNSOM, M. Preparation of supported POM catalysts for liquid phaseoxydehydration of glycerol to acrylic acid. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 380, 49–56, 2013.

THANASILP, S.; SCHWANK, J.W.; MEEYOO, V.; PENG PANICH, S.; HUNSOM, M. One-pot oxydehydration of glycerol to value-added compounds over metal-doped SiW/HZSM-5 catalysts: Effect of metal type and loading. **Chemical Engineering Journal**, 275, 113–124, 2015.

THANASILP, S.; SCHWANK, J.W.; MEEYOO, V.; PENGPANICH, S.; HUNSOM, M. One-pot oxydehydration of glycerol to value-added compounds over metal-doped SiW/HZSM-5 catalysts: Effect of metal type and loading. **Chemical Engineering Journal**, 275, 113–124, 2015.

TRIMM, D. L.; GABBAY, D. S. **Kinetics and mechanism of oxidation of butane isomers over a tin oxide+antimony oxide catalyst**. Department of chemical engineering and chemical technology, Imperial College, London, 1970.

VAN SANTEN, R. A.; KRAMER, G. J. Reactivity Theory of Zeolitic Brønsted Acidic Sites. **Chem. Ver.**, 95, 637-660, 1995.

VOLTA, J. C.; BUSSIÈRE, P.; COUDURIER, G.; HERRMANN, J. M.; VEDRINE, J. C. Tin-antimony mixed oxides: tentative active site identification. **Applied Catalysis**, 16, 315-328, 1985.

WENG, L.; DELMON, B. Phase cooperation and remote control effects in selective oxidation catalysts. **Applied Catalysis A: General**, 81, 141-213, 1992.

WITSUTHAMMAKUL, A.; SOOKNOI, T. Direct conversion of glycerol to acrylic acid via integrated dehydration–oxidation bed system. **Applied Catalysis A: General**, 413– 414, 109– 116, 2012.

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

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 Catal.**, 5, 82–94, 2015.

XIN, H.; LI, X.; FANG, Y.; YI, X.; HU, W.; CHU, Y.; ZHANG, F.; ZHENG, A.; ZHANG, H. LI, X. Catalytic dehydration of ethanol over post-treated ZSM-5 zeolites. **Journal of Catalysis**, 312, 204–215, 2014.

ZAKARIA, Z. Y.; LINNEKOSKI, J.; AMIN, N. A. S. Catalyst screening for conversion of glycerol to light olefins. **Chemical Engineering Journal**, 207-208, 803–813, 2012.

ZAVOIANU, R., URDA, A., BÂRJEGA, R., ANGELESCU, E. Comparasion between the aromatisation of C<sub>4</sub> hydrocarbons on Ga- and Sb-modified ZSM-5 zeolites prepared by diferente Techniques. **Prog. Catal.**, v. 12, n. 1, p. 69-82, 2003.

ZHANG, L.; PAN, C.; LIU, Y. Gram-scale synthesis and optical properties of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> octahedron microcrystals. **Materials Letters**, 75, 29–32, 2012.

ZHANG, H.; SUN, K.; FENG, Z.; YING, P.; LI, C. Studies on the SbO<sub>x</sub> species of SbO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts for methane-selective oxidation to formaldehyde. **Applied Catalysis A: General**, 305, 110–119, 2006.

ZHANG, S.; ZHOU, Y.; ZHANG, Y.; HUANG, L. Effect of K Addition on Catalytic Performance of PtSn/ZSM-5 catalyst for propane dehydrogenation. **Catal Lett**, 135, 76–82, 2010.

ZHANG, Y.; ZHOU, Y.; HUANG, L.; XUE, M.; ZHANG, S. Sn-modified ZSM-5 as support for platinum catalyst in propane dehydrogenation. **Ind. Eng. Chem**, 50, 7896-7902, 2011.

ZHENG, S.; JENTYS, A.; LERCHER, J. A. On the enhanced para-selectivity of HZSM-5 modified by antimony oxide. **Journal of Catalysis**, 219, 310–319, 2003.

ZHOU, C. C.; BALTRAMINI, J. N.; FAN, Y. X.; LU, G. Q. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. **Chem. Soc. Rev.**, 37, 527–549, 2008.

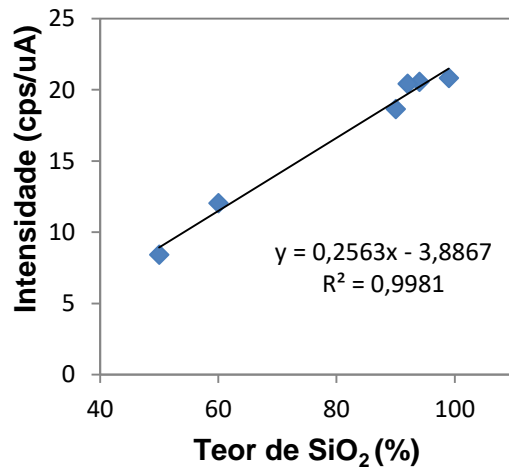
## APÊNDICE A - Curvas analíticas para cálculo do EDX

Padrões de Alumina e Silica gel 60 para curvas analíticas utilizada na quantificação em EDX.

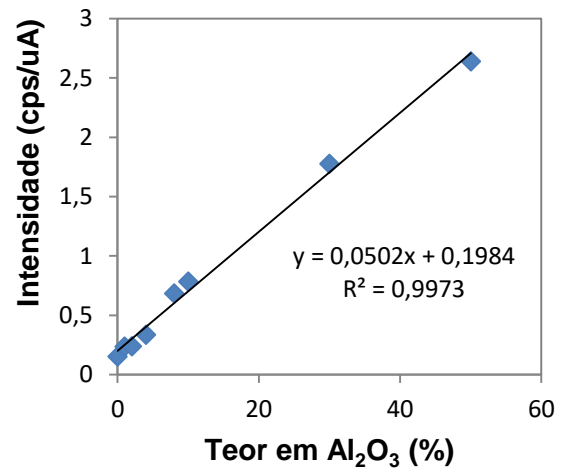
Padrão	%SiO <sub>2</sub>	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
P01	100	0
P02	98	2
P03	96	4
P04	94	6
P05	92	8
P06	90	10
P07	80	20
P08	70	30
P9	60	40
P10	50	50

Curvas de calibração geradas a partir dos resultados do EDX para cálculo do teor de

(a) SiO<sub>2</sub>, (b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



(a)

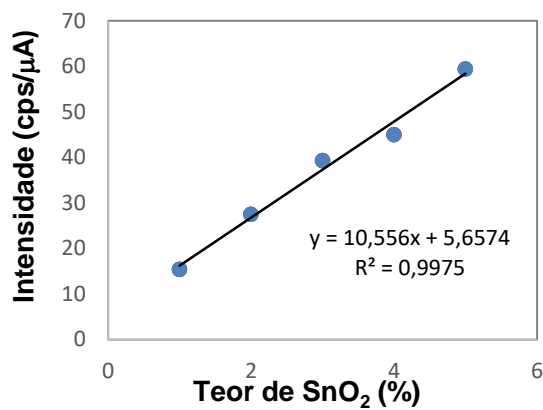


(b)

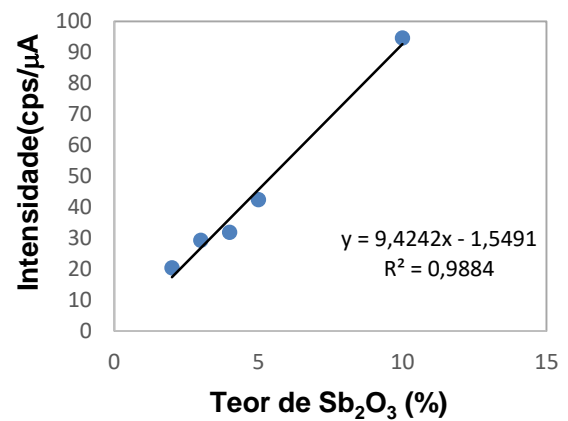
Padrões de Silica gel 60 e óxidos de estanho (IV) e antimônio (III) para curva analítica para quantificação em EDX.

Padrão	%SnO <sub>2</sub>	%Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%SiO <sub>2</sub>
A	1	1	98
B	2	2	96
C	3	3	94
D	4	4	92
E	5	5	90
F	10	10	80

Curvas de calibração geradas a partir dos resultados do EDX para cálculo do teor de (c) SnO<sub>2</sub> e (d) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nas amostras estudadas.



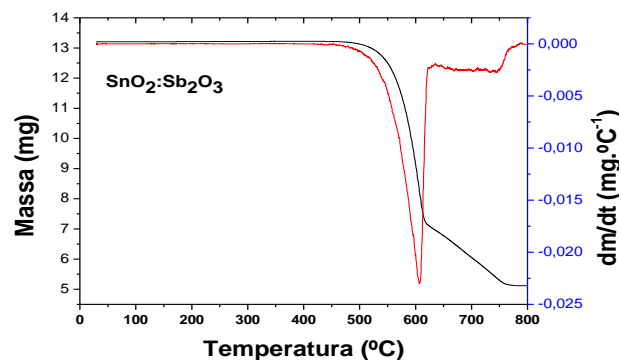
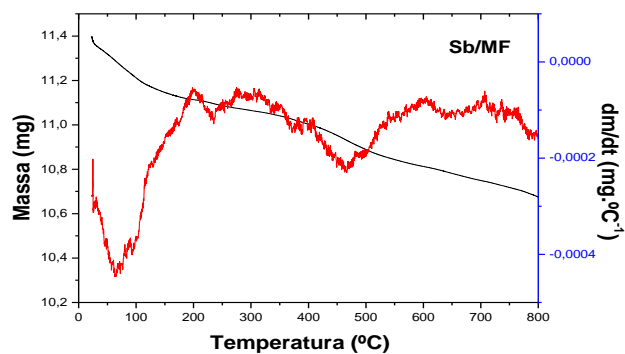
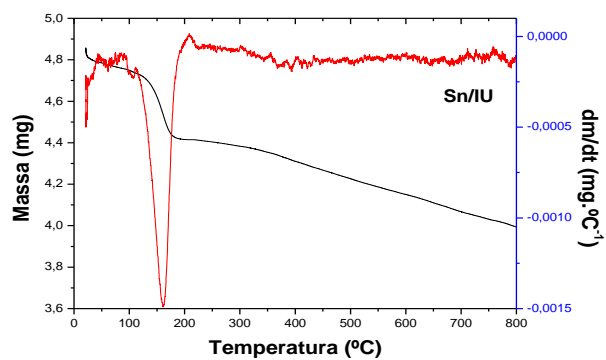
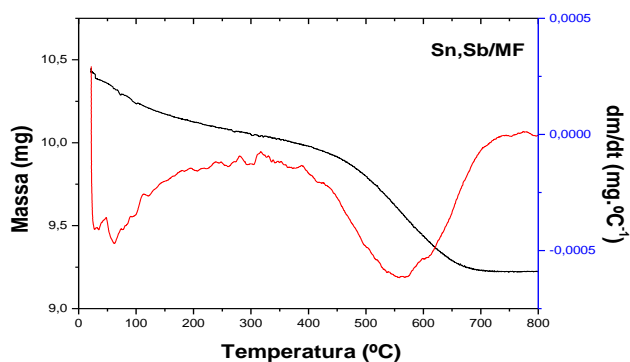
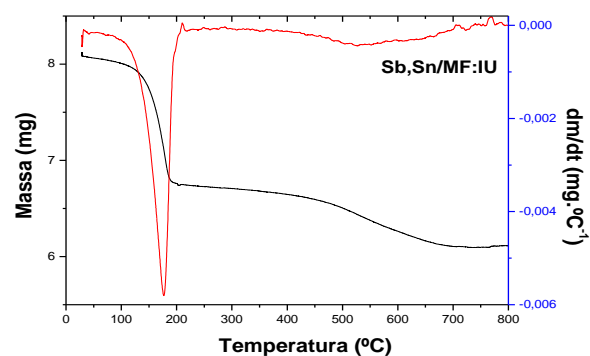
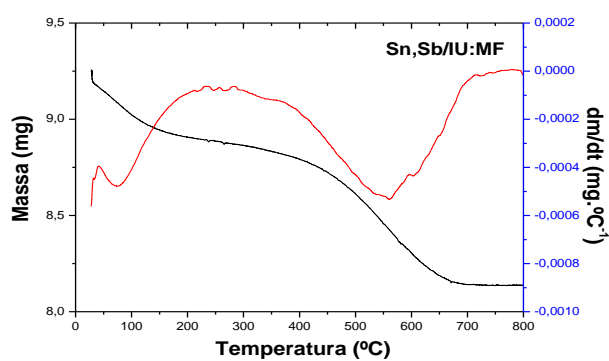
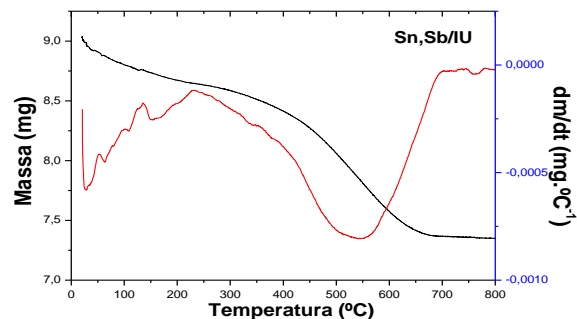
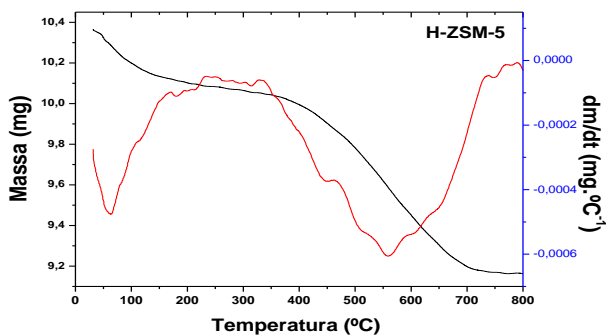
(c)



(d)

**APÊNDICE B – Termogravimetria dos catalisadores após teste catalítico**

Temperatura de análise variando de 25 a 1000°C, taxa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup> e fluxo de 50 mL min<sup>-1</sup> de oxigênio.



## **APÊNDICE C – Estudo de viabilidade econômica do processo de produção do ácido acrílico a partir do glicerol**

A partir da pesquisa de mercado, mostrado na Tabela 1, chegou-se à conclusão que a demanda nacional de ácido acrílico em 2014 foi de 55.000 toneladas, sendo este valor considerado para estudo de viabilidade econômica de instalação de uma unidade de produção de ácido acrílico a partir do glicerol com capacidade de produção de 55.000 ton/ano de ácido acrílico e 67.000 ton/ano de acroleína, considerando os rendimentos a ácido acrílico e acroleína obtidos da reação de desidratação oxidativa do glicerol sobre catalisadores contendo simultaneamente estanho e antimônio preparados por mistura física com ZSM-5, resultando nos valores de rendimento iguais a 28,1% à acroleína e 22,8% ao ácido acrílico.

Os preços do ácido acrílico e glicerol foram obtidos a partir da média do preço trabalhado no mercado no período de 2006 a 2016, visto na Tabela 1, sendo o ácido acrílico com preço de importação de 1478 US\$/ton e o glicerol purificado para exportação 500 US\$/ton (ALICEWEB, 2017). O preço da acroleína foi estimado no custo de produção no mercado nacional, sendo igual a 1000 US\$/ton (BNDES, 2014)

O sistema catalítico de bancada, mostrado na Figura 12, foi utilizado como base para estimar o custo dos equipamentos principais em um processo industrial simplificado, representado na Figura 32 e para o dimensionamento preliminar dos equipamentos nas condições reacionais do teste catalítico de bancada, considerando um *scale-up* para uma unidade industrial.



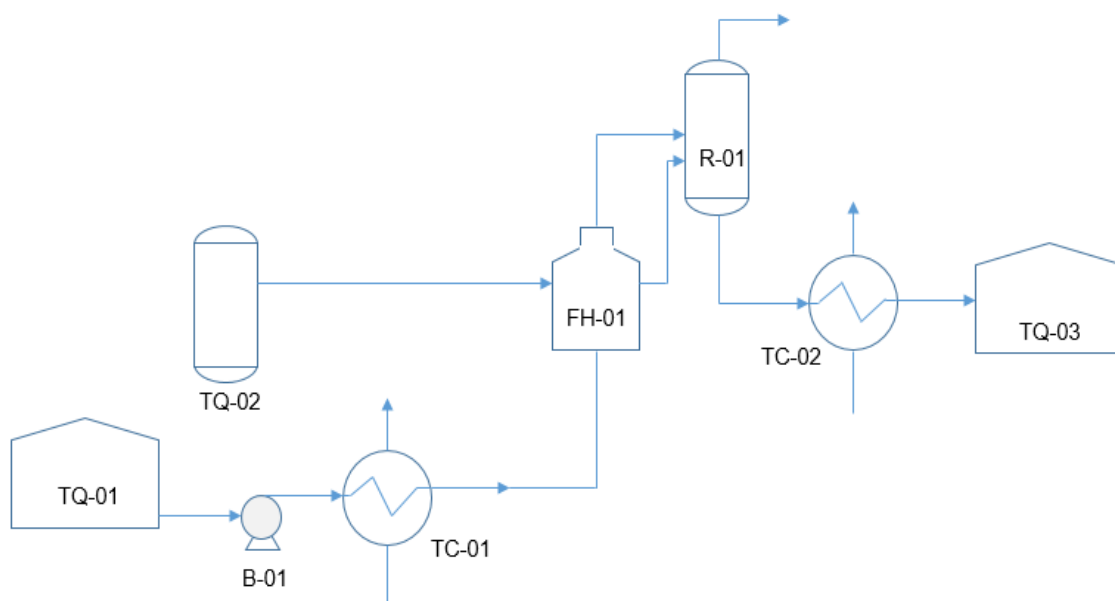


Figura 32 - Fluxograma do processo simplificado.

As estimativas de custo dos equipamentos principais de uma unidade industrial de conversão do glicerol em ácido acrílico são mostrados na Tabela 12.

Tabela 12 – Estimativa do custo dos equipamentos principais de uma unidade de processamento de glicerol em ácido acrílico

<b>Equipamento</b>	<b>kUS\$ CIF, BA, Dez/2017</b>
B-01	21,4
FH-01	2.714,5
R-01	3.274,9
TQ-01	2.936,9
TQ-02	3.303,6
TQ-03	2.364,9
TC-01	318,0
TC-02	242,3
<b>TOTAL</b>	<b>MMUS\$ 15,2</b>

O investimento total é dividido em investimento fixo, capital de giro e despesas financeiras durante a construção, sendo esta considerada com carência. O investimento fixo retrata os custos dos equipamentos, juntamente com as instalações industriais para operação dos mesmos, da montagem e do projeto (quando houver) e das edificações. O mesmo é dividido em investimento fixo direto e indireto para diferenciar aqueles que são mais diretamente ligados ao processo produtivo daqueles que não são.

Tabela 13 – Estimativa de investimento total de uma unidade de conversão de glicerol a ácido acrílico com capacidade para 55.000 mil ton/ano.

<b>Investimentos</b>	<b>Custo (MMUS\$)</b>
Indireto	23,0
Direto	64,1
Capital de Giro	2,6
<b>Investimento Total</b>	<b>89,7</b>

Uma estimativa inicial dos custos fixos e variáveis de uma unidade de produção de ácido acrílico a partir do glicerol estão representado na Tabela 14. Os custos fixos e custos variáveis, normalmente, compreendem as despesas com mão de obra, manutenção, aquisição de matéria-prima, combustíveis, energia elétrica, produtos químicos e etc. Os custos fixos foram estimados em MMUS\$ 11,7/ano e custo variável em MMUS\$ 19,5/ano.

O valor residual é o montante de recursos financeiros que a empresa pode obter ao final da vida útil. A depreciação é contabilmente definida como a despesa equivalente à perda de valor de determinado bem em um determinado período (considerado para este estudo como sendo de 10 anos). As estimativas de valor residual e depreciação linear foram, respectivamente, MMUS\$ 5,0 e MMUS\$ 8,5.

As receitas dessa unidade de produção representam o montante bruto que a empresa adquire ao vender seus produtos, que são o ácido acrílico e a acroleína, os resultados de estimativa de receita para a unidade são mostrados na Tabela 14.

Tabela 14 - Estimativa de receita anual para unidade de produção de ácido acrílico a partir do glicerol.

<b>Produto</b>	<b>Qtd. (ton/ano)</b>	<b>Preço (US\$/ton)</b>
Ácido Acrílico	55.000	1478,00
Acroleína	67.000	1000,00
<b>Receita total (MMUS\$/ano)</b>		<b>149,1</b>

O fluxo de caixa mostrado na Tabela 15 foi utilizado para analisar todo o movimento monetário ao longo da vida útil do projeto. O fluxo ocorre, basicamente, através de entrada e saída de caixa. As entradas são constituídas pelas receitas e valor residual. As saídas de caixa são o custo variável, custo fixo, impostos e investimento total. A depreciação não se enquadra como entrada ou saída ela está posicionada no fluxo de caixa apenas como uma estratégia de diminuição no valor do imposto de renda pago (MUSTAFA, 2009).

O investimento total foi dividido pelos três primeiros anos (2018, 2019 e 2020), sendo considerado que em 2018 deveria ser pago 20% do total da dívida e nos dois anos seguintes seriam pagos 40% da dívida em cada ano.



Neste estudo foi considerado taxa mínima de atratividade (TMA) de 15% e os critérios econômicos adotados foram: valor presente líquido (VPL), Índice de lucratividade (VPL/INV) e Taxa Interna de Retorno (TIR). Os resultados obtidos a partir do fluxo de caixa mostrado na Tabela 15 foram: VPL de MMUS\$ 230,69; VPL/INV igual a 4,52 e TIR de 58%.

Em três critérios de avaliação econômica o investimento na unidade de produção de ácido acrílico a partir do glicerol operando sob condições de reação catálise heterogênea em fase vapor, com catalisador de estanho e antimônio em ZSM-5 que irá fornecer uma capacidade de operação de 55.000 ton/ano se mostrou economicamente viável.