

Conversão hidrotérmica de magadiita a mordenita: implicações das alterações nos sítios ácidos para a reação catalítica de desidratação do glicerol

Rafael C. Lima¹; Felipe F. Barbosa¹; Joaquin M. Ortigosa²; Tiago P. Braga¹; Christian W. Lopes³; Sibele B. C. Pergher¹

¹Laboratório de Peneiras Moleculares, Instituto de Química, UFRN, Rio Grande do Norte, Brasil.

²Laboratório de Nanotecnología Molecular, Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Alicante, Alicante, Espanha.

³Laboratório de Catálise e Caracterização de Materiais, Departamento de Química, UFPR, Curitiba, Brasil.

Resumo/Abstract

RESUMO – A conversão de fases de silicatos tem sido tema de relevância acadêmica devido às possibilidades de novas rotas de síntese e de novos materiais com propriedades peculiares às fases de partida e final. O silicato magadiita é puramente silíceo e a adição de alumínio e/ou outros componentes direcionadores de estrutura ao sistema pode levar à formação de zeólitas, como a mordenita. Neste estudo, uma série de materiais oriundos de um processo de transição de fase entre o silicato lamelar magadiita e a zeólita mordenita foram aplicados na desidratação do glicerol como reação modelo para complementar a avaliação dos sítios ativos no decorrer do processo.

Palavras-chave: magadiita, mordenita, conversão hidrotérmica, glicerol

ABSTRACT – The phase conversion of silicates has been an academically relevant topic due to the possibilities of new synthesis routes and new materials with properties peculiar to the initial and final phases. Magadiite silicate is purely siliceous and adding aluminum and/or other structure-directing components to the system can lead to the formation of zeolites, such as mordenite. In this study, a series of materials derived from a phase transition process between lamellar magadiite silicate and mordenite zeolite were applied to glycerol dehydration as a model reaction to complement the evaluation of active sites throughout the process.

Keywords: magadiite, mordenite, hydrothermal conversion, glycerol

Introdução

A conversão de fases de silicatos tem sido tema de relevância acadêmica devido às possibilidades de novas rotas de síntese e de novos materiais com propriedades peculiares às fases de partida e final. Estudos sobre interconversão de zeólitas tem levado a um estudo mais profundo a respeito do papel de espécies poliméricas de silicato na formação de outras fases (1). Outros silicatos também podem ser convertidos em zeólitas. Este é o caso do silicato lamelar magadiita. Magadiita é um material puramente silíceo e de estrutura densa (2) muito diferente de qualquer zeólita. A conversão de magadiita através da adição de alumínio e/ou outros componentes direcionadores de estrutura ao sistema pode levar à formação de zeólitas, como mordenita já foi discutida na literatura (3); contudo, questões referentes ao intermédio do processo seguem sob estudo.

As reações de desidratação catalítica do glicerol são bastante discutidas dada a quantidade industrial de glicerol

produzido e pela possibilidade de se obter diferentes produtos a partir desta molécula (4). A conversão do glicerol por via ácida tem como característica interessante o fato de que o produto principal depende da natureza de acidez do catalisador. Sítios ácidos de Brønsted levam à produção de acroleína, principalmente, ao passo que sítios ácidos de Lewis direcionam a outros produtos, tais como o acetol.

Neste estudo, uma série de materiais oriundos de um processo de conversão entre o silicato lamelar magadiita e a zeólita mordenita foram aplicados na desidratação do glicerol como reação modelo para complementar a avaliação dos sítios ativos no decorrer do processo.

Experimental

Síntese dos materiais.

Para síntese dos materiais, tipicamente, um gel de composição $3 \text{ SiO}_2 : \text{NaOH} : \text{Na}_2\text{CO}_3 : 46 \text{ H}_2\text{O}$ foi preparado e submetido a tratamento hidrotérmico em autoclave por 2 dias. Após este tempo, a autoclave foi aberta e adicionado

triisopropóxido de alumínio. A autoclave foi novamente selada e o tratamento hidrotérmico foi continuado por até 24h. Ao término, o produto foi filtrado e lavado com água destilada até atingir pH neutro e seco *overnight*.

Os materiais foram protonados por troca catiônica usando uma solução 0,1 M de NH_4Cl . A suspensão amostra/solução foi mantida sob agitação por 2 períodos de 24h e então lavada, seca e calcinada a 450 °C por 3h.

Reação catalítica

A reação catalítica foi realizada em condições atmosféricas a 250 °C num reator de borossilicato. 0,2 g de catalisador foram pré-tratados a 350 °C em atmosfera de N_2 . Em seguida, uma solução 10% em massa de glicerol foi introduzida no reator sob fluxo de 3,6 mL/h. Aliquotas foram coletadas a cada uma das 5 horas de reação e analisadas em cromatógrafo de gás Clarus 680 da Perkin Elmer. A conversão e a seletividade foram calculadas pelas equações:

$$C = (\text{Glicerol consumido} / \text{Glicerol introduzido}) \cdot 100\%$$

$$S = (\text{Produto obtido} / \text{Glicerol introduzido}) \cdot 100\%$$

Caracterização

As fases cristalinas dos catalisadores foram avaliadas por difratômetro de raios X Bruker D2 Phaser. A coordenação do alumínio foi avaliada por Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido por espectrômetro Bruker Avance III 600. A força dos sítios ácidos foi investigada temperatura programada de dessorção de amônia num analisador QUADSTAR 422.

Resultados e Discussão

Os padrões de difração de raios X (Fig. 1) mostram que após 48h todos os picos típicos da fase magadiita aparecem. 3 horas após a adição de alumínio a fase mordenita começa a aparecer. Após 24h, apenas fase zeolítica compõe o produto de síntese.

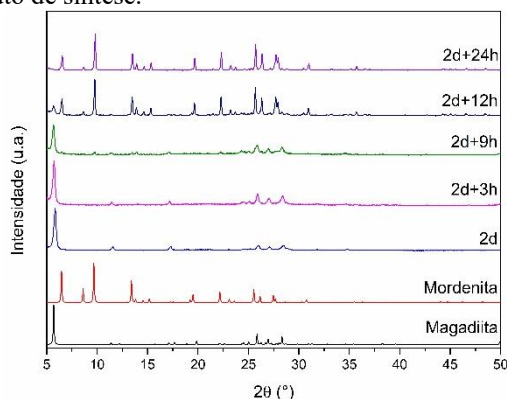


Figura 1. Padrões de difração de raios X dos materiais.

Os espectros de ressonância magnética nuclear (Fig. 2) mostram que, após a adição da fonte de alumínio, o perfil do espectro é semelhante ao da alumina. Após 3h, o sinal referente ao alumínio tetracoordenado muda para um perfil similar ao observado em magadiita contendo alumínio na rede (5). Após 12h, o dubleto na região do alumínio tetraédrico é indicativo de diferentes posições cristalográficas. Após 24h, o espectro mostrado está de acordo com o esperado para a zeólita mordenita, com o sinal quase nulo na região do alumínio hexacoordenado sendo indicativo de poucos sítios de alumínio extra-rede na amostra puramente zeolítica.

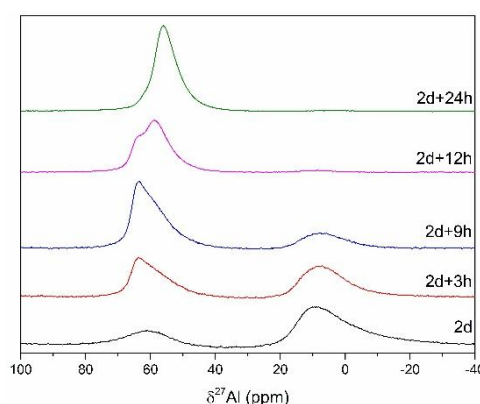


Figura 2. Espectros de ressonância magnética nuclear de ^{27}Al para as amostras.

As curvas de temperatura programada de dessorção (Fig. 3) mostram que a força ácida aumenta durante a conversão, com os picos relativos à sítios ácidos fracos se mostrando apenas quando a fase mordenita é mais proeminente.

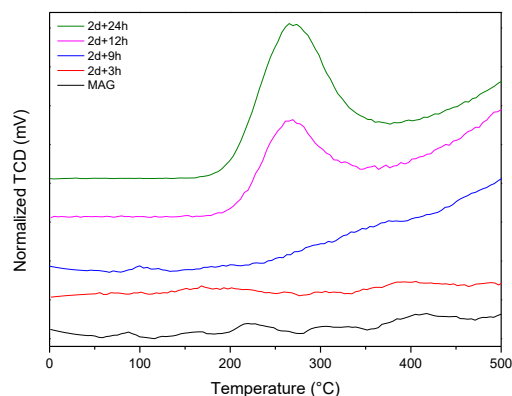


Figura 3. Curvas de temperatura programada de dessorção de NH_3 dos materiais

A quantificação da acidez (Tab. 1) indica um aumento quase exponencial na acidez conforme a fase mordenita cresce, indicando que a maior parte do conteúdo de alumínio

ocupa uma conformação típica das zeólitas nas etapas finais da transição de fase.

Tabela 1. Acidez total das amostras.

Amostra	Acidez total ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)
MAG	21
2d+3h	12
2d+9h	38
2d+12h	835
2d+24h	2697

Os resultados da reação (Fig. 4) indicam que acroleína é o principal produto para todos os catalisadores, indicando que todas as amostras possuem majoritariamente sítios ácidos de Brønsted.

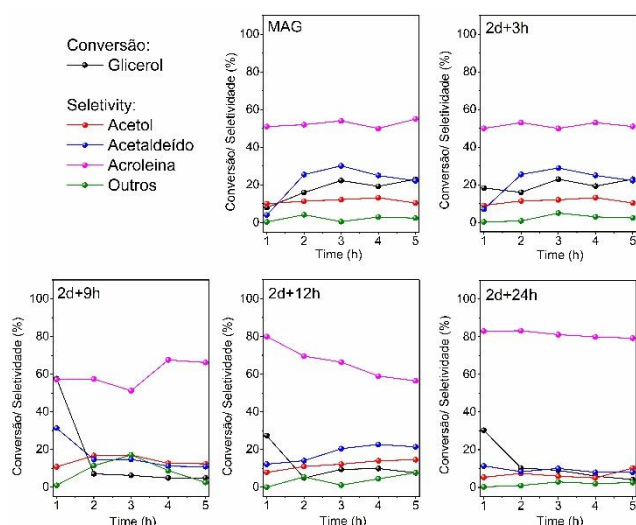


Figura 4. Resultados de seletividade e conversão na conversão de glicerol.

Os demais produtos tornam-se menos expressivos à medida em que a fase zeolítica contribui mais para o catalisador, o que está de acordo com a condensação dos grupos silanolatos da fase magadiita, bem como da progressiva organização do alumínio que se desloca das espécies precursoras e do espaço interlamelar da fase magadiita para a rede da fase mordenita.

Também se nota a redução na conversão do glicerol conforme a transição de fase ocorre, o que está de acordo com a mudança da região de interação entre glicerol e superfície do catalisador principalmente na superfície

externa da fase magadiita para ocorrer nos longos canais da fase mordenita com alta energia de confinamento.

Conclusões

Os resultados mostram que a acidez apresenta significativas alterações no percurso da transição entre a fase magadiita e a fase mordenita. Durante o processo, o conteúdo de alumínio ocupa diferentes posições no sólido que, junto com as reações de condensação dos grupos terminais nas lamelas da fase bidimensional, justificam as observações.

Em todas as etapas da transição, a produção favorecida de acroleína reflete que a acidez de Brønsted é mais significativa, embora a força ácida passe por um aumento considerável no decorrer do processo. A fase magadiita demonstra menor seletividade, devido à presença de grupos silanolato e à ocorrência de reações na superfície externa. Já a fase mordenita demonstra maior seletividade, típica das zeólitas.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pela bolsa de doutorado e à UFRJ pelas análises de temperatura programada de dessorção.

Referências

1. R. Ling; M. Yoshida; P.S. Mariano, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4439-4445.
2. Mendonza-Castro, M. J. Qie, Z. Fan, X. Linares, N. García-Martínez, J. *Nature Comm.* **2023**, *14*, 1256.
3. Shi, Z. Wang, Y. Meng, C. Liu, X. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2013**, *176*, 155-161.
4. Nimlos, M. R. Blanksby, S. J. Qian, X. Himmel, M. E. Johnson, D. K. *J. Phys. Chem. A.* **2006**, *110*, 6145-6156.
5. Superti, G. B. Oliveira, E. C. Pastore, H. O. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4300-4315.