



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**CATALISADORES DE COBRE SUPORTADOS EM ZEÓLITAS ZSM-5: SÍNTESE,
CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO NAS REAÇÕES DE CONVERSÃO DO
GLICEROL**

BILLY JOY VARGAS

RIO GRANDE – RS

2020



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**CATALISADORES DE COBRE SUPORTADOS EM ZEÓLITAS ZSM-5: SÍNTESE,
CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO NAS REAÇÕES DE CONVERSÃO DO
GLICEROL**

BILLY JOY VARGAS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande, como requisito para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Vanessa Bongalhardo
Mortola

RIO GRANDE – RS

2020

Ficha Catalográfica

V297c Vargas, Billy Joy..

Catalisadores de cobre suportados em Zeólitas ZSM-5: síntese, caracterização e aplicação nas reações de conversão do glicerol / Billy Joy Vargas. – 2020.

69 f.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande – FURG, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Rio Grande/RS, 2020.

Orientadora: Dra. Vanessa Bongalhardo Mortola.

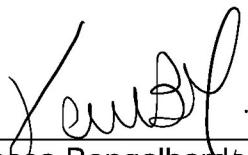
1. Zeólitas ZSM-5 2. Cobre 3. Reação de desidratação do glicerol
I. Mortola, Vanessa Bongalhardo II. Título.

CDU 66.0

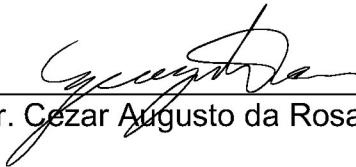
Catálogo na Fonte: Bibliotecário José Paulo dos Santos CRB 10/2344

APROVAÇÃO

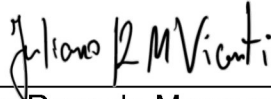
Dissertação defendida por Billy Joy Vargas e aprovada em 26 de março de 2020, pela Comissão Examinadora constituída pelos professores:



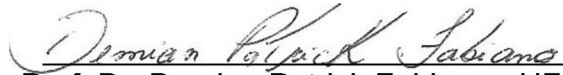
Profa. Dra. Vanessa Bongalhardo Mortola - FURG



Prof. Dr. Cezar Augusto da Rosa - FURG



Prof. Dr. Juliano Rosa de Menezes Vicenti - FURG



Prof. Dr. Demian Patrick Fabiano - UFSJ

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, José Carlos e Angela pelo apoio, carinho e compreensão durante todos esses anos e especialmente durante o período de realização deste trabalho.

À minha orientadora Prof^a.Dr^a. Vanessa Bongalharo Mortola, por todos os conselhos, ensinamentos, paciência e dedicação durante este trabalho.

Ao Prof.Dr. Cezar Augusto da Rosa pela montagem e auxílio na operação da linha de reação, bem como por todas as contribuições feitas durante a realização deste trabalho.

Ao Prof.Dr.Juliano Rosa de Menezes Vicenti, pelas contribuições feitas durante o trabalho, especialmente na técnica de Refinamento de Rietveld.

À M.^a Juliana Fernandes pelos conselhos e ensinamentos a respeito da operação da linha de reação e das demais rotinas de trabalho do Laboratório de Catálise e Reatores Químicos.

À Caroline Roldão e Vitor Franco pelo auxílio nos trabalhos desenvolvidos junto ao Laboratório de Catálise e Reatores Químicos.

À técnica Lorena, pelo apoio nos procedimentos de organização do Laboratório de Catálise e Reatores Químicos.

À Dr.^a Edilene Deise da Silva, por todas as contribuições realizadas nas caracterizações presentes neste trabalho.

Ao Laboratório de Catálise, da UFSCar, pelas caracterizações de fisissorção de N₂, TPR e TPD.

Ao CEME-Sul, pelas caracterizações de MEV, EDS, DRX e Refinamento de Rietveld.

Ao CIA-FURG, pelas caracterizações de TG.

À técnica Ana Mello, pelo auxílio nas caracterizações de FTIR.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da FURG.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro.

A todos os docentes, discentes e demais servidores ligados à Universidade Federal do Rio Grande – FURG, que lutam diariamente pelo direito à educação pública, gratuita e de qualidade.

RESUMO

O glicerol é o principal subproduto da reação de transesterificação para produção de biodiesel. Nesse sentido, vários processos catalíticos têm sido estudados, visando a transformação deste subproduto a produtos químicos de maior valor agregado. A reação de desidratação catalítica do glicerol pode gerar produtos de alto valor industrial, como a acroleína e o álcool alílico. Portanto, há um grande interesse em aprofundar os aspectos relacionados à seletividade da reação de desidratação, com o uso de promotores catalíticos impregnados na zeólita ZSM-5. Desta forma, o presente trabalho foi realizado com o objetivo de sintetizar zeólitas do tipo ZSM-5, de razões Si/Al = 25 e 100, com a presença de 25% em massa de cobre impregnado ao material; e analisar as possíveis modificações na distribuição dos produtos da reação de desidratação do glicerol, causadas pela introdução do metal. A formação das zeólitas foi confirmada pelas técnicas de DRX e FTIR. Por meio do Refinamento de Rietveld, foi observada a disposição do cobre em regiões próximas às paredes dos canais da zeólita, sem causar grandes modificações na estrutura do suporte. Os catalisadores sintetizados apresentaram estrutura essencialmente microporosa, como observado por meio da fisissorção de N₂. De acordo com os resultados de TG, a amostra de HZSM-5 (25) apresentou a maior hidrofiliçidade, o que pode ser relacionado à maior presença de alumínio no material. As análises termogravimétricas dos catalisadores pós-reação não indicaram formação significativa de coque. A baixa temperatura de redução, observada para os catalisadores de CuZSM-5 por meio de TPR, foi um indicativo de pouca interação do metal com o suporte, resultando na formação de aglomerados do metal durante os testes catalíticos, o que foi verificado pelas análises de DRX pós-reação. Os resultados de TPD/NH₃ indicaram a predominância de sítios ácidos de força forte para os catalisadores de HZSM-5 e forças fraca e intermediária para os de CuZSM-5. Por meio dos testes catalíticos, realizados a 250 °C e pressão ambiente, foi observada uma melhoria na estabilidade catalítica da reação, em comparação com trabalhos anteriores realizados pelo grupo de pesquisa, devido à menor temperatura utilizada. A distribuição dos produtos da reação foi modificada significativamente pela impregnação de cobre na ZSM-5, com o aumento da seletividade a álcool alílico. Ao final de 6 horas de reação, a amostra de CuZSM-5 (25) foi a que apresentou os melhores resultados, com uma conversão de glicerol em 93,5% e seletividade à álcool alílico de 55%.

Palavras-chave: Zeólitas ZSM-5, cobre, reação de desidratação do glicerol

ABSTRACT

Glycerol is the main byproduct of transesterification reaction to produce biodiesel. In this regard, several catalytic processes have been studied, in order to convert this byproduct to industrial high value-added chemicals, such as acrolein and allyl alcohol. Therefore, there is a growing attention on investigating the aspects related to the selectivity of the glycerol dehydration reaction, with the use of catalytic promoters, impregnated on ZSM-5 zeolites. Thereby, the goal of this work was to synthesize ZSM-5 zeolites, with Si/Al ratio of 25 and 100, and impregnate 25% wt. of copper to the materials; also, to analyze possible changes on product distribution during the glycerol dehydration reaction. The zeolite's formation was confirmed by XRD and FTIR techniques. Through Rietveld Refinement method, it was observed that copper is located mainly at regions close to the zeolite's channel walls, without significantly changing the ZSM-5 structure. According to N₂ physisorption, the synthesized zeolites are essentially microporous. According to TG results, the HZSM-5 (25) is more hydrophilic, that may be related to the larger aluminum content. The thermograms of the used catalysts did not indicate significative coke formation. The low temperature of reduction observed for the CuZSM-5 catalysts, by TPR, indicated a weak metal-support interaction, resulting on the formation of metal agglomerates during catalytic tests, which was verified through the XRD results. The TPD/NH₃ analysis indicated the predominance of strong acid sites for the HZSM-5 catalysts, and weak and intermediate acid sites for the CuZSM-5 catalysts. The catalytic tests, performed at 250 °C and ambient pressure, showed an improvement of catalytic stability in the glycerol dehydration reaction, when compared with previous studies conducted at higher temperatures. The product distribution was significantly changed with copper impregnation on the ZSM-5 zeolites, increasing the selectivity to allyl alcohol. After 6 hours of test, the CuZSM-5 (25) sample showed the best result, with a glycerol conversion of 93.5% and selectivity to allyl alcohol of 55%.

Keywords: ZSM-5 zeolites, copper, glycerol dehydration reaction

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura da molécula de glicerol	4
Figura 2 – Mecanismo proposto por Chai <i>et al</i> (2007) para a reação de desidratação do glicerol.....	6
Figura 3 – Representação estrutural da zeólita ZSM-5	8
Figura 4 – Padrão de difração da zeólita ZSM-5	10
Figura 5 – Esquema do procedimento adotado no Refinamento de Rietveld	11
Figura 6 – Exemplo de difratograma comparativo entre a estrutura refinada e a observada para o catalisador de 8Mo/ZSM-5	13
Figura 7 – Representação da linha de reação utilizada para os testes catalíticos.....	21
Figura 8 – Análise termogravimétrica das zeólitas pré-reação	23
Figura 9 – Micrografias para as zeólitas sintetizadas	24
Figura 10 – Espectros de energia dispersiva para as zeólitas sintetizadas	25
Figura 11 – Mapeamento dos elementos constituintes das zeólitas	25
Figura 12 – Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ para as zeólitas sintetizadas	27
Figura 13 – Espectros de infravermelho para as zeólitas sintetizadas	28
Figura 14 – Perfis de redução para as zeólitas sintetizadas	29
Figura 15 – Curvas de TPD/NH ₃ das zeólitas sintetizadas	30
Figura 16 – Difratogramas de raios-X das zeólitas sintetizadas	32
Figura 17 – Comparação dos dados experimentais de DRX com o modelo de Vankoningsveld, Jansen e Vanbekkum (1990)	33
Figura 18 – Estrutura da CuZSM-5 obtida com o Refinamento de Rietveld	34
Figura 19 – Comparação dos dados experimentais de DRX com o modelo construído para a CuZSM-5 (100)	36
Figura 20 – Conversões de glicerol para as zeólitas utilizadas nos testes catalíticos	37
Figura 21 – Análise termogravimétrica das zeólitas pós-reação	38
Figura 22 – Difratogramas de raios-X da zeólitas após a reação de desidratação do glicerol.....	39
Figura 23 – Difratogramas de raios-X da amostra de CuZSM-5 (25).....	39
Figura 24 – Seletividades relativas dos produtos líquidos obtidos nos testes catalíticos	42
Figura 25 – Seletividades relativas dos produtos líquidos/Produção de hidrogênio resultante dos testes catalíticos	43
Figura 26 – Seletividades relativas dos produtos gasosos obtidos nos testes catalíticos	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados cristalográficos e condições experimentais para o Refinamento de Rietveld	19
Tabela 2 – Parâmetros de reação utilizados nos testes catalíticos	21
Tabela 3 – Propriedades texturais das zeólitas sintetizadas	27
Tabela 4 – Resultados de TPD/NH ₃ para as zeólitas sintetizadas.	31
Tabela 5 – Comparação dos parâmetros de célula unitária para a ZSM-5 após o Refinamento de Rietveld	35
Tabela 6 – Fatores numéricos obtidos com o Refinamento de Rietveld	35
Tabela 7 – Tamanhos de cristalitos para as zeólitas sintetizadas	40
Tabela 6 – Comparação entre os resultados obtidos nos testes catalíticos do presente trabalho e resultados de trabalhos anteriores do grupo	44

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo geral	3
2.2 Objetivos específicos	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Glicerol	4
3.1.1 Conversão do glicerol	5
3.1.1.1 Reação de desidratação do glicerol	5
3.2 Zeólitas ZSM-5	7
3.2.1 Zeólitas ZSM-5: Aplicação na reação de desidratação do glicerol.....	8
3.2.2 Impregnação de promotores catalíticos na ZSM-5	9
3.2.3 Técnicas de caracterização da ZSM-5	9
3.2.3.1 Difração de raios-X (DRX).....	9
3.2.3.2 Refinamento de Rietveld.....	11
4 MATERIAIS E MÉTODOS	15
4.1 Síntese das zeólitas	15
4.1.1 Síntese rápida da NaZSM-5	15
4.1.2 Troca iônica	15
4.1.3 Impregnação de cobre	16
4.2 Caracterização das zeólitas	16
4.2.1 Termogravimetria (TG)	16
4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)	16
4.2.3 Fisissorção de N ₂	17
4.2.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .	17
4.2.5 Redução à temperatura programada (TPR).....	17
4.2.6 Dessorção de amônia à temperatura programada (TPD/NH ₃)	18
4.2.7 Difração de raios-X (DRX).....	18
4.2.8 Refinamento de Rietveld	19
4.3 Testes catalíticos	20

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
5.1 Caracterização das zeólitas	23
5.1.1 Termogravimetria (TG)	23
5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)	24
5.1.3 Fisissorção de N ₂	26
5.1.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .	28
5.1.5 Redução à temperatura programada (TPR).....	29
5.1.6 Dessorção de amônia à temperatura programada (TPD/NH ₃).....	29
5.1.7 Difração de raios-X (DRX).....	31
5.1.8 Refinamento de Rietveld	32
5.2 Testes catalíticos e caracterização das zeólitas pós-reação	36
6 CONCLUSÕES	45
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	47
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	48
APÊNDICE 1 – REPRESENTAÇÃO DO SISTEMA MONOCLÍNICO DA ZSM-5	58
APÊNDICE 2 – RELATÓRIO DA ETAPA INICIAL DO REFINAMENTO DE RIETVELD PARA A ZEÓLITA CuZSM-5 (100)	59
APÊNDICE 3 – RELATÓRIO DA ESTRUTURA DE CuZSM-5 (100) OBTIDA PELO REFINAMENTO DE RIETVELD	61
APÊNDICE 4 – EXEMPLO DE CROMATOGRAMA OBTIDO DURANTE OS TESTES CATALÍTICOS	67

1. INTRODUÇÃO

A conversão de compostos de origem renovável a produtos de maior valor agregado tem sido objeto de grande estudo ao longo dos últimos anos, especialmente na área de Engenharia Química (BARDHAN *et al.*, 2015). Dentre esses compostos, o glicerol, obtido principalmente como subproduto das produções de biodiesel e sabão, tem recebido especial atenção (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009). Apesar de sua extensa área de aplicação, o aumento global da produção de biodiesel acarretou em um excedente de glicerol disponível no mercado (ZHOU *et al.*, 2008). Desta forma, a conversão de glicerol a produtos químicos de maior valor agregado é desejável, tanto por conta do excedente disponível, bem como pela consequente possibilidade de aumento da produção de biodiesel, caso esse processo de conversão seja bem-sucedido nos âmbitos científico e mercadológico.

Ao longo dos últimos anos, diversos estudos têm sido realizados a respeito da utilização do glicerol como precursor em reações químicas de alto interesse industrial (LIU; GAO, 2018; KINAGE *et al.*, 2010; ZHOU *et al.*, 2008; JOHNSON; TACONI, 2007). Segundo diferentes autores, a reação catalítica de desidratação do glicerol é uma das rotas mais promissoras para valorização deste composto, com diversos mecanismos propostos para elucidar a vasta distribuição de produtos desta reação química (WANG; XIAO; XIAO, 2019; KATRYNIOK *et al.*, 2010, CHAI *et al.*, 2007). Dentre estes produtos, podem ser obtidos, diretamente da desidratação do glicerol, a hidroxiaçetona (ou acetol), o 3-hidroxiopropanal e a acroleína. De forma indireta, outros produtos podem ser gerados por reações subsequentes à desidratação do glicerol, como 1-3, propanodiol, álcool alílico e propanal (ZHOU *et al.*, 2008).

Tradicionalmente produzida pela reação de oxidação do propeno, catalisada por óxidos mistos de bismuto e molibdênio, a acroleína é um dos possíveis produtos da transformação do glicerol que possui maior aplicabilidade no meio industrial. A acroleína é um intermediário usado na produção do ácido acrílico, e, conseqüentemente, de resinas acrílicas, como adesivos (DELEPLANQUE *et al.*, 2010; JIA *et al.*, 2010). Dentre os possíveis produtos anteriormente citados, o álcool alílico possui aplicabilidade na síntese de uma variedade de ésteres polimerizáveis, além de ser um intermediário para a produção de ésteres e aminas (KRAHLING *et al.*, 2000).

A utilização de zeólitas na desidratação do glicerol tem recebido especial atenção, principalmente devido as suas elevadas porosidade e acidez. Nesse sentido, Fernandes (2018) estudou o emprego de zeólitas do tipo ZSM-5 para a conversão do glicerol, obtendo alta seletividade à acroleína e boa estabilidade catalítica ao longo de 15 horas de reação.

Diversos aspectos determinantes para a conversão de glicerol a acroleína, utilizando como catalisador a ZSM-5, têm sido estudados ao longo dos anos, como a distribuição dos sítios ácidos e tamanho dos poros no material, concentração de glicerol na alimentação, velocidades espaciais, pressão e temperatura de reação, além do tipo de gás de arraste utilizado (NEVES *et al.*, 2019; FERNANDES, 2018; CHOI *et al.*, 2014; KIM; JUNG; PARK, 2010, CHAI *et al.*, 2007). Entretanto, a modificação da distribuição dos produtos da reação de desidratação do glicerol também se apresenta como um campo promissor. Nesse sentido, a utilização de catalisadores metálicos impregnados na ZSM-5 é uma alternativa para a modificação da seletividade da reação de desidratação.

A impregnação de cobre na ZSM-5, para utilização na desidratação do glicerol, se apresenta como uma boa possibilidade de estudo, por conta da sua capacidade de desidrogenação de diferentes compostos, como o glicerol. Em um trabalho realizado por Sato e colaboradores (2008), diferentes quantidades de cobre foram impregnadas em suportes de alumina, com a amostra de 24% em massa de cobre apresentando os melhores resultados em termos de conversão do glicerol. Os trabalhos acerca da utilização de catalisadores de Cu/ZSM-5 são, em sua ampla maioria, voltados à aplicação destes materiais na reação de decomposição do NO, especialmente por conta das propriedades redutivas do cobre (LEE *et al.*, 2019; DEDECEK; CAPEK; WICHTERLOVÁ, 2006; TORRE-ABREU *et al.*, 1999).

Como visto na literatura, há uma grande importância na conversão de glicerol a produtos químicos de maior valor agregado, como o álcool alílico e a acroleína. A análise dos efeitos estruturais causados pela impregnação de cobre em suportes de ZSM-5, resultando em otimização da conversão de glicerol e em mudanças na seletividade da reação, aliados à realização de reações em condições mais moderadas de temperatura podem ter uma importância significativa na maior utilização desta rota química de valorização do glicerol no âmbito industrial.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Aprofundar o estudo dos aspectos concernentes à reação de desidratação do glicerol, utilizando catalisadores de cobre suportados em zeólitas ZSM-5, visando modificar a seletividade da reação, aliado à elevada conversão do glicerol, aprimorando a compreensão de como as propriedades químicas, texturais, morfológicas e térmicas dos catalisadores influenciam nos mecanismos de transformação do glicerol.

2.2 Objetivos específicos

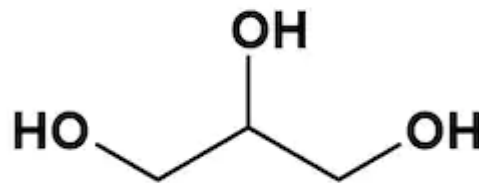
- Sintetizar as zeólitas com diferentes razões Si/Al, buscando avaliar a influência dos tipos de sítios ativos na seletividade da reação de desidratação do glicerol;
- Estudar a impregnação de 25% em massa de cobre na zeólita ZSM-5, visando modificar a seletividade da reação;
- Caracterizar os catalisadores quanto às propriedades químicas, texturais, morfológicas e térmicas, visando um maior entendimento da superfície catalítica e como a mesma afeta a transformação do glicerol;
- Aprimorar o conhecimento acerca das interações do cobre com a estrutura da ZSM-5, por meio do Refinamento de Rietveld;
- Realizar reações em regime contínuo, fase gasosa e condições mais moderadas em comparação com estudos anteriores realizados pelo grupo, como pressão ambiente e temperatura de 250 °C, avaliando o desempenho catalítico das diferentes amostras na reação de desidratação do glicerol.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Glicerol

O glicerol, representado na Figura 1, é um álcool de aspecto viscoso, higroscópico, inodoro e de sabor adocicado, presente na fase líquida em temperatura ambiente. Descoberto por Carl Wilhelm Scheele em 1779, também recebe as nomenclaturas de propano-1,2,3-triol e glicerina, sendo este último um produto comercial contendo, no mínimo, 95% em massa de glicerol. O glicerol está presente naturalmente em todos os óleos e gorduras vegetais e animais, sendo recuperado como subproduto quando estes óleos são saponificados no processo de produção de sabão. Além disso, pode ser obtido naturalmente via produção de ácidos graxos, fermentação microbiana e, comercialmente, a partir do óxido de propileno (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009; WANG *et al.*, 2001).

Figura 1- Estrutura da molécula de glicerol



Estima-se que, para cada 90 m³ de biodiesel produzidos por transesterificação, são gerados aproximadamente 10 m³ de glicerol como subproduto (POSSATO *et al.*, 2013). Ao longo das últimas décadas, diversas iniciativas de estado, com destaque para as diretivas da União Europeia, têm incentivado a produção de biodiesel como parte de suas políticas de redução de emissões de gases de efeito estufa. Entretanto, estudos demonstraram que há uma grande limitação no mercado de glicerol, estimando que qualquer aumento na produção de biodiesel pode acarretar em uma diminuição de até 60% do valor de mercado do seu principal subproduto (ZHOU *et al.*, 2008).

3.1.1 Conversão do glicerol

Tendo em vista os interesses econômicos e ambientais pela maior utilização de combustíveis provenientes de fontes renováveis, tal qual o biodiesel, diferentes catalisadores têm sido estudados, visando a conversão do glicerol a produtos químicos de maior valor agregado. A utilização de catalisadores de oxidação, contendo partículas suportadas de platina e paládio, permite a transformação do glicerol a produtos como gliceraldeído, dihidroxiacetona e ácido tartrônico. A estrutura do glicerol permite a condução da reação catalítica de oxidação utilizando agentes oxidantes limpos e de baixo custo, como ar, oxigênio e peróxido de hidrogênio (ZHOU *et al.*, 2008).

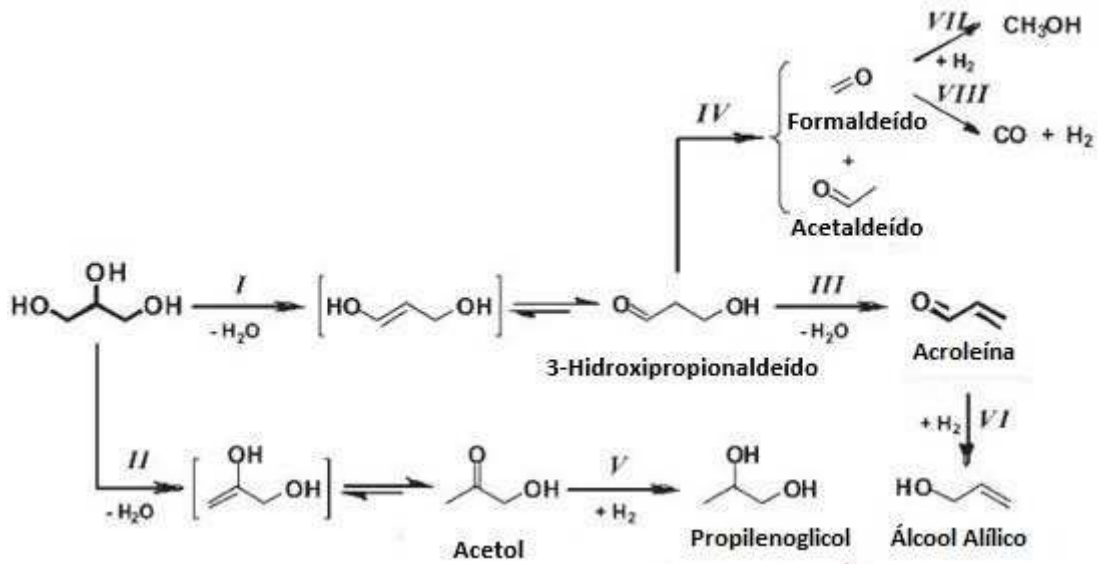
A reação de pirólise do glicerol a baixas temperaturas foi estudada por Soares, Simonetti e Dumesic (2006), para a produção de misturas gasosas de H₂ e CO. A utilização de catalisadores contendo ligas de Pt-Ru e Pt-Re resultou em boa seletividade e estabilidade catalítica após 72h de reação. A reação de eterificação do glicerol produz compostos de maior volatilidade, por conta de suas menores polaridades e viscosidades. Esse aumento na volatilidade resulta em diversas aplicações industriais para os éteres de glicerol, com destaque para o uso como aditivos em combustíveis e solventes (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

Já com a reação de hidrogenólise do glicerol, na presença de catalisadores metálicos e hidrogênio, podem ser obtidos produtos como 1,2-propanodiol (ou propilenoglicol), 1,3-propanodiol e etilenoglicol. A hidrogenólise é uma reação catalítica que quebra ligações químicas de uma molécula orgânica, com a adição simultânea de hidrogênio atômico aos fragmentos moleculares resultantes (ZHOU *et al.*, 2008).

3.1.1.1 Reação de desidratação do glicerol

A reação de desidratação do glicerol é vista como uma rota promissora para conversão desse reagente a produtos químicos de maior valor agregado. Segundo Chai e colaboradores (2007), a desidratação do glicerol em fase gasosa pode levar à formação de diversos produtos. Tendo em vista o mecanismo apresentado na Figura 2, esta reação pode ser iniciada pela desidratação da hidroxila central (etapa 1) ou terminal (etapa 2) da molécula de glicerol, o que resulta na formação paralela de dois intermediários enol distintos, que são rapidamente rearranjados a 3-hidroxipropionaldeído (3-HPA) ou 1-hidroxiacetona, respectivamente. O 3-HPA é um composto altamente instável, sendo desidratado à acroleína nas condições de temperatura comumente empregadas para a reação de desidratação do glicerol (etapa 3). Uma etapa secundária de hidrogenação da acroleína formada pode levar à produção de álcool alílico (etapa 6).

Figura 2 – Mecanismo proposto por Chai e colaboradores (2007) para a reação de desidratação do glicerol.



Fonte: Adaptado de Chai *et al.* (2007)

Dentre os possíveis produtos citados, a acroleína e o álcool alílico possuem grande utilização no meio industrial. Convencionalmente sintetizada por meio da oxidação parcial do propileno, a acroleína é um importante intermediário químico para a produção de polímeros superabsorventes, detergentes e na síntese do ácido acrílico (TALEBIAN-KIAKALAEH; AMIN; HEZAVEH, 2014). Já o álcool alílico é utilizado principalmente na produção de glicidol, que é um intermediário químico na síntese de ésteres e aminas. Além disso, uma variedade de ésteres polimerizáveis pode ser produzida a partir do álcool alílico, como o dialil ftalato (KRÄHLING *et al.*, 2000).

Diversos catalisadores podem ser aplicados na reação de desidratação do glicerol, incluindo heteropoliácidos, zeólitas, óxidos metálicos, fosfatos e pirofosfatos. Chai e colaboradores (2009) investigaram a desidratação do glicerol a 315 °C por meio de catalisadores heteropoliácidos suportados em zircônia, obtendo uma seletividade de 58% a acroleína, porém, com alta desativação do catalisador ao longo do período de reação. Óxidos metálicos, como o óxido de nióbio, óxidos de tungstênio e óxido alumínio tem sido estudados como possíveis catalisadores para a desidratação do glicerol (TALEBIAN-KIAKALAEH; AMIN; HEZAVEH, 2014). Nesse sentido, produção de acroleína na presença de óxido de nióbio, com

temperatura de reação de 305 °C, foi investigada em termos de diferentes temperaturas de calcinação utilizadas na síntese dos catalisadores. Os resultados indicaram que a seletividade a acroleína e a conversão do glicerol são fortemente influenciadas pela distribuição dos sítios ácidos no material. Foi observada a presença de Nb₂O₅ em fase amorfa para temperaturas de calcinação entre 350 e 400 °C, com aumento da cristalinidade do material para calcinações em temperaturas mais altas. O catalisador sintetizado com calcinação em 400 °C foi o que apresentou a maior quantidade de sítios ácidos, além dos melhores resultados de conversão do glicerol (em torno de 88%) e seletividade a acroleína (51%) (CHAI *et al.*, 2007). Já Sato e colaboradores (2008), estudaram a desidratação do glicerol por meio de catalisadores de óxido de cobre suportados em alumina. Após variarem a quantidade de cobre impregnado nas amostras entre 0,8% e 24% em massa, os autores concluíram que, a uma temperatura de 250 °, a amostra contendo 25% de cobre apresentou os melhores resultados em termos de conversão do glicerol.

A formação de álcool alílico foi estudada por Konaka *et al.* (2014), utilizando catalisadores de potássio suportados em óxidos de ferro-zircônia (ZrO₂ – FeO_x) a uma temperatura de reação de 400 °C, sob pressão atmosférica. Os autores concluíram que a desidratação do glicerol a acroleína ocorreu nos sítios ácidos dos catalisadores, enquanto a produção de álcool alílico foi possivelmente catalisada por sítios não-ácidos, por meio de um mecanismo de transferência de hidrogênio. Ao final de 6 horas de reação, foram obtidas conversões de glicerol em torno de 87% e seletividade molar de 27% a álcool alílico.

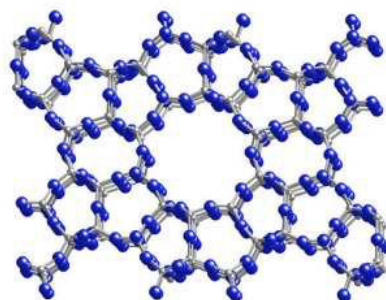
3.2 Zeólitas ZSM-5

Segundo Park *et al.* (2015), desempenho dos catalisadores na reação de desidratação do glicerol é influenciado pelas propriedades texturais e ácidas dos materiais. Nesse sentido, o emprego de zeólitas do tipo ZSM-5 recebe especial atenção em estudos de catálise heterogênea, devido a suas elevadas áreas superficiais e porosidade, associado com a possibilidade de geração de sítios ativos no interior das cavidades e canais do material (CORMA, 1995). Registrada comercialmente em 1975 pela Mobil Oil Company, as zeólitas ZSM-5 (sigla para Zeolite Socony Mobil-5), representadas na Figura 3, são materiais cristalinos e microporosos, pertencentes ao grupo estrutural denominado MFI, consistindo de unidades tetraédricas de SiO₄ e AlO₄, ligadas por átomos de oxigênio.

A ZSM-5 foi inicialmente sintetizada por Argauer e Landolt, em 1967. A síntese proposta envolvia a mistura de 3 soluções, com fontes de alumínio e sódio, silício e o direcionador orgânico de tetrapropilamônio. (EXXONMOBIL OIL CORP, 1972). Mais recentemente,

Mortola *et al.* (2010) propuseram um método de síntese rápida, prática e de alto rendimento da ZSM-5 com elevado teor de alumínio. Os autores concluíram que uma maior concentração de NaCl na síntese facilita a rápida formação de ZSM-5 com alta cristalinidade e uniformidade no tamanho de aglomerados.

Figura 3: Representação estrutural da zeólita ZSM-5



Fonte: Zibo Jiulong Chemical Co., Ltd (2019)

3.2.1 Zeólitas ZSM-5: Aplicação na reação de desidratação do glicerol

Tendo em vista as características texturais e ácidas das ZSM-5, o emprego dessas zeólitas na reação de desidratação do glicerol tem sido estudado por diferentes pesquisadores. Neves *et al.* (2019) utilizaram zeólitas ZSM-5 com diferentes razões Si/Al, sendo observado o aumento da presença de mesoporos para as amostras com maior teor de alumínio, o que resultou em maior taxa de difusão nos poros e alta seletividade à acroleína. A deposição de coque é ocorrência comum nas reações de desidratação envolvendo zeólitas, e pode ser determinante no desempenho do catalisador (KIM; JUNG; PARK, 2010). Nesse sentido, Fernandes (2018) obteve melhorias significativas na estabilidade catalítica da reação. A utilização de ar sintético como o gás de arraste na reação de desidratação do glicerol, associada à impregnação de CeO₂ na ZSM-5, foi importante para manutenção da superfície catalítica livre de depósitos carbonáceos, aumentando a vida útil do catalisador. Adicionalmente, temperaturas de reação abaixo de 300 °C se apresentam como favoráveis para diminuição da formação de coque na superfície da ZSM-5 (KIM; JUNG; PARK, 2010).

Como já discutido anteriormente, os tipos de sítios ácidos presentes no catalisador influenciam a distribuição dos produtos da reação de desidratação do glicerol. A maior presença de sítios ácidos de Brønsted, em comparação com os sítios de Lewis, pode favorecer a formação de acroleína. Em termos gerais, os aluminossilicatos apresentam seletividade superior à

acroleína por conta da maior presença de sítios de Brønsted (CHOI *et al.*, 2014; COSTA; PERALTA; QUERINI, 2014), porém, Kim, Jung e Park (2010) constataram que essa presença pode ser diminuída com o aumento da razão Si/Al.

3.2.2 Impregnação de promotores catalíticos na ZSM-5

Adicionalmente à variação das quantidades de silício e alumínio nas zeólitas ZSM-5, uma alternativa para modificação da seletividade da reação de desidratação do glicerol é a impregnação de promotores catalíticos no material. Desta forma, os diferentes materiais impregnados podem gerar novos sítios ativos para transformação do glicerol, agindo de forma complementar ao potencial catalítico do suporte. Em um estudo realizado por Sánchez *et al.* (2016), catalisadores de ferro impregnados em ZSM-5 foram empregados na desidratação do glicerol. Os efeitos causados por fatores como a quantidade de ferro impregnada, acidez do catalisador e porosidade do material foram avaliados em termos da distribuição dos produtos da reação. Com temperatura de reação em 340 °C e 5 horas de reação, a amostra contendo 13% em massa de Fe apresentou seletividade final de 61,8% a álcool alílico, porém com apenas 1,7% do glicerol convertido.

A utilização do cobre como catalisador possui grande potencial pela sua característica de desidrogenação de diferentes álcoois (YUAN *et al.*, 2011; RIOUX; VANNICE, 2003). Em um trabalho conduzido por Freitas, Manfro e Souza (2018), uma série de catalisadores de Cu, Ni e Cu-Ni, com 20% em massa de cada metal, foram impregnados na ZSM-5 e testados na reação de desidratação do glicerol a 250 °C e pressão de 40 bar. Sem a utilização de hidrogênio externo, foi observada a formação de acetol e subsequente hidrogenação do mesmo a propilenoglicol. Nessa condição, o catalisador de CuNi/ZSM-5 apresentou uma conversão de 85% de glicerol e seletividade de 25% a propilenoglicol.

3.2.3 Técnicas de caracterização da ZSM-5

3.2.3.1 Difração de raios-X (DRX)

A difração de raios-X é uma das técnicas mais tradicionais e mais utilizadas na caracterização de sólidos de estrutura cristalina. Nesta técnica, as posições e intensidades dos feixes difratados são função do arranjo espacial dos átomos e de algumas outras propriedades, como o número atômico dos elementos presentes. Adicionalmente, a largura dos picos obtidos nos difratogramas pode fornecer informações acerca das dimensões dos planos refletidos (CHORKENDORFF; NIEMANTSVERDIET, 2003).

A dimensão da partícula na direção perpendicular ao plano refletido, também denominada de tamanho do cristalito, pode ser obtida pela Equação de Scherrer:

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (\text{Eq.1})$$

Onde:

L = Tamanho do cristalito;

K = Constante de Scherrer (= 0,89 para cristais com geometria esférica);

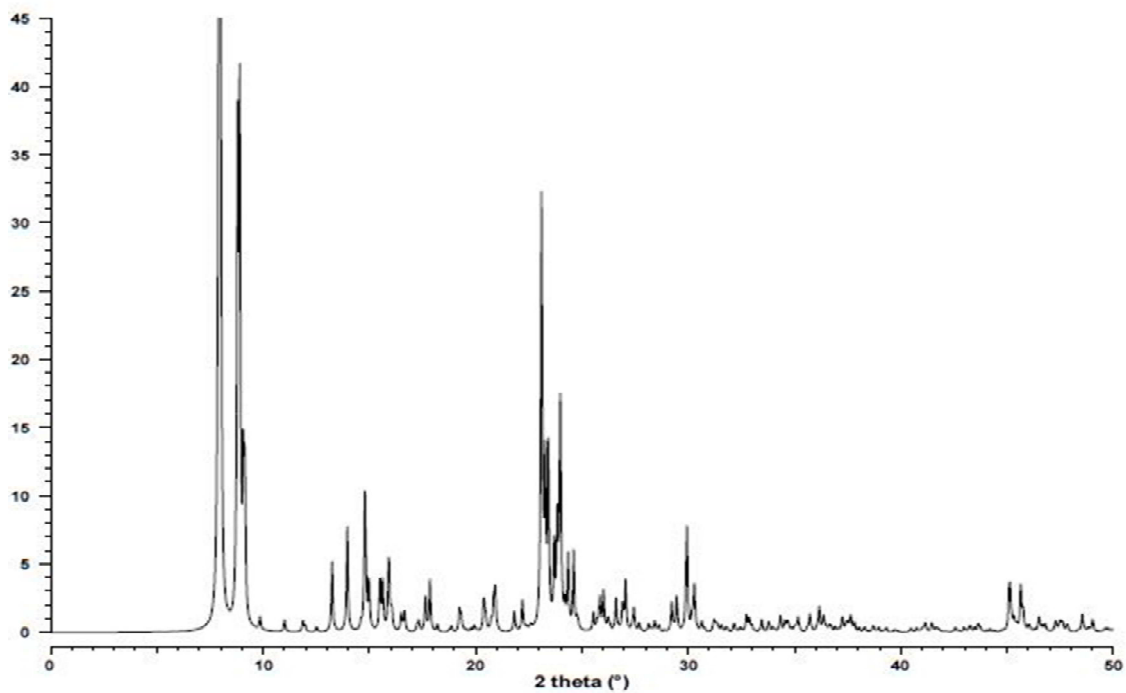
λ = Comprimento de onda;

β = Largura total à meia altura do pico de maior intensidade;

θ = Ângulo correspondente ao pico de maior intensidade.

O padrão de difração da zeólita ZSM-5 está apresentado na Figura 4. O difratograma apresenta picos acentuados nas posições $2\theta = 7,93^\circ; 8,80^\circ; 8,90^\circ; 23,10^\circ; 23,98^\circ; 24,61^\circ$ e $29,94^\circ$, correspondentes aos planos $(\bar{1} 0 1)$, $(0 2 0)$, $(2 0 0)$, $(0 5 1)$, $(0 3 3)$, $(3 1 3)$ e $(\bar{5} 0 3)$, respectivamente (VANKONINGSVELD; JANSEN; VANBEKKUM, 2001).

Figura 4 – Padrão de difração da zeólita ZSM-5



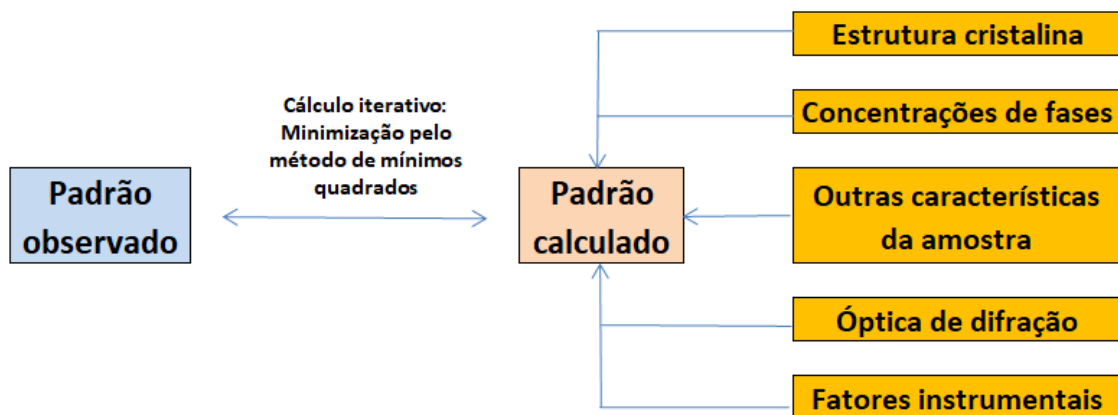
Fonte: Vankoningsveld, Jansen e Vanbakkum (2001)

3.2.3.2 Refinamento de Rietveld

Desenvolvido por Hugo Rietveld em 1969 e primeiramente proposto para a difração de nêutrons, o Refinamento de Rietveld foi estendido à difração de raios-X na década de 70. Esta técnica de refinamento consiste na análise de padrões de difração por meio do procedimento de ajuste de curva, utilizando o método dos mínimos quadrados para minimizações entre os perfis observados e calculados. Com crescente utilização na caracterização de sólidos, o Refinamento de Rietveld possui diversas aplicações, como: a identificação de fases, o refinamento da estrutura de cristais, a determinação da estrutura dos cristais, a análise quantitativa de fases e análises microestruturais. Consiste no principal método de análise quantitativa das fases presentes em sólidos cristalinos (YOUNG, 1993).

A Figura 5 esquematiza o procedimento adotado pelo método de Rietveld. As diferenças entre o padrão observado e o calculado são minimizadas, para cada ponto y_i , por meio do método de mínimos quadrados.

Figura 5 - Esquema do procedimento adotado no Refinamento de Rietveld



Fonte: Adaptado de Snellings (2016)

A Equação 2 representa o método dos mínimos quadrados, utilizado no refinamento:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i (obs) - y_i (calc))^2 \quad (\text{Eq.2})$$

Onde:

w_i = Peso estatístico;

y_i = Intensidade calculada ou observada em um ponto i do padrão de difração do sólido.

A soma se estende por todos os pontos do padrão de difração. A intensidade calculada (y_i calc) é obtida pela Equação 3:

$$y_i (calc) = \sum_{j=1}^{N \text{ fases}} S_j \sum_{k=1}^{N \text{ picos}} Lp_k |F_{k,j}|^2 G_j (2\theta_i - 2\theta_{k,j}) A_j P_{k,j} + bkg_i \quad (\text{Eq.3})$$

Onde:

S_j = Fator de escalonamento de fases;

Lp_k = Fator de polarização de Lorentz;

$F_{k,j}$ = Fator de estrutura;

G_j = Função do formato do pico;

A_j = Fator de absorção;

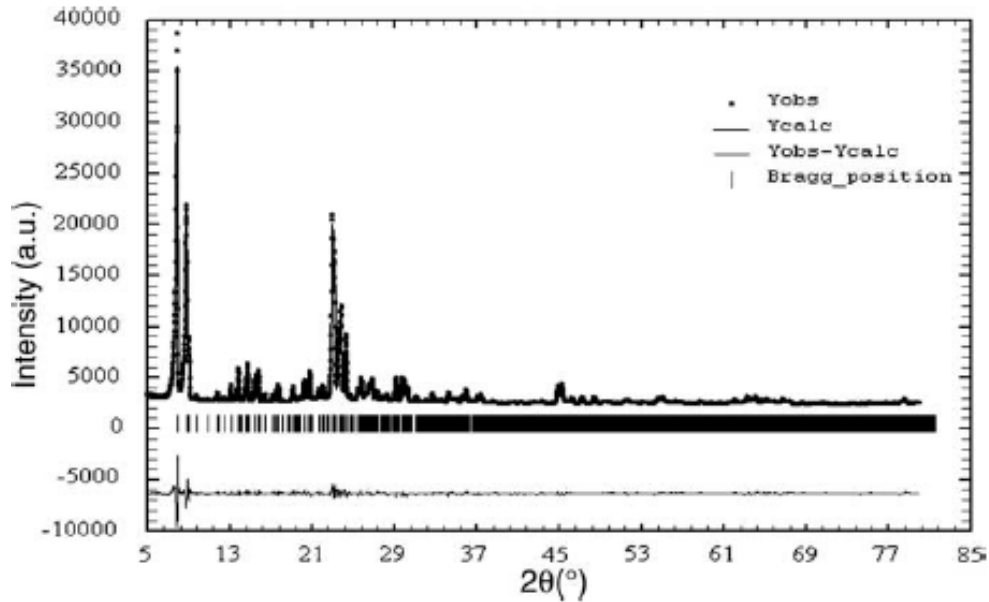
$P_{k,j}$ = Fator de correção para orientações preferenciais;

bkg_i = Fator de intensidade de fundo (background).

Um dos pontos de maior discussão acerca do Refinamento de Rietveld consiste nos seus testes de concordância de ajuste. Esses testes permitem a determinação da qualidade do refinamento realizado, bem como a necessidade de posteriores ajustes para melhoria dos resultados obtidos (YOUNG, 1993). Dentre os testes de concordância existentes, é especialmente recomendado pela literatura:

- A análise comparativa entre o padrão de difração do modelo utilizado e o difratograma experimental (Figura 6);
- O monitoramento de parâmetros químicos, como o comprimento de ligações e ângulos das estruturas refinadas;
- A utilização de fatores numéricos.

Figura 6: Exemplo de difratograma comparativo entre a estrutura refinada e a observada para o catalisador de 8Mo/ZSM-5.



FONTE: Li *et al.* (2006)

Os fatores numéricos são de grande importância para determinação do melhor ajuste entre um padrão de difração calculado e o observado. As Equações 4, 5, 6 e 7 representam os principais fatores numéricos utilizados no Refinamento de Rietveld.

$$R_p = \frac{\sum |y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})|}{\sum y_i(\text{calc})} \quad (\text{Eq.4})$$

Onde R_p é o residual do perfil de difração, ou fator confiabilidade.

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum w_i (y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc}))^2}{\sum w_i (y_i(\text{obs}))^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Eq.5})$$

Onde R_{wp} é o padrão residual ponderado.

$$R_{exp} = \left\{ \frac{(N-P)}{\sum w_i (y_i(\text{obs}))^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Eq.6})$$

Onde R_{exp} é o padrão residual esperado, sendo um indexador calculado pelo melhor ajuste possível de se atingir com os dados disponíveis. N consiste no número total de observações e P é o número de parâmetros refinados.

$$GOF = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (\text{Eq.7})$$

Onde GOF é um indicador de qualidade de ajuste (goodness-of-fit).

Como pode ser visto pelas equações, os fatores R_p e R_{wp} descrevem a concordância entre o padrão observado e o padrão calculado em cada ponto de dados. Enquanto o fator R é mais afetado pela razão sinal/ruído, ou ruído de fundo, o parâmetro R_{wp} dá maior importância aos dados observados experimentalmente, sendo mais sensível à qualidade dos dados obtidos. Enquanto o indicador de qualidade de ajuste (GOF) converge para valores próximos de 1, os parâmetros R são avaliados pela diminuição dos seus valores absolutos durante o procedimento de refinamento (YOUNG, 1993). Segundo Toby (2006), os fatores numéricos possuem maior relevância ao serem avaliados comparativamente durante as etapas do refinamento, com a análise dos difratogramas e da estrutura química refinada possuindo maior peso na determinação da qualidade do Refinamento de Rietveld.

Em concordância com o exposto, o Refinamento de Rietveld pode ser esclarecedor na identificação estrutural da zeólita ZSM-5 e determinação da interação de promotores impregnados ao material. Nesse sentido, Li *et al.* (2005) analisaram estruturalmente a zeólita ZSM-5 impregnada com MoO_3 . Os resultados demonstraram que as espécies de molibdênio estavam dispersas uniformemente na superfície interna e externa da zeólita, enquanto a estrutura característica da ZSM-5 foi mantida. Em outro trabalho, Dalconi *et al.* (2006) analisaram a ZSM-5 impregnada com cobre (II), com o refinamento sendo realizado a temperatura ambiente e também sob aquecimento. Foi observado pelos autores a formação de aglomerados de cobre com o aumento de temperatura, porém sem causar alterações significativas na estrutura do suporte. Os valores refinados para as distâncias T-O e os ângulos T-O-T não apresentaram variação significativa, indicando perda incipiente na cristalinidade do suporte de ZSM-5.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Síntese das zeólitas

4.1.1 Síntese rápida da NaZSM-5

As zeólitas foram sintetizadas conforme o método de síntese rápida proposto por Mortola *et al.* (2010). Foram utilizados os seguintes reagentes:

- Tetraetilortosilicato (TEOS, *Aldrich*, 99%), como fonte de silício;
- Hidróxido de propilamônio (TPAOH, *Aldrich*, 1,0 M em H₂O), como direcionador orgânico;
- Isopropóxido de alumínio (*Aldrich*, 98%), como fonte de alumínio;
- Cloreto de sódio (*Aldrich*, 95%), como fonte de sódio.

As razões molares dos reagentes foram variadas conforme a razão Si/Al (25 ou 100) desejada para o material. Os reagentes foram misturados conforme a sequência listada acima, utilizando um agitador magnético com rotação de 800 rpm, para a formação da mistura reacional. A reação de hidrólise dos alcóxidos ocorreu à temperatura ambiente, sob agitação, durante 12 horas. Os álcoois formados foram evaporados a 80 °C. Em seguida, a solução foi colocada em autoclave com revestimento de *teflon* e levada à estufa a 165 °C, sob pressão autógena, durante 22 horas. Durante essa etapa ocorreu a nucleação e o crescimento dos cristais.

O produto obtido foi centrifugado a 10000 rpm e temperatura de 10 °C, durante 25 minutos. A centrifugação foi realizada 3 vezes, com remoção do sobrenadante e lavagem da solução com água destilada, para remoção do direcionador orgânico, entre cada etapa.

Posteriormente, foi realizada a secagem das zeólitas em estufa a 80 °C, seguido de calcinação a uma temperatura de 500 °C, com rampa de 10 °C/min, durante 4 horas. Dessa forma, foram obtidas as zeólitas ZSM-5 na forma sódica, denominadas NaZSM-5 (25) e NaZSM-5 (100), de acordo com suas respectivas razões Si/Al.

4.1.2 Troca iônica

Após a síntese inicial da zeólitas, foi realizado o procedimento de troca iônica, de modo a se obter a zeólita na forma ácida. As amostras foram deixadas sob agitação, a 800 rpm e temperatura de 80 °C, em solução 1,0 M de NH₄Cl (*Synth*, 99,5%), durante 1 hora, para que ocorresse a troca do cátion Na⁺ pelo cátion NH₄⁺. Logo após, as amostras foram centrifugadas a 10000 rpm, por 15 minutos, e o sobrenadante foi descartado. As etapas de

agitação/aquecimento foram repetidas por 2 vezes, com adição de nova solução de NH_4Cl , e centrifugação/remoção do sobrenadante. Na sequência, foram realizadas 5 etapas de centrifugação e lavagem das amostras, de modo a se obter uma solução aquosa de pH 5.

Por fim, as amostras foram secas em estufa por 12 horas, a $100\text{ }^\circ\text{C}$, seguidas de calcinação a $400\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas, com rampa de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Dessa forma, foram obtidas as zeólitas na forma ácida, denominadas HZSM-5 (25) e HZSM-5 (100).

4.1.3 Impregnação de cobre

Após a troca iônica, foi realizada a impregnação de cobre nas zeólitas, de modo a se obter 25% de massa em cobre ao final da impregnação. Como precursor metálico, foi utilizado o nitrato de cobre (II) trihidratado (*Aldrich*, 99%). A solução do precursor foi preparada em etanol (*Aldrich*, 99,5%) e misturada às zeólitas. A mistura foi mantida sob agitação de 80 rpm, em um rotaevaporador, por 4 horas. Após esse período, a mistura foi aquecida no rotaevaporador até $80\text{ }^\circ\text{C}$, sob vácuo, para evaporação do etanol.

Posteriormente, as amostras impregnadas foram secas em estufa por 12 horas, a $85\text{ }^\circ\text{C}$, e calcinadas novamente, a $400\text{ }^\circ\text{C}$, com rampa de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. A etapa de calcinação foi realizada com o objetivo de transformar o nitrato de cobre, impregnado na zeólita, em óxido de cobre (II). As amostras obtidas foram denominadas CuZSM-5 (25) e CuZSM-5 (100).

4.2 Caracterização das zeólitas

4.2.1 Termogravimetria (TG/DTG)

Por meio da termogravimetria, foi possível analisar a presença de água e material orgânico remanescente nas zeólitas após a síntese e calcinação das mesmas, além do teor de carbono depositado no catalisador após os testes catalíticos.

As amostras foram aquecidas até $1000\text{ }^\circ\text{C}$, a uma taxa de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, sob uma vazão de ar sintético de $50\text{ mL}/\text{min}$. As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento TGA-50, da *Shimadzu*, localizado no Centro Integrado de Análises (CIA) da FURG.

4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

As zeólitas sintetizadas foram analisadas morfológicamente por meio microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a distribuição dos elementos constituintes desses materiais foi avaliada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Em ambas as técnicas, foi utilizado um equipamento da *JEOL JSM 6610 LV*, presente no Centro de Microscopia Eletrônica da Zona

Sul (CEME-Sul) da FURG.

Para realização das técnicas, primeiramente, um banho ultrassônico foi utilizado para dispersão das zeólitas em álcool isopropílico (*Aldrich*). As amostras foram então fixadas em *stubs*, com o auxílio de uma fita adesiva de carbono, e recobertas em ouro por meio de um equipamento da *Dentun Vacuum (Desk V)*, no qual ficaram expostas por 240s a uma corrente de 50 mA.

Para a técnica de EDS, foi utilizada uma distância de trabalho de 10 cm, sendo analisados 3 pontos em cada amostra sintetizada. Por fim, foi realizado o mapeamento da dispersão dos elementos constituintes das zeólitas contendo cobre, Cu/ZSM-5 (25) e Cu/ZSM-5 (100), com as amostras sendo escaneadas por um tempo de 150s.

4.2.3 Fisissorção de N₂

A técnica de fisissorção de nitrogênio foi utilizada para determinação de propriedades texturais das zeólitas sintetizadas, como área superficial específica, área externa e volume dos poros. As isotermas de adsorção-dessorção foram obtidas a 77 K, utilizando o equipamento *Micromeritics 2020*, presente no Laboratório de Catálise da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar.

Anteriormente à adsorção com N₂, as amostras foram pré-tratadas a 473 K, por 2 horas, com o objetivo de eliminar interferentes, como a umidade. O volume total de poros foi calculado na pressão relativa $p/p_0 = 0,98$. O método de BET foi aplicado para estimar a área superficial específica, a área externa e volume dos poros foram obtidos por meio do método *t-plot*. O volume de mesoporos foi calculado pela subtração do volume de microporos, a partir do volume total de poros em cada amostra.

4.2.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As vibrações presentes na estrutura das zeólitas foram analisadas por meio da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). As amostras foram primeiramente secas e dispersas em KBr. Os espectros foram registrados na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹, com 45 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro *Shimadzu 01722*, modelo *IR Prestige-21*, localizado na Escola de Química e Alimentos (EQA) da FURG.

4.2.5 Redução à temperatura programada (TPR)

A técnica de redução à temperatura programada foi utilizada para análise da temperatura de redução do Cu⁺², impregnado nas zeólitas, a cobre metálico, Cu⁰. Para tal, as amostras de

Cu/ZSM-5 (25) e Cu/ZSM-5(100) foram aquecidas até 800 °C a uma taxa de 10 °C/min, sob fluxo de uma mistura gasosa de N₂ e H₂ (10%), a 50 ml/min.

As análises foram realizadas em um equipamento da *Micromeritics 2920 AutoChem II 2910 Chemisorption Analyzer*, utilizando o TCD como detector, presente no Laboratório de Catálise da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar.

4.2.6 Dessorção de amônia à temperatura programada (TPD/NH₃)

A técnica de dessorção de amônia a temperatura programada foi utilizada para determinação da força dos sítios ácidos presentes nas zeólitas sintetizadas. Aproximadamente 100 mg de amostra foi submetida a um tratamento térmico sob vazão de He a 30 ml/min, por 30 min, a 350 °C, seguido de resfriamento até 120 °C, a uma taxa de 30 °C/min. Após isso, a amostra foi saturada com NH₃, por meio de uma mistura de He e NH₃ (10%), com vazão de 10 ml/min, a 120 °C por 30 min. Com a saturação atingida, foi feita a remoção de amônia fracamente adsorvida, por meio de fluxo de He. Por fim, a dessorção foi realizada com a elevação de temperatura, de 120 °C a 750 °C, a 15 °C/min.

As análises foram realizadas em um equipamento da *Micromeritics 2920 AutoChem II 2910 Chemisorption Analyzer*, utilizando o TCD como detector, presente no Laboratório de Catálise da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar.

4.2.7 Difração de raios-X (DRX)

A caracterização de difração por raios-X foi realizada com o intuito de verificar as estruturas dos materiais, além de estimar o tamanho do cristalito, através da Equação de Scherrer. Para realização dos cálculos relacionados ao cristalito, foi adotado o valor de 0.89 para a constante K, considerando geometria esférica das partículas. Além disso, foi realizada a média do tamanho de cristalito para os três picos de maior intensidade referentes à ZSM-5, localizados nas posições 7,93°; 8,80° e 23,10° dos difratogramas. Adicionalmente, para as amostras de CuZSM-5, foi estimado o tamanho de cristalito correspondente somente aos picos relacionados ao óxido de cobre, nas posições 35,54°; 38,72° e 48,82°, e ao cobre metálico para os catalisadores pós-reação (posições 43,2° e 50,4°).

Os difratogramas das zeólitas foram obtidos por meio do difratômetro D8 *Advance-Bruker*, operando com radiação CuK α ($\lambda = 0,154$ nm), tensão de 40 kV e corrente de 40 mA, com passo de 0,02° a cada 2 segundos, no intervalo 2 θ de 5° a 55°.

A caracterização por DRX foi realizada no Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul (CEME-Sul) da FURG.

4.2.8 Refinamento de Rietveld

O Refinamento de Rietveld foi realizado com o objetivo de elucidar o comportamento dos íons Cu^{+2} na estrutura da ZSM-5 impregnada. Para tal, foi utilizado o modelo estrutural proposto por Vankoningsveld, Jansen e Vanbekkum (1990), que consiste em uma estrutura cristalina monoclinica, de grupo espacial $P2_1/n$, representada no Apêndice 1 deste trabalho.

A Tabela 1 detalha as condições experimentais utilizadas na etapa inicial do refinamento. No modelo utilizado, todos os átomos T (Si e Al) foram tratados como Si. Segundo Olson *et al.*(1981), este procedimento é válido para zeólitas com alta quantidade de silício, pois, para casos como estes, mesmo se todos os átomos Al estivessem concentrados em apenas uma das posições T do modelo, isso causaria modificações de apenas aproximadamente 12,5% naquela posição, o que dificilmente seria detectado por um Refinamento de Rietveld comum.

Primeiramente, foi feita a comparação dos dados experimentais obtidos para a amostra de HZSM-5 (100), com o modelo de Vankoningsveld, Jansen e Vanbekkum (1990). Essa etapa foi realizada para fins de validação do uso do modelo na fase seguinte do refinamento. A etapa seguinte consistiu na inserção de átomos de cobre no modelo, e realização dos cálculos iterativos para determinar a posições dos átomos na estrutura refinada. Por fim, foi feita a comparação da estrutura refinada com os dados cristalográficos experimentais da CuZSM-5(100), visando analisar a eficácia do refinamento realizado.

O procedimento foi realizado no programa *Diffraction Suite TOPAS 4.2*, disponível no Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul (CEME-Sul) da FURG.

Tabela 1 – Dados cristalográficos e condições experimentais para o Refinamento de Rietveld.

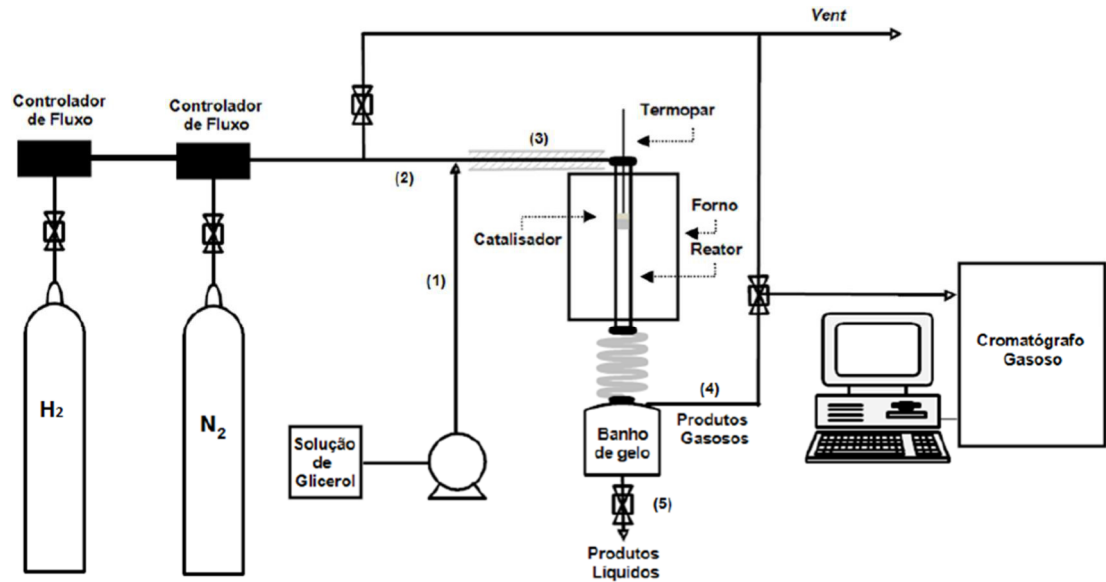
Amostra	HZSM-5 (100)
Sistema cristalino	Monoclinico
Grupo espacial	$P2_1/n$
a (Å)	20,107 (2)
b (Å)	19,879 (2)
c (Å)	13,369 (1)
β (°)	90,67 (1)
V (Å ³)	5382,57
Instrumento	Difratômetro D8 Advance-Bruker - Radiação $\text{CuK}\alpha$
λ (Å)	1540
Faixa 2θ (°)	5-55
Passo (°)	0,02
Função de background	Polinômio de Chebychev (5 coeficientes)

4.3 Testes catalíticos

O sistema utilizado para os testes catalíticos da reação de desidratação do glicerol, localizado no Laboratório de Catálise e Reatores Químicos da FURG, está representado na Figura 7. Para a etapa de secagem do catalisador, realizada *online* em todos os testes catalíticos, utilizou-se fluxo de N₂ a 30 ml/min, na temperatura de 150 °C, durante 30 minutos. Nos testes com os catalisadores contendo cobre, foi feita após a secagem uma redução do óxido de cobre a cobre metálico (Cu⁰), por meio de um fluxo de H₂ a 30 ml/min, na temperatura de 300 °C, durante 30 minutos. Após esse período, os parâmetros foram ajustados para dar início à etapa de reação.

Foram realizados testes catalíticos com 4 tipos diferentes de catalisadores sintetizados: HZSM-5 (25), HZSM-5 (100), Cu/ZSM-5 (25) e Cu/ZSM-5 (100). O leito catalítico foi preparado com 80 mg de catalisador, misturados a 80 mg de vidro borossilicato moído, de modo a evitar zonas quentes no leito. Inicialmente, uma solução aquosa de glicerol (*Synth*, 99,5%), 10 % em massa, foi alimentada à linha de reação (1) a uma vazão de 0,05 ml/min, através de uma bomba dosadora da *ProMinent Mikro Delta*. Paralelamente, uma corrente de N₂ foi introduzida ao processo (2), com uma vazão de 30 ml/min. Ambas as correntes foram direcionadas até o ponto de mistura (3) e conduzidas, na temperatura de 150 °C, ao reator. A reação ocorreu em um reator de vidro borossilicato, acoplado a um forno, na temperatura de 250 °C. Os produtos da reação foram separados em fases, por meio de um condensador mantido a 0 °C. Os produtos líquidos (5) foram coletados a cada 1 hora de reação e preparados para análise. Um padrão interno de butanol foi adicionado, para fins de referência. Os produtos gasosos (4) foram enviados diretamente para o cromatógrafo, sendo analisados também a cada 1 hora. Para as análises, foi utilizado o cromatógrafo *Shimadzu* modelo *GC-2014*, com detector de ionização de chama e coluna *Rtx-1* (30m x 0,25mm diâmetro interno) para os produtos líquidos, além de detector de condutividade térmica e coluna *Shin Carbon* (2m x 1mm diâmetro interno) para os produtos gasosos. A Tabela 2 resume os parâmetros de reação utilizados nos testes catalíticos.

Figura 7 – Representação da linha de reação utilizada para os testes catalíticos.



Fonte: Adaptado de Neves *et al.* (2019)

Tabela 2: Parâmetros de reação utilizados nos testes catalíticos.

Massa de catalisador	80 mg
Massa de inerte	80 mg
Conc. de glicerol (sol.aquosa)	10% (m/m)
Vazão de glicerol	0,05 ml/min
Vazão de N₂	30 ml/min
Pressão	1 bar
Temperatura de reação	250 °C

A conversão de glicerol foi calculada por meio da Equação 8:

$$x_G = \frac{n_{G,i} - n_{G,f}}{n_{G,i}} \cdot 100\% \quad (\text{Eq.8})$$

Onde:

x_G = conversão de glicerol (%);

$n_{G,i}$ = número de mols de glicerol no tempo zero (início da reação);

$n_{G,f}$ = número de mols de glicerol no efluente do reator, a cada hora de reação.

Para fins de estimativa da distribuição dos produtos, foi calculada a seletividade relativa ($S_{R,i}$) dos produtos líquidos da reação, por meio da Equação 9:

$$S_{R,l} = \frac{\text{Área}_l}{\sum \text{Área total}_l} \cdot 100\% \quad (\text{Eq.9})$$

Na qual l representa um produto líquido formado, Área_l é a área de um produto líquido específico e $\sum \text{Área total}_l$ é a soma das áreas de todos os produtos líquidos da reação.

Para os produtos gasosos, o cálculo de suas seletividades relativas ($S_{R,g}$) foi realizado de maneira análoga à Equação 9.

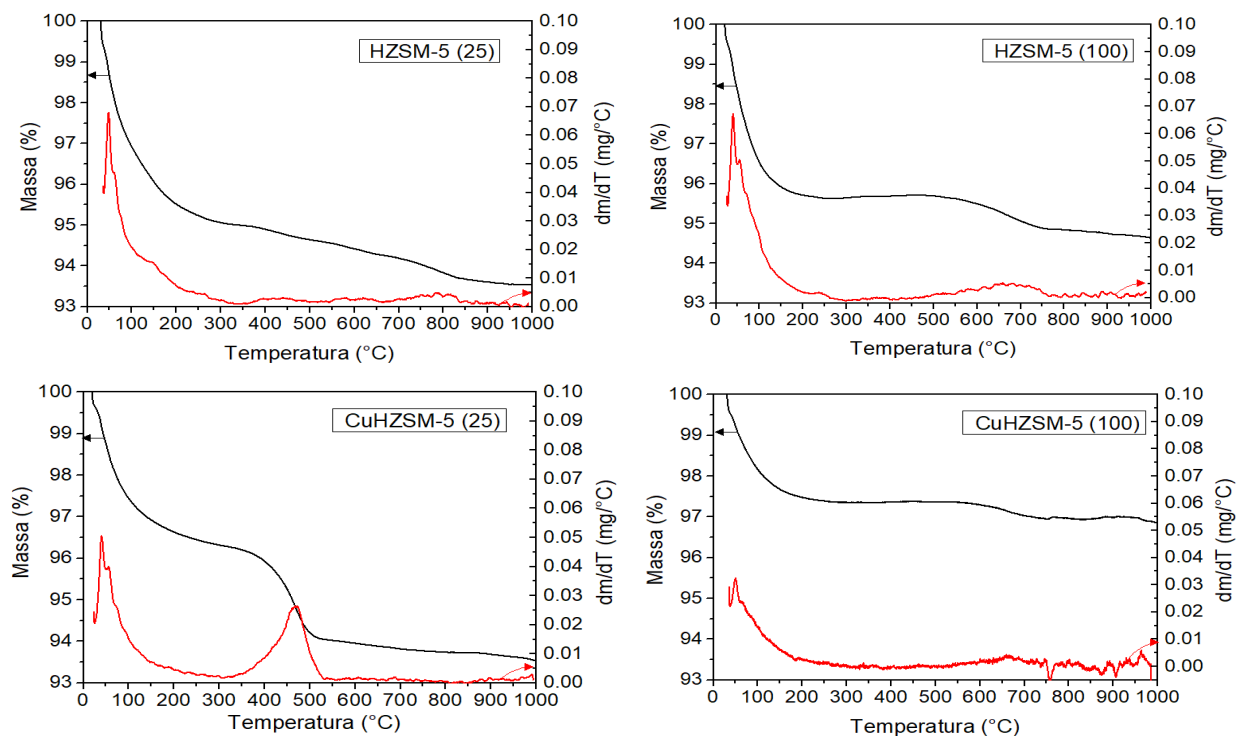
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das zeólitas

5.1.1 Termogravimetria (TG/DTG)

A Figura 8 apresenta as curvas de análise termogravimétrica para as zeólitas pré-reação. Observou-se uma maior perda de massa para as amostras com razão Si/Al = 25, o que está relacionado à maior hidrofiliicidade das zeólitas com alto teor de alumínio, que aumenta a perda de massa destas amostras devido à maior remoção de água adsorvida (WU *et al.*, 2013). Esta remoção de água pôde ser observada pela presença de picos em temperaturas inferiores a 100 °C nas curvas de DTG. Verificou-se que a perda de massa total foi de aproximadamente 6,5% para as amostras de razão Si/Al = 25 e de 5% e 3% para as amostras de HZSM-5 (100) e CuZSM-5 (100), respectivamente. Adicionalmente, foi observado um pico de perda de massa na região de 350 a 550 °C para a amostra de CuZSM-5 (25), que está relacionado com a remoção de material orgânico remanescente das etapas de síntese (WU *et al.*, 2013).

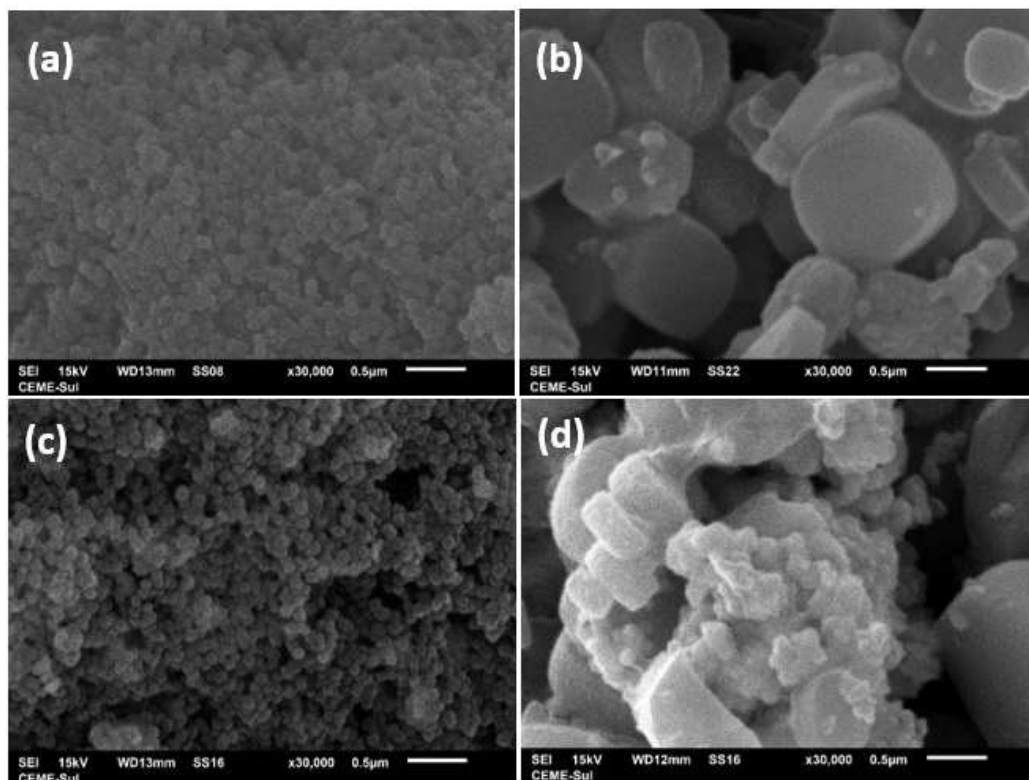
Figura 8: Análise termogravimétrica das zeólitas pré-reação.



5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

As micrografias para as zeólitas sintetizadas estão apresentadas na Figura 9. Foi possível observar que as partículas são esféricas e uniformes, em concordância com a literatura a respeito desse tipo de material (WANG *et al.*, 2017). Além disso, observou-se um aumento significativo no tamanho dos aglomerados, com o aumento da razão Si/Al, para os 2 tipos de zeólitas sintetizadas. Esse comportamento pode ser relacionado com o fato de que a maior presença de alumínio nas zeólitas, e, conseqüentemente, razões Si/Al menores, aumenta as energias de ativação das etapas de nucleação e crescimento dos cristais, sendo o alumínio um agente limitante para o crescimento de aglomerados (PETRIK; O'CONNOR; SCHWARZ, 1995).

Figura 9 – Micrografias para as zeólitas sintetizadas: (a) HZSM-5 (25), (b) HZSM-5 (100), (c) Cu/ZSM-5 (25) e (d) Cu/ZSM-5 (100).



A Figura 10 apresenta os espectros de energia dispersiva obtidos para as zeólitas sintetizadas. Em todos os espectros verificou-se a presença dos elementos Si, Al e O como partes integrantes da estrutura das amostras. Foi identificado o cobre nas amostras de Cu/ZSM-5, confirmando assim a impregnação do óxido de cobre. A presença dos elementos C e Au está relacionada à fita adesiva disposta no *stub* e ao recobrimento de ouro realizado,

respectivamente.

O mapeamento dos elementos constituintes das amostras de CuZSM-5 está apresentado na Figura 11. Observou-se uma distribuição uniforme dos elementos nas amostras, especialmente para o cobre impregnado na ZSM-5. Além disso, foi possível observar a maior presença de aglomerados de silício na amostra com razão Si/Al de 100, em concordância com o que foi observado com a micrografia para esta amostra.

Figura 10 – Espectros de energia dispersiva para as zeólitas sintetizadas: (a) HZSM-5 (25), (b) HZSM-5 (100), (c) Cu/ZSM-5 (25) e (d) Cu/ZSM-5 (100).

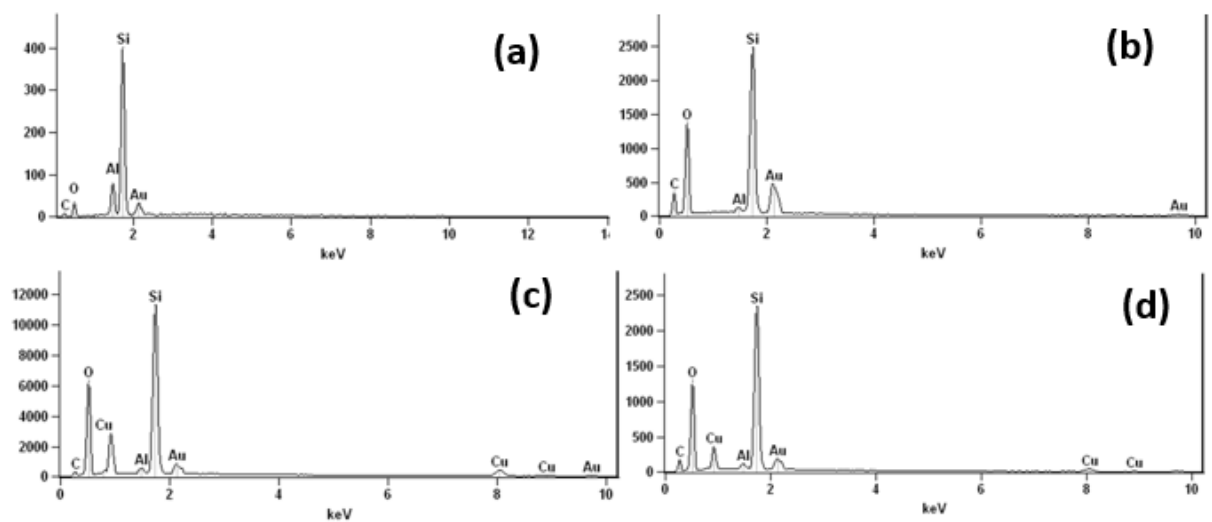
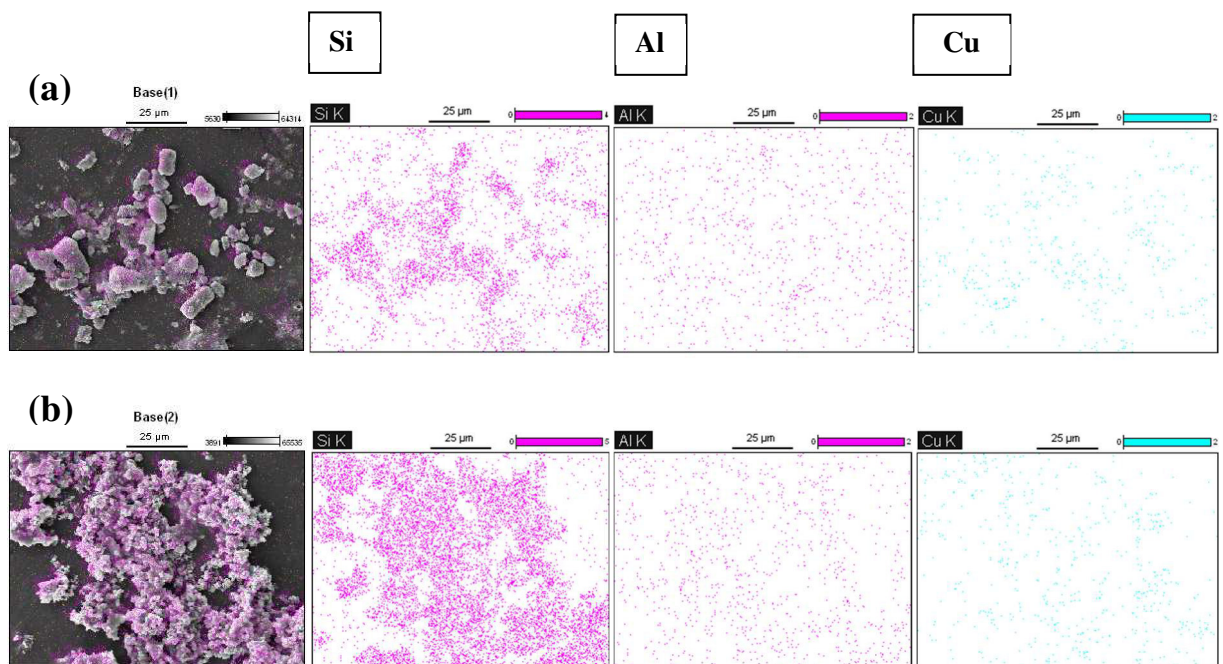


Figura 11 – Mapeamento dos elementos constituintes das zeólitas: (a) CuZSM-5 (25) e (b) CuZSM-5 (100).



5.1.3 Fisissorção de N₂

A Figura 12 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para as zeólitas sintetizadas. Os resultados apresentaram a ocorrência de isotermas do tipo I e IV, para as amostras de razão Si/Al = 25, e do tipo I, para as com razão Si/Al = 100. As isotermas do tipo IV são características de materiais mesoporosos, enquanto as do tipo I estão presentes em materiais microporosos de áreas externas relativamente baixas. Além disso, observou-se para as amostras de razão Si/Al = 25 uma combinação de histereses dos tipos H3, a qual está presente em materiais constituídos de agregados de partículas em formato de placas, que originam poros com formato de fendas, e H4, que indica a presença de poros estreitos com formato de fendas nos materiais (SING *et al.*, 1985). As amostras com razão Si/Al = 100 não apresentaram histerese significativa, o que está em concordância com a literatura para zeólitas que possuem maior teor de silício (NEVES *et al.*, 2019).

A Tabela 3 apresenta as propriedades texturais das zeólitas sintetizadas, calculadas pelos métodos de BET e *t-plot*. Foram observados valores inferiores de área superficial específica, além de uma presença maior de microporos, em comparação com os reportados para este tipo de material (NEVES *et al.*, 2019; FERNANDES, 2018). Portanto, tendo em vista que a validade da aplicação do método BET para materiais microporosos é questionável (DECOLATTI; DALLA COSTA; QUERINI, 2015), os resultados de área superficial específica podem ser analisados apenas para fins comparativos entre as amostras. Foi observado um decréscimo na área externa com o aumento da razão Si/Al nos materiais, o que possui relação com o menor volume total de poros para maiores razões Si/Al (NEVES *et al.*, 2019). Adicionalmente, foi constatada uma diminuição significativa no volume de microporos das zeólitas após a impregnação do óxido de cobre, devido ao preenchimento destes poros pelo metal impregnado (LEE *et al.*, 2009).

Figura 12 – Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para as zeólitas sintetizadas: (a) HZSM-5 (25), (b) HZSM-5 (100), (c) CuZSM-5 (25) e (d) CuZSM-5 (100).

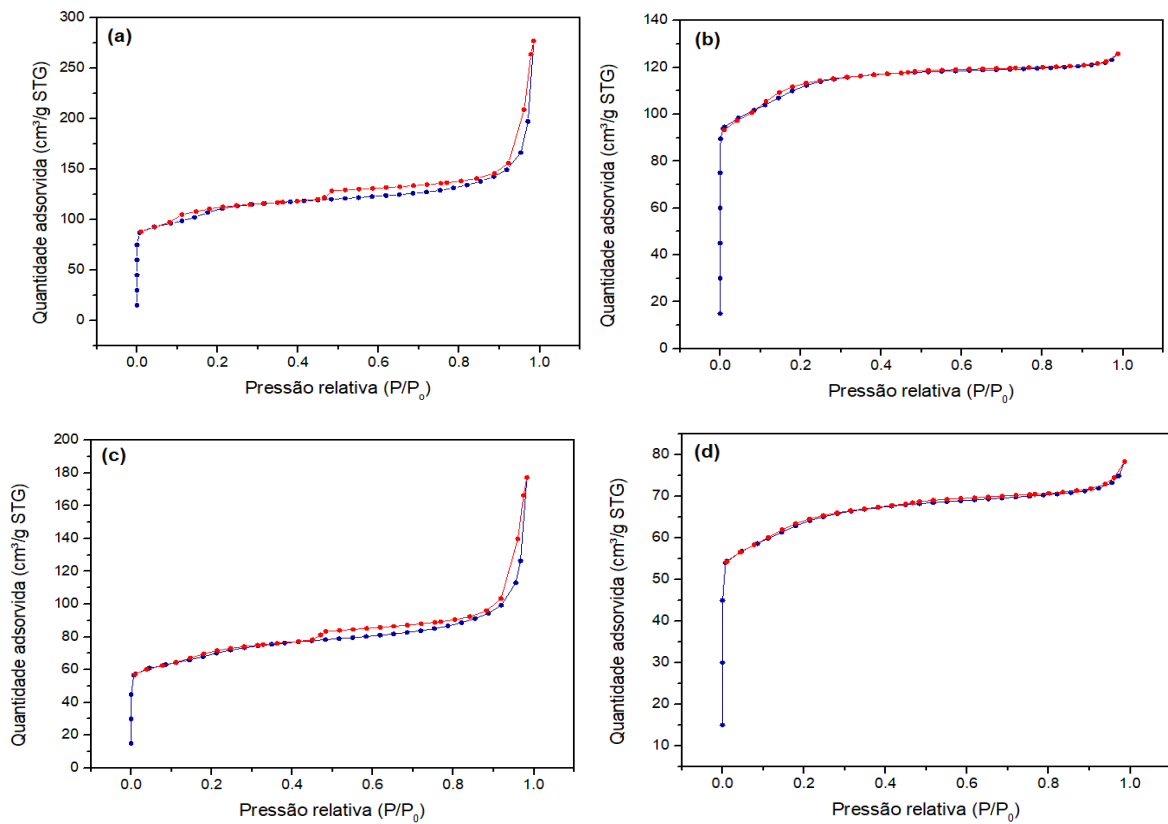


Tabela 3 – Propriedades texturais das zeólitas sintetizadas.

Catalisador	Área superficial específica* (m ² /g)	Área externa** (m ² /g)	Volume total de poros** (cm ³ /g)	Volume de microporos** (cm ³ /g)	Volume de mesoporos** (cm ³ /g)
HZSM-5 (25)	53,29	151,88	0,24	0,10	0,14
HZSM-5 (100)	30,14	142,67	0,20	0,11	0,10
CuZSM-5 (25)	36,20	112,05	0,16	0,06	0,11
CuZSM-5 (100)	18,83	92,09	0,12	0,06	0,06

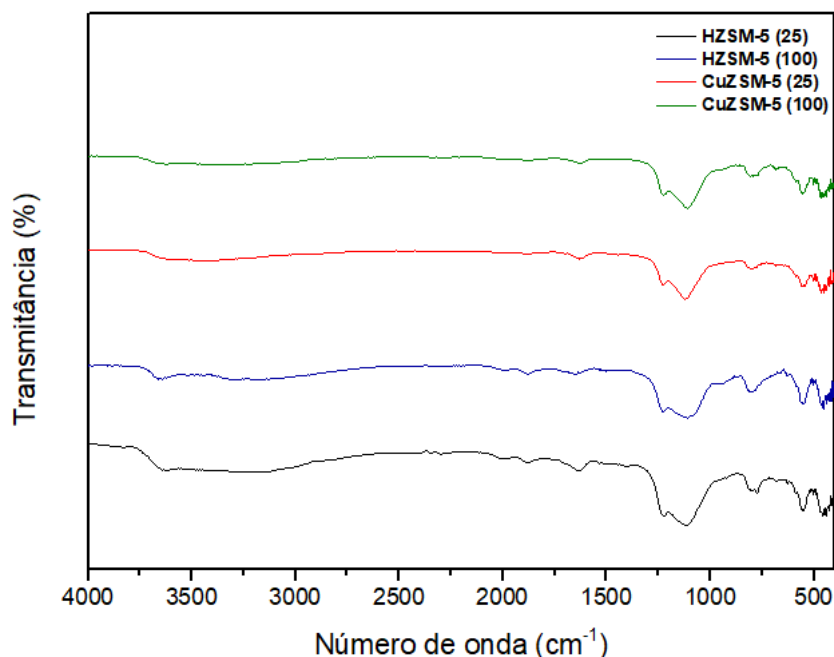
* BET

** *t*-plot

5.1.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 13 apresenta os espectros na região do infravermelho para as zeólitas NaZSM, HZSM-5 e Cu/ZSM-5, com razões Si/Al de 25 e 100. A banda de absorção em 450 cm^{-1} é atribuída à vibração de flexão de ligações internas T-O, em que T representa um átomo de Si ou Al (YARIPOUR *et al.*, 2015). Já na região de 550 cm^{-1} , observou-se a presença da banda atribuída ao duplo anel de cinco membros, característico de estruturas do tipo MFI (WANG *et al.*, 2016), o que indica que a síntese dos catalisadores foi bem-sucedida. A banda de absorção na região próxima a 800 cm^{-1} refere-se ao estiramento simétrico de ligações Si-O-T externas (SHIRAZI; JAMSHIDI; GHASEMI, 2008), enquanto os estiramentos assimétricos de ligações Si-O-T internas são observados na banda de absorção em 1100 cm^{-1} (WU *et al.*, 2013). A banda presente na região de 1225 cm^{-1} é resultado do estiramento assimétrico externo de estruturas de quatro cadeias, constituídas de anéis de cinco membros, na estrutura da ZSM-5 (YARIPOUR *et al.*, 2015).

Figura 13- Espectros de infravermelho para as zeólitas sintetizadas.



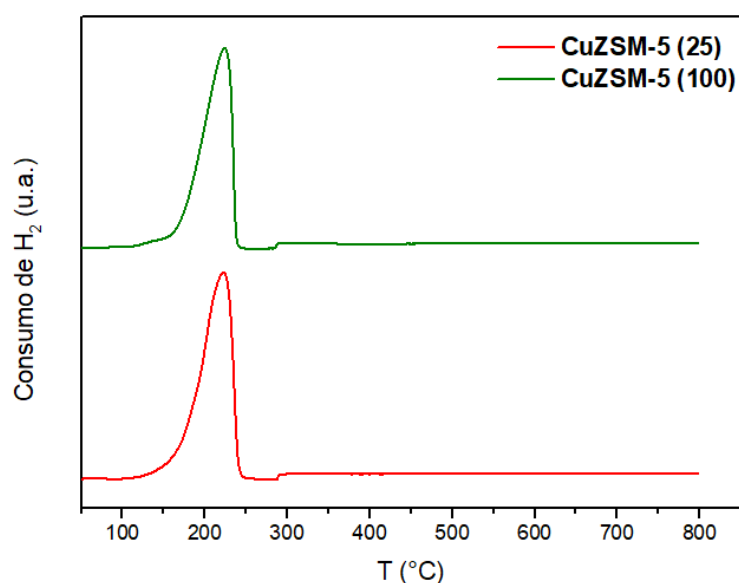
A acidez de Brönsted, resultante da presença de grupos hidroxila ligados em ponte a átomos de silício e alumínio, pode estar relacionada com a presença de uma banda de absorção na região de 3650 cm^{-1} (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003). Neste sentido, foram observadas bandas de absorção mais acentuadas para as amostras sem a presença de cobre impregnado, indicado uma possível alteração na força dos sítios ácidos para as amostras de

Cu/ZSM-5. Não foram observadas bandas adicionais para as amostras contendo cobre, o que está de acordo com a literatura, para materiais com a porcentagem mássica do metal similar à utilizada no processo de síntese anteriormente descrito (FREITAS; MANFRO; SOUZA, 2018).

5.1.5 Redução à temperatura programada (TPR)

A Figura 14 apresenta os perfis de redução das amostras de CuZSM-5 (25 e 100). Ambos os catalisadores apresentaram um único pico de redução, em temperaturas de aproximadamente 225 °C, que consiste na redução do Cu^{+2} a Cu^0 (DUSSAULT *et al.*, 2005). Segundo diferentes autores, a temperatura de redução do CuO puro (com tamanho de cristalito próximo de 14 nm) é de 230 °C, além disso, o formato e a posição do pico obtido para as amostras são característicos do cobre que possui pouca ou nenhuma interação com o suporte, o que pode causar a aglomeração do metal (GANDARIAS *et al.*, 2012; DUSSAULT *et al.*, 2005).

Figura 14 – Perfis de redução para as zeólitas sintetizadas.



5.1.6 Dessorção de amônia à temperatura programada (TPD/NH₃)

A Figura 15 apresenta as curvas de TPD/NH₃ para as zeólitas HZSM-5 e CuZSM-5 (25 e 100). Foi possível perceber a presença de picos distintos, que correspondem a diferentes forças ácidas presentes na estrutura dos materiais. Nesse sentido, os picos localizados nas regiões de baixa temperatura (entre 120 e 250 °C) são referentes aos sítios ácidos de força fraca; os picos que se situam nas regiões intermediárias de temperatura estão relacionados aos sítios de força intermediária, enquanto os picos localizados em temperaturas superiores a 400 °C são relacionados aos sítios de força forte (FRUSTERI *et al.*, 2015; LÓNYI; VALYON, 2001).

Tendo em vista os resultados obtidos, ambas as amostras contendo cobre apresentaram

picos mais acentuados na região correspondente aos sítios de força fraca ou intermediária. Já para as zeólitas sem a presença de cobre, foi constatada uma presença maior de sítios ácidos de força forte. Esta diminuição na acidez dos catalisadores após a impregnação de cobre, em especial para a amostra de CuZSM-5 (25) se deve ao recobrimento parcial dos sítios ácidos pelo metal (FREITAS; MANFRO; SOUZA, 2018).

Ademais, foi observado que a amostra de HZSM-5 (25) apresentou picos maiores nas regiões de temperaturas intermediária e alta, em comparação com a de HZSM-5 (100), o que possui relação com a maior quantidade de Al no material, uma vez que a maior presença de Al favorece a formação de sítios ácidos de força forte (DECOLATTI; DALLA COSTA; QUERINI, 2015).

Em concordância com o exposto nos gráficos, a Tabela 4 apresenta os valores calculados para a quantidade de sítios ácidos e a razão entre sítios ácidos fortes e fracos nas amostras sintetizadas. Foi possível confirmar quantitativamente a maior presença de sítios ácidos fortes para a amostra de HZSM-5 (25) e a diminuição da força dos sítios após impregnação de cobre neste material. De acordo com diferentes autores, o pico na região de baixa temperatura é associado aos sítios ácidos de Lewis, enquanto o pico na região de alta temperatura possui relação com a presença de sítios ácidos de Brønsted (RODRIGUEZ-GONZÁLEZ *et al.*, 2007; RAMOS PINTO *et al.*, 2005).

Figura 15 – Curvas de TPD/ NH_3 das zeólitas sintetizadas

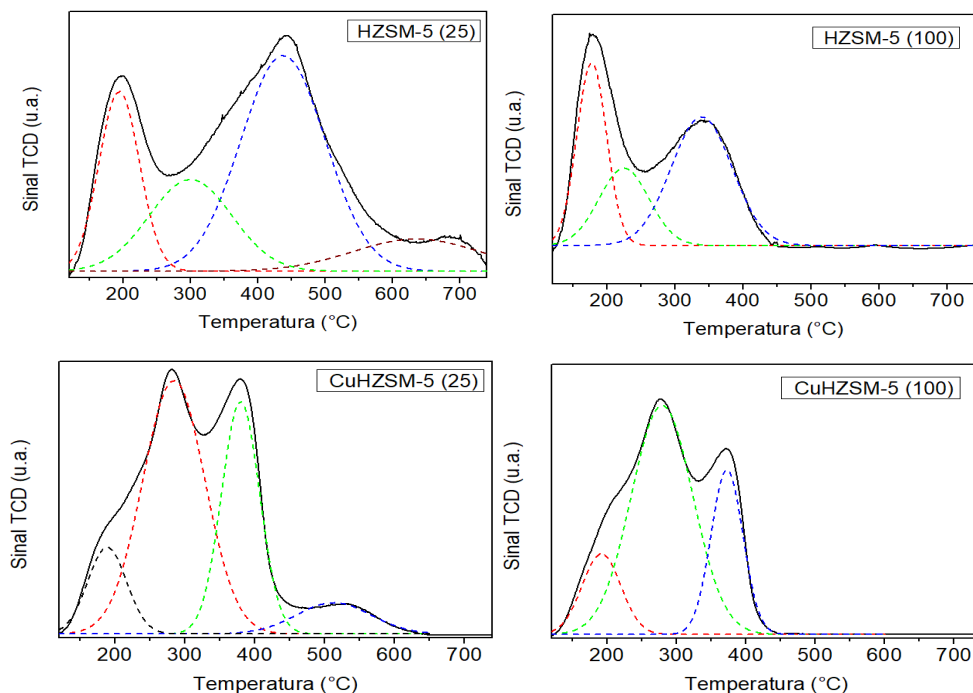


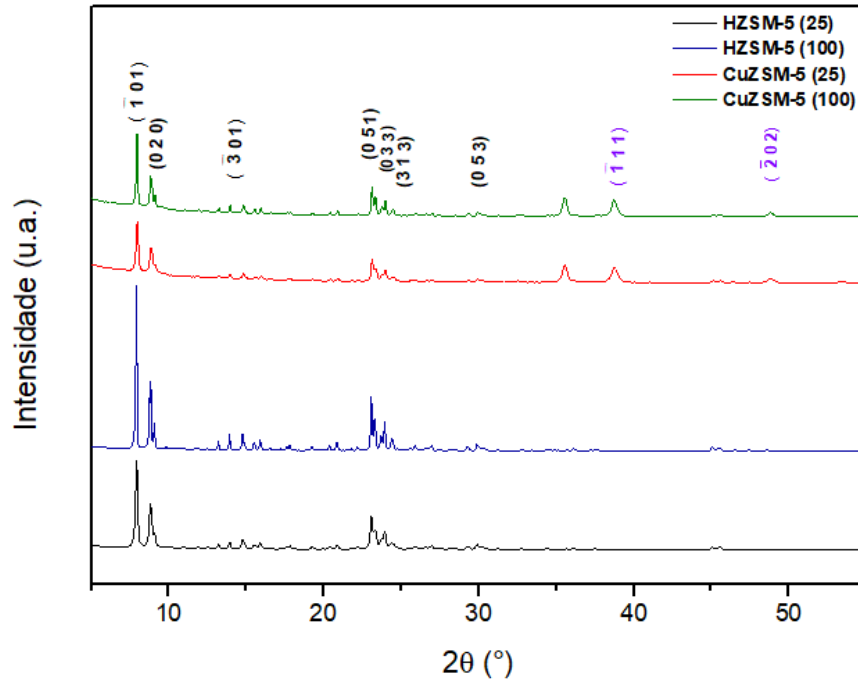
Tabela 4: Resultados de TPD/NH₃ para as zeólitas sintetizadas

Amostra	Nº sitios	Nº sitios ácidos		Razão sitios ácidos fortes/sitios ácidos fracos
	ácidos fracos (120-250 °C), mmol/g	intermediários (250-400 °C), mmol/g	Nº sitios ácidos fortes (400-700 °C), mmol/g	
HZSM-5 (25)	0,071	0,108	0,272	3,850
HZSM-5 (100)	0,040	0,063	0,100	2,516
CuZSM-5 (25)	0,131	0,375	0,186	1,425
CuZSM-5 (100)	0,130	0,309	0,111	0,853

5.1.7 Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas das zeólitas sintetizadas estão apresentados na Figura 16. Todos os catalisadores apresentaram picos de difrações acentuados, em posições características ao padrão de difração de zeólitas com estrutura do tipo MFI. Neste sentido, os picos nas posições $2\theta = 7,93^\circ; 8,80^\circ; 14,85^\circ; 23,10^\circ; 23,98^\circ; 24,61^\circ$ e $29,93^\circ$ são correspondentes aos planos cristalinos $(\bar{1} 0 1)$, $(0 2 0)$, $(\bar{3} 0 1)$, $(0 5 1)$, $(0 3 3)$, $(3 1 3)$ e $(0 5 3)$, respectivamente (VANKONINGSVELD; JANSEN; VANBEKKUM, 2001). Para as amostras contendo cobre, foi possível observar a manutenção dos picos próprios da ZSM-5, indicando que o suporte manteve a sua estrutura característica após o processo de impregnação. Além disso, foi observada a presença de picos adicionais, nas posições $2\theta = 35,54^\circ; 38,72^\circ$ e $48,82^\circ$, correspondentes aos planos $(\bar{1} 1 1)$, $(1 1 1)$ e $(\bar{2} 0 2)$, respectivamente, da fase monoclinica do óxido de cobre (WONGKAEW; KONGSI; LIMSUWAN, 2013).

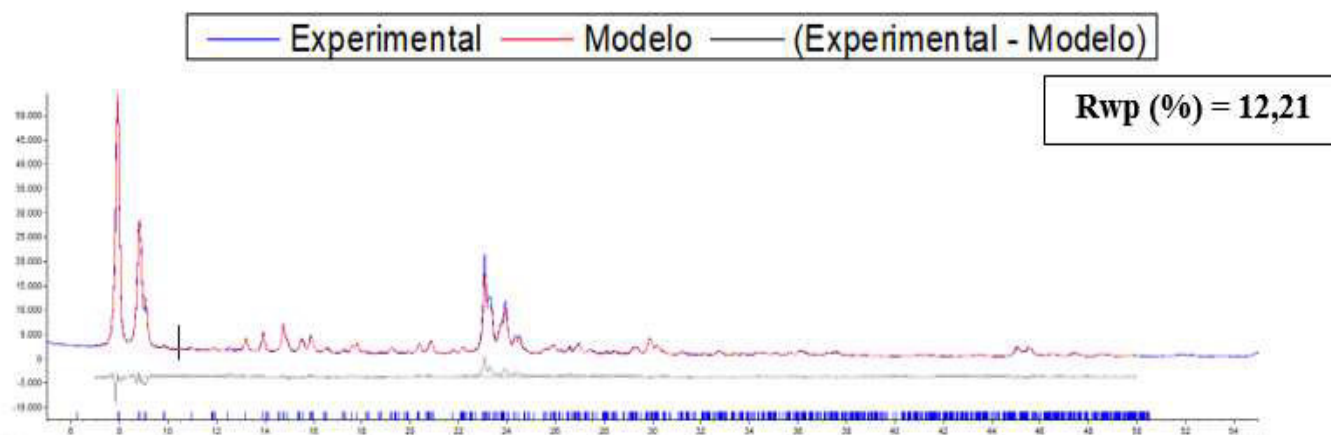
Figura 16 – Difratogramas de raios-X das zeólitas sintetizadas



5.1.8 Refinamento de Rietveld

A Figura 17 apresenta os resultados da etapa inicial do Refinamento de Rietveld. Essa etapa consistiu na comparação dos dados experimentais de DRX, obtidos para a zeólita HZSM-5 (100), com os dados fornecidos pelo modelo proposto por Vankoningsveld, Jansen e Vanbekkum (1990). Foi observada uma boa concordância dos dados experimentais do suporte com o modelo, indicando que o modelo poderia ser utilizado na etapa posterior de inserção e determinação das posições dos átomos de cobre na estrutura. O relatório completo da etapa inicial do Refinamento de Rietveld está disponível no Apêndice 2.

Figura 17 – Comparação dos dados experimentais de DRX com o modelo de Vankoningsveld, Jansen e Vanbekkum (1990).



Em seguida, foram inseridos átomos de Cu^{2+} em posições pré-estabelecidas do modelo da HZSM-5. Tomando como base o valor de $Z = 4$ do modelo, no qual Z é um parâmetro que se refere ao número de fórmulas elementares dentro do retículo cristalino, o refinamento foi realizado com a inserção de 4 átomos de cobre por célula unitária da estrutura.

A Figura 18 detalha a estrutura da CuZSM-5 (100) obtida com o Refinamento de Rietveld. Por conta dos cálculos iterativos realizados, que causam a variação na posição dos átomos, além da alta complexidade da estrutura refinada, o arranjo obtido difere da estrutura característica das zeólitas do tipo MFI. Como pode ser visto pela figura, uma estimativa para o tamanho dos poros apresentou variação entre 3,7 e 5,2 Å, enquanto a literatura relata valores entre 5,4 e 5,6 Å de diâmetro de poros para a ZSM-5 (Olson *et al.*, 1981). Observou-se que os átomos de cobre estão em sua maioria posicionados próximos às paredes dos canais da zeólita, ligados majoritariamente aos átomos de oxigênio da estrutura, com ligações Cu-O curtas, de aproximadamente 2,0 Å de comprimento. Resultados similares foram obtidos no refinamento realizado por Mentzen e Bergeret (2007). Segundo os autores, a localização dos átomos de cobre em regiões próximas às paredes dos canais da ZSM-5 torna os espaços vazios dos canais facilmente acessíveis à adsorção e difusão de moléculas, indicando que os sítios metálicos podem ter um papel importante em diferentes reações catalíticas, sem interferir no potencial catalítico do suporte. As localizações dos átomos de cobre, obtidas com o Refinamento de Rietveld, confirmam a baixa interação do metal com o suporte de ZSM-5, anteriormente indicada pelos resultados das análises de DRX e TPR.

Os parâmetros de célula unitária obtidos para a estrutura refinada estão apresentados na Tabela 5. Os resultados demonstraram poucas alterações na célula do material após a inserção

dos átomos de cobre, em comparação com os dados do modelo. Resultados similares para o refinamento da CuZSM-5 estão disponíveis na literatura (MENTZEN; BERGERET, 2007; DALCONI *et al.*, 2006).

Figura 18 – Estrutura da CuZSM-5 obtida com o Refinamento de Rietveld

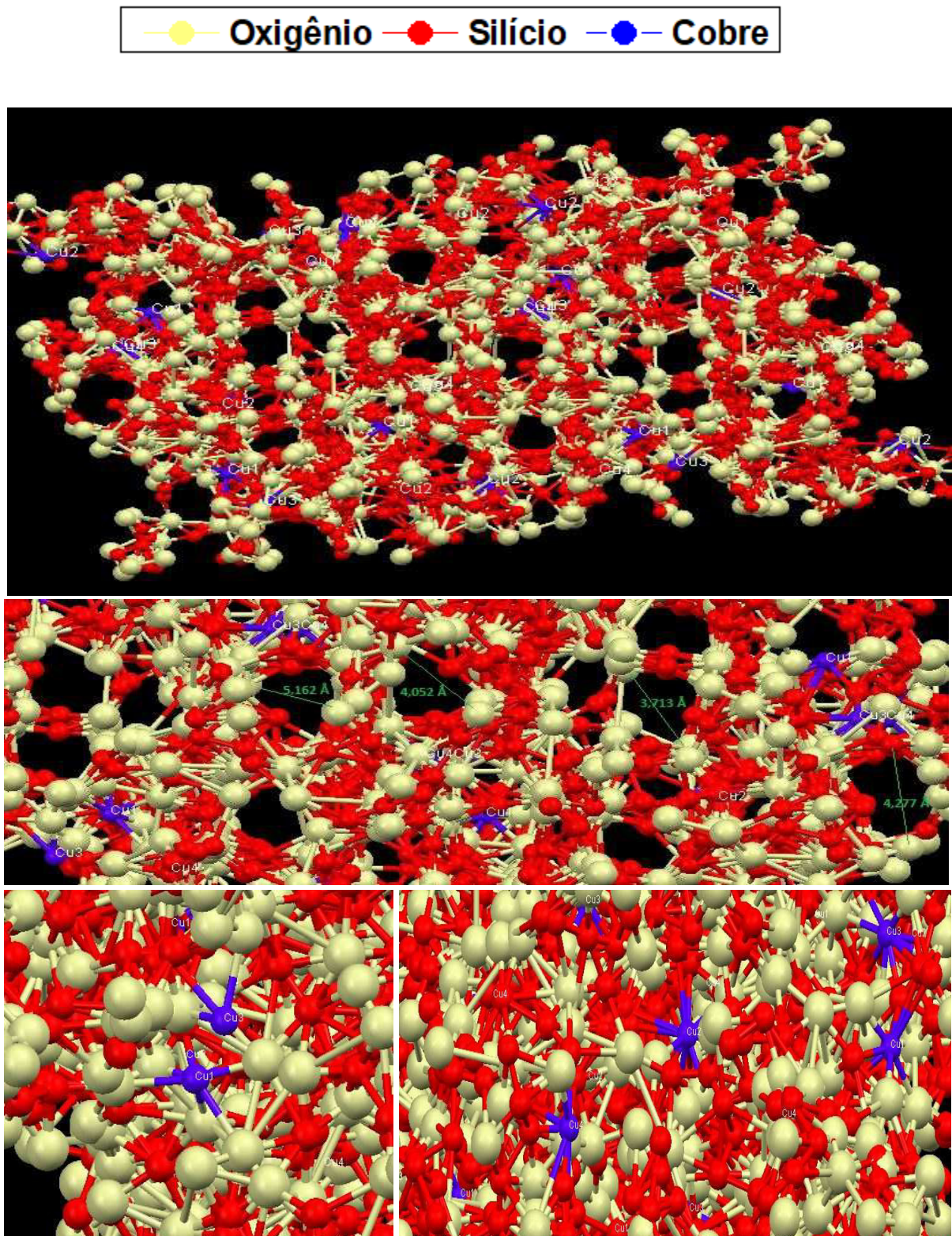


Tabela 5: Comparação dos parâmetros de célula unitária para a ZSM-5 após o Refinamento de Rietveld.

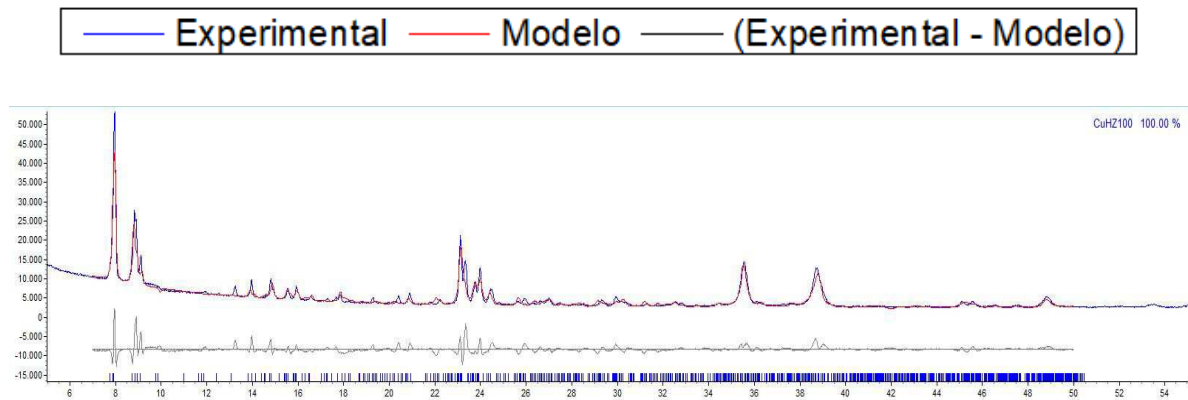
	HZSM-5 (100) modelo	CuZSM-5 (100) refinada
<i>a</i> (Å)	20,107	20,274
<i>b</i> (Å)	19,879	19,981
<i>c</i> (Å)	13,369	13,546
β (°)	90,67	88,769
<i>V</i> (Å ³)	5382,57	5486,46

A Tabela 6 apresenta os fatores numéricos do Refinamento de Rietveld para a HZSM-5 (o modelo pré-refinamento), e para a CuZSM-5 (o modelo após a inserção dos átomos de cobre), em comparação com os dados experimentais da zeólita CuZSM-5 (100) sintetizada. Observou-se que os fatores R_{exp} , R_{wp} , R_p e GOF diminuíram de forma significativa após inserção do cobre, indicando que o refinamento foi bem-sucedido e o modelo construído é similar à amostra experimental de CuZSM-5 (100). Em consonância com o exposto, a Figura 19 apresenta o gráfico de comparação dos dados experimentais com o modelo desenvolvido para a CuZSM-5 (100), demonstrando graficamente o bom ajuste obtido com o modelo. O relatório completo da estrutura refinada está disponível no Apêndice 3.

Tabela 6: Fatores numéricos obtidos com o Refinamento de Rietveld.

HZSM-5 (100) Modelo	
R_{exp} (%)	1,43
R_{wp} (%)	17,85
R_p (%)	9,38
GOF	12,47
CuZSM-5 (100) Modelo Refinado	
R_{exp} (%)	1,28
R_{wp} (%)	11,5
R_p (%)	8,35
GOF	8,95

Figura 19: Comparação dos dados experimentais de DRX com o modelo construído para a CuZSM-5 (100).



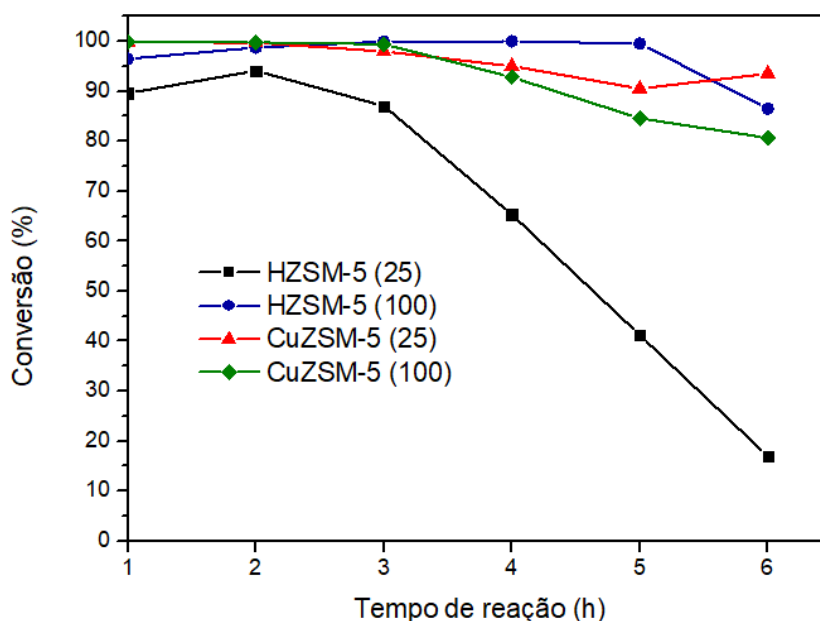
5.2 Testes catalíticos e caracterização das zeólitas pós-reação

A Figura 20 apresenta os resultados de conversão de glicerol obtidos ao longo das 6 horas de reação, utilizando diferentes catalisadores.

Foi possível observar que as quatro amostras utilizadas foram ativas para a reação de desidratação do glicerol, com conversões entre 90 e 100% durante as primeiras 2 horas de reação. O catalisador de HZSM-5 (25) apresentou desativação significativa durante o período de reação, atingindo uma conversão de glicerol em torno de 17% na 6ª hora de teste. Comparativamente, a amostra de HZSM-5 (100) apresentou um bom desempenho catalítico, com uma conversão de 89% ao final do teste. Conforme observado nas análises termogravimétricas, a zeólita HZSM-5 (25), pré-reação, apresentou maior perda de massa na região entre 50 °C e 100 °C, o que possui relação com a maior hidrofiliabilidade da mesma. Esse aumento da afinidade por água, comum em zeólitas de baixas razões Si/Al, pode ter causado uma forte adsorção da água no material, resultando no bloqueio dos sítios de Brønsted do catalisador. Tendo em vista a maior quantidade de sítios de Brønsted para a HZSM-5 (25), em comparação com a HZSM-5 (100) a sua maior hidrofiliabilidade foi prejudicial à manutenção de uma alta conversão do glicerol (KIM; JUNG; PARK, 2010).

Figura 20 – Conversões de glicerol para as zeólitas utilizadas nos testes catalíticos.

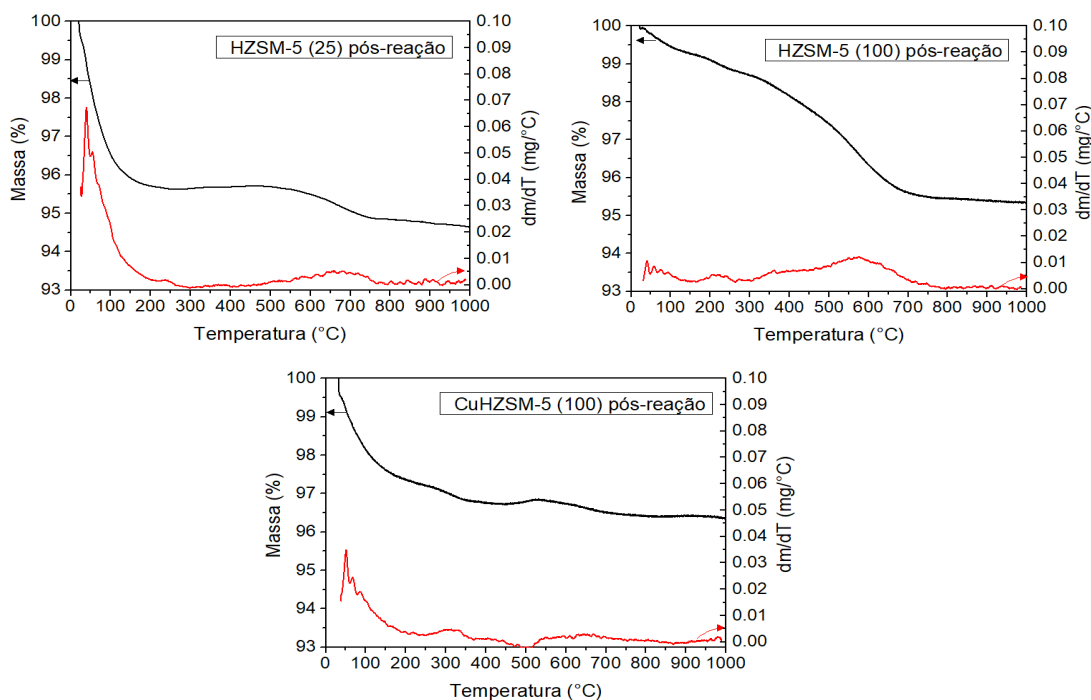
T = 250 °C, P = 1 bar, Concentração de glicerol = 10% (m/m)



Adicionalmente a deposição de coque nos catalisadores poderia ser outro fator prejudicial ao desempenho catalítico dos mesmos. Tendo em vista essa possibilidade, a Figura 21 apresenta os resultados das análises termogravimétricas para as amostras de zeólitas pós-reação. Com o DTG das amostras de HZSM-5, foi percebida uma maior perda de massa nas regiões de temperaturas médias e altas (entre 600 e 800 °C), em comparação com as amostras pré-reação. Essa perda está relacionada à remoção do coque, depositado nas amostras durante os testes catalíticos, além de material orgânico remanescente dos testes (ZHANG *et al.*, 2013). As amostras de HZSM-5 pós-reação (25 e 100) apresentaram perda de massa, relacionada à presença de coque, de 1,6 e 2,8%, respectivamente. A menor formação de coque para a amostra de razão Si/Al = 25 pode estar relacionada com o maior volume de mesoporos presente neste catalisador, de acordo com os resultados da análise de adsorção de N₂ apresentados anteriormente. Segundo Tago *et al.* (2012), um volume maior de mesoporos causa um aumento na velocidade de transferência de massa nos materiais e a diminuição da deposição de coque. Para as amostras contendo cobre, não foram identificadas a formação de coque. Em comparação com estudos anteriores (NEVES *et al.*, 2019; FERNANDES, 2018), percebeu-se uma menor formação de depósitos carbonáceos nos catalisadores, mantendo disponíveis os sítios ativos das

zeólitas, o que pode estar relacionado à menor temperatura utilizada durante os testes catalíticos (KIM; JUNG; PARK, 2010).

Figura 21: Análise termogravimétrica das zeólitas pós-reação.



Em relação às zeólitas contendo cobre impregnado, foi observada uma boa atividade catalítica para ambas as amostras. A amostra de CuZSM-5 (25) apresentou os melhores resultados, após 6 horas de reação, com uma conversão final de 93,5%. Esses resultados demonstraram a melhoria causada pela introdução de sítios metálicos no material, em comparação com a amostra de HZSM-5 (25), em consonância com o que é tratado por diversos autores a respeito da atividade do cobre metálico na conversão do glicerol (FREITAS; MANFRO; SOUZA, 2018; SATO *et al.*, 2008; CHIU *et al.*, 2006).

A Figura 22 apresenta os difratogramas das zeólitas após a realização dos testes catalíticos de desidratação do glicerol. Observou-se que os catalisadores apresentaram os mesmos picos característicos da ZSM-5 pré-reação, indicando que a estrutura do suporte se manteve estável após 6 horas de reação. Além disso, foram observados picos na região de $43,2^\circ$ e $50,4^\circ$, correspondentes ao cobre metálico (MARDIANSYAH *et al.*, 2018), não sendo constatada a presença de picos de difração relacionados à fase do CuO. Essa presença do cobre metálico nas amostras pós-reação pode estar relacionada à aglomeração do mesmo durante o período reacional, visto que, conforme observado pelas análises de TPR e Refinamento de Rietveld, o cobre impregnado possui baixa interação com o suporte, o que favorece a sua aglomeração.

Tendo em vista essa possibilidade, a Figura 23 apresenta os difratogramas para amostra de CuZSM-5 (25), pré- reação, após a etapa de redução com H₂ por 30min, após 2h de reação e ao final dos testes catalíticos. Desta forma, foi possível confirmar a aglomeração do cobre e constatar que este processo se iniciou durante a etapa de redução, com a presença de picos referentes ao óxido de cobre e ao cobre metálico no difratograma. Observou-se que essa aglomeração foi acentuada durante as 6 horas de reação, resultando no desaparecimento dos picos do óxido de cobre.

Figura 22 – Difratogramas de raios-X das zeólitas após a reação de desidratação do glicerol.

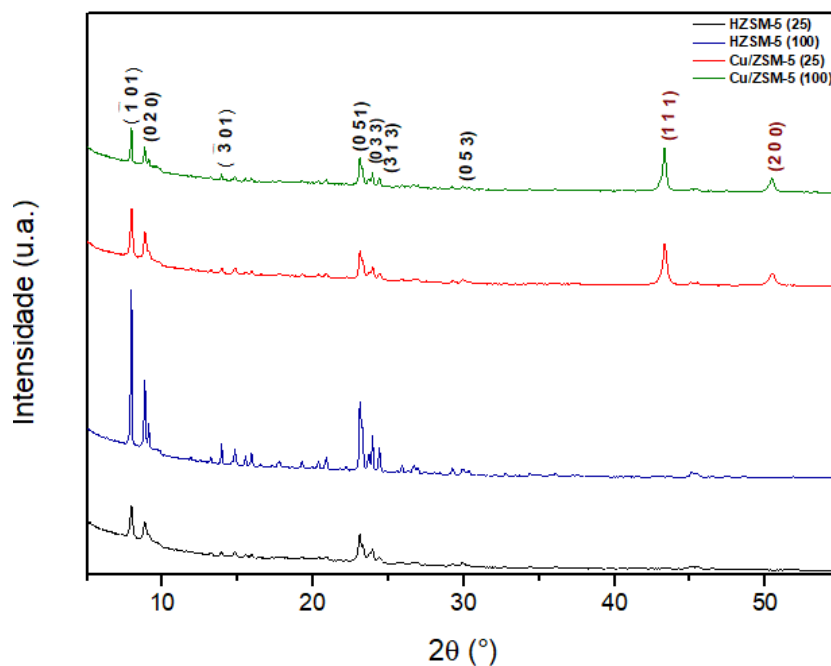
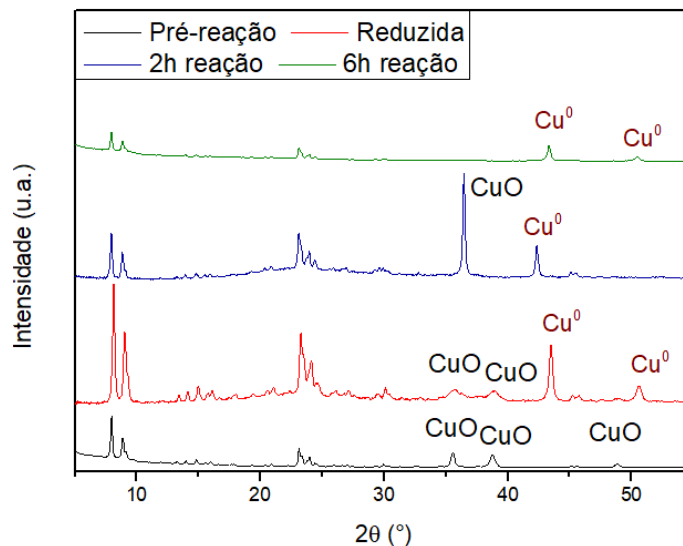


Figura 23 – Difratogramas de raios-X da amostra de CuZSM-5 (25).



Segundo Sato *et al.* (2008), a desativação do cobre é comumente causada pelo aumento na aglomeração e sinterização do material. Nesse sentido, a diferença no aumento do tamanho do cristalito das amostras contendo cobre, analisadas via DRX pós-reação, pode explicar o melhor desempenho catalítico da zeólita CuZSM-5 (25), em comparação com a CuZSM-5 (100). Como pode ser visto na Tabela 7, enquanto a zeólita com razão Si/Al = 25 apresentou um aumento nos cristalitos de aproximadamente 30%, a de razão 100 teve seus cristalitos aumentados em cerca de 60%, indicando a maior formação de aglomerados de cobre, o que diminuiu a disponibilidade de sítios metálicos ativos para a desidratação do glicerol.

Tabela 7: Tamanhos de cristalitos para as zeólitas sintetizadas.

TAMANHO DE CRISTALITO (nm)				
Amostra	ZSM-5 pré-reação	ZSM-5 pós-reação	Cobre (óxido) pré-reação	Cobre pós-reação
HZSM-5 (25)	30,19	26,46	-	-
HZSM-5 (100)	47,67	59,34	-	-
CuZSM-5 (25)	29,92	30,95	19,82	25,85
CuZSM-5 (100)	28,80	47,44	22,58	36,04

As seletividades relativas dos produtos líquidos para os diferentes catalisadores estão apresentadas na Figura 24. O balanço de massa realizado indicou que a fase líquida produzida corresponde a valores na faixa de 96 a 99% do total de produtos obtidos nos testes catalíticos. Um exemplo de cromatograma para os produtos gasosos e líquidos, obtidos durante os testes catalíticos, está disponível no Apêndice 4. Para ambas as amostras sem a presença de cobre, foi observada a predominância na formação de acroleína, em consonância com os resultados obtidos por Neves *et al.* (2019) e Fernandes (2018). Esse resultado se deve possivelmente à maior presença de sítios ácidos fortes de Brønsted nestas amostras (NEVES *et al.*, 2019, JIA *et al.*, 2010). Além da acroleína, foram identificados produtos como acetol, acetaldeído, propanal e álcool alílico, além de outros produtos que individualmente não apresentaram valores significativos. Adicionalmente, observou-se que a amostra de razão Si/Al = 100 foi mais seletiva para a formação de acroleína ao longo das 6 horas de reação, com uma seletividade final de 84%. Nesse sentido, a maior adsorção de água na HZSM-5 (25) pode ter contribuído para o bloqueio dos sítios de Brønsted, ativos na formação de acroleína, resultando em uma presença maior de outros compostos.

Para as zeólitas CuZSM-5 (25) e CuZSM-5 (100), foi observada uma mudança relevante na distribuição dos produtos líquidos. Para ambas as amostras, houve uma maior produção de

acroleína durante as primeiras horas de reação, com posterior aumento da presença de álcool alílico, resultando em seletividades de 55% e 43% para as amostras de CuZSM-5 (25) e CuZSM-5 (100), respectivamente, na última hora de testes. Tomando como base o mecanismo de desidratação do glicerol, proposto por Chai *et al.* (2007), já apresentado na Figura 2, a rota principal observada em todos os testes realizados consiste na desidratação da hidroxila central do glicerol. Essa desidratação resulta na formação de acroleína, proveniente de uma etapa adicional de desidratação do 3-HPA, que é instável nas condições de reação utilizadas. Para os testes envolvendo as zeólitas com a presença de cobre metálico, observou-se a predominância da etapa VI do mecanismo proposto, que consiste na hidrogenação da acroleína anteriormente formada. Sendo o cobre reconhecidamente um agente de desidrogenação de diversos compostos, como álcoois e polióis (FREITAS; MANFRO; SOUZA, 2018; RIOUX; VANNICE, 2003; GELLMAN *et al.*, 2000), a produção de álcool alílico nos testes catalíticos possui relação com a formação de hidrogênio nos produtos gasosos da reação, originado da desidrogenação das moléculas de glicerol.

Nesse sentido, a Figura 25 apresenta a comparação entre as produções de álcool alílico nos produtos líquidos e de hidrogênio nos produtos gasosos das amostras contendo cobre. Adicionalmente, a Figura 26 apresenta as seletividades relativas dos produtos gasosos, para os diferentes catalisadores utilizados nos testes. Observou-se que não houve formação significativa de hidrogênio para as amostras sem a presença de cobre. Entretanto, para as zeólitas CuZSM-5, em especial para a de razão Si/Al = 25, há uma presença maior de hidrogênio, confirmando que o mesmo tem um papel importante na formação de álcool alílico. Analisando comparativamente as amostras contendo cobre, foi possível observar que a CuZSM-5 (25) apresentou maior formação de álcool alílico e também maior produção de hidrogênio, além de, como já discutido, uma maior conversão do glicerol. Além do possível efeito negativo causado pela maior aglomeração da amostra de CuZSM-5 (100), outro fator responsável pelas diferenças no desempenho entre as amostras contendo cobre é a menor área externa das zeólitas com razão Si/Al = 100, como visto na Tabela 3 anteriormente. Tendo em vista que a amostra de CuZSM-5 (25) possui uma área externa cerca de 22% superior à de CuZSM-5 (100), o catalisador de menor razão Si/Al pode apresentar uma maior dispersão do cobre, possuindo assim mais sítios metálicos acessíveis para a transformação da acroleína a álcool alílico. Como já reportado por diferentes autores, a dispersão uniforme do cobre resulta em melhorias nas reações de desidrogenação (YUAN *et al.*, 2011; ZHOU *et al.*, 2010).

A Tabela 8 apresenta um resumo dos principais resultados dos testes catalíticos realizados, além da comparação com os resultados obtidos em trabalhos anteriores realizados pelo grupo

de pesquisa. Como já discutido anteriormente, a menor temperatura de reação, combinada à impregnação de cobre nas zeólitas, foi eficiente na melhoria do desempenho catalítico e na modificação da seletividade dos produtos líquidos. Nesse sentido, o potencial bifuncional dos catalisadores de CuZSM-5 sintetizados trouxe grandes melhorias, ao proporcionar alta conversão do glicerol a acroleína nos sítios ácidos do suporte, aliado à ação do cobre metálico na hidrogenação da acroleína formada, resultando na maior presença de álcool alílico.

Figura 24 – Seletividades relativas dos produtos líquidos obtidos nos testes catalíticos: (a) HZSM-5 (25), (b) HZSM-5 (100), (c) CuZSM-5 (25) e (d) CuZSM-5 (100).

T = 250 °C, P = 1 bar, Concentração de glicerol = 10% (m/m)

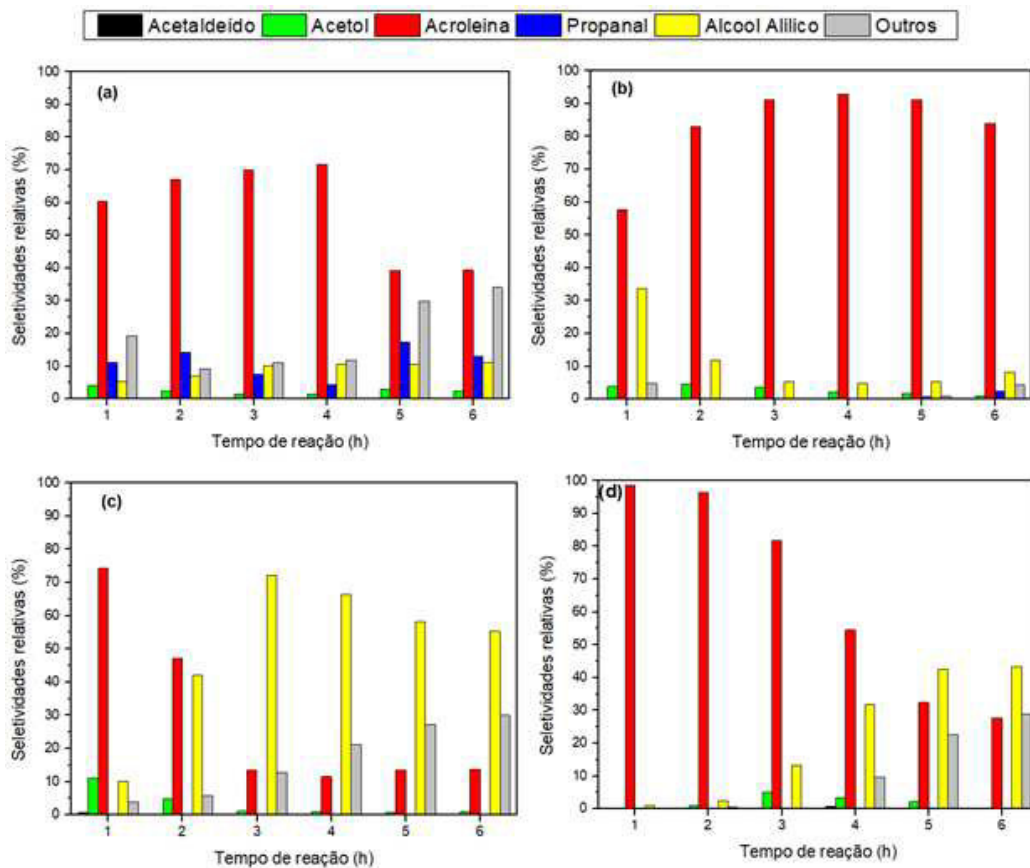


Figura 25 – Seletividades relativas dos produtos líquidos/Produção de hidrogênio resultante dos testes catalíticos:(a) CuZSM-5 (25) e (b) CuZSM-5 (100)
T = 250 °C, P = 1 bar, Concentração de glicerol = 10% (m/m)

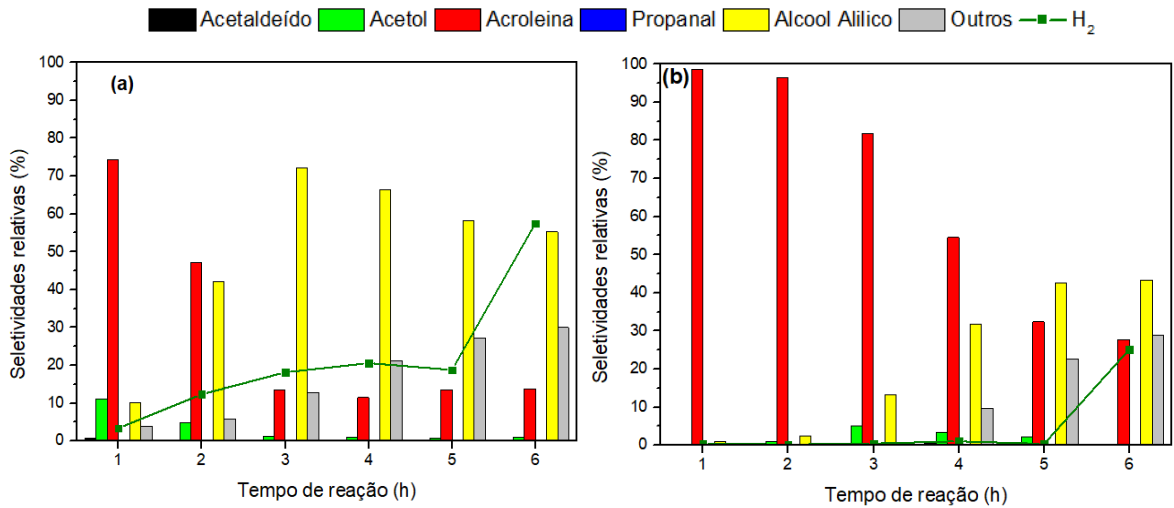


Figura 26 – Seletividades relativas dos produtos gasosos obtidos nos testes catalíticos: (a) HZSM-5 (25), (b) HZSM-5 (100), (c) CuZSM-5 (25) e (d) CuZSM-5 (100).
T = 250 °C, P = 1 bar, Concentração de glicerol = 10% (m/m)

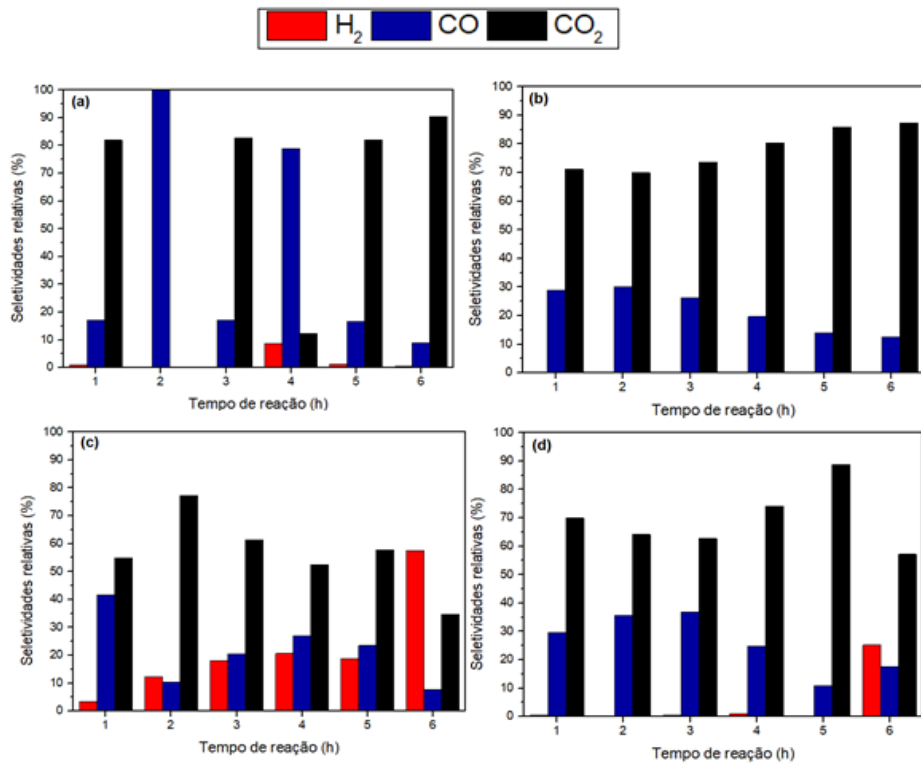


Tabela 8: Comparação entre os resultados obtidos nos testes catalíticos do presente trabalho e resultados de trabalhos anteriores do grupo.

P = 1 bar; Vazão glic. = 0,05 ml/min; Vazão N₂ = 30 ml/min, m_{cat} = 80 mg

Catalisador	Presente trabalho				Neves (2017)		Fernandes (2018)
	HZSM-5	HZSM-5	CuZSM-5	CuZSM-5	HZSM-5	HZSM-5	HZSM-5
Razão Si/Al	25	100	25	100	25	75	25
T reação (°C)	250	250	250	250	300	300	300
X _G (%) 2h reação	94	99	100	100	99	88	100
X _G (%) 6h reação	17	89	93	81	17	12	17
S _{R,ACROLEINA} (%) 2h reação	67	58	74	96	79	87	86
S _{R,ACROLEINA} (%) 6h reação	39	84	14	28	19	25	73
S _{R,ALCOOL ALÍLICO} (%) 2h reação	7	34	10	1	3	2	4
S _{R,ALCOOL ALÍLICO} (%) 6h reação	11	8	55	43	-	-	13

6. CONCLUSÕES

O presente trabalho foi realizado com o intuito de avaliar o desempenho catalítico das zeólitas HZSM-5 e Cu/ZSM-5 na reação de desidratação do glicerol em fase gasosa. Nesse sentido, buscou-se um maior entendimento acerca das modificações estruturais causadas pela impregnação de cobre nas zeólitas, e consequentes alterações na distribuição dos produtos da reação.

A análise termogravimétrica pré-reação apresentou uma maior perda de massa para as amostras com razão Si/Al = 25, em especial para a HZSM-5 o que está relacionado à maior hidrofiliabilidade das zeólitas com alto teor de alumínio. A maior hidrofiliabilidade desta amostra pode ter causado uma forte adsorção da água no material, resultando no bloqueio dos sítios ativos do catalisador e consequente desativação do mesmo durante os testes catalíticos realizados, com uma conversão final de glicerol de 17,6% na 6ª hora de reação. A menor temperatura de reação utilizada nos testes, em comparação com trabalhos anteriores do grupo, proporcionou a diminuição da deposição de coque nos catalisadores, conforme observado pelas análises termogravimétricas pós-reação.

Ao final de 6 horas de reação, a zeólita CuZSM-5 (25) apresentou os melhores resultados, com conversão de glicerol de aproximadamente 93,5%. Para ambas as amostras sem a presença de cobre, foi observada a predominância na formação de acroleína nos produtos líquidos, o que possui relação com a maior presença de sítios ácidos de Brønsted nestes materiais, conforme observado pelas análises de TPD/NH₃. Com relação às zeólitas CuZSM-5 (25) e CuZSM-5 (100), foi observada uma mudança relevante na distribuição dos produtos líquidos. Para ambas as amostras, houve um aumento da presença de álcool alílico, resultando em seletividades de 55% e 43% para as amostras de CuZSM-5 (25) e CuZSM-5 (100), respectivamente, na sexta hora de teste. Por meio da análise dos produtos gasosos da reação, foi possível perceber a maior presença de hidrogênio para os testes com as zeólitas CuZSM-5, confirmando a existência de hidrogenação da acroleína na presença de cobre, o que resulta na formação de álcool alílico. O catalisador de CuZSM-5 (25) apresentou a maior produção de hidrogênio e também maior formação de álcool alílico.

A distribuição dos produtos líquidos dos testes catalíticos envolvendo os catalisadores de CuZSM-5 está diretamente relacionada à ausência de modificações significativas na estrutura da ZSM-5 após a impregnação de cobre, anteriormente confirmado pelas técnicas de TPR e Refinamento de Rietveld. A fraca interação metal-suporte permitiu a produção de acroleína

nos sítios de Brønsted presentes na estrutura da ZSM-5, sendo posteriormente convertida a álcool alílico, devido aos sítios metálicos de Cu presentes nos catalisadores. Adicionalmente, a fraca interação do cobre com o suporte resultou na aglomeração do metal durante o período de reação e, conforme elucidado pelas análises de DRX pós-reação, a amostra de CuZSM-5 (100) apresentou os maiores tamanho de cristalito, em comparação com a de CuZSM-5 (25). Essa maior aglomeração para a amostra de CuZSM-5 (100) diminuiu a disponibilidade de sítios metálicos para a hidrogenação da acroleína a álcool alílico, resultando em diminuição da seletividade a álcool alílico para este catalisador.

Em concordância com o exposto, conclui-se que a presença de cobre nas zeólitas ZSM-5, aliada à realização de reações em uma condição mais moderada de temperatura, foi bem-sucedida na melhoria do desempenho catalítico na reação de desidratação do glicerol. A menor desativação dos catalisadores, aliada à mudança na seletividade da reação causada pelo potencial bifuncional dos catalisadores sintetizados, indicam que os estudos acerca do uso de catalisadores de Cu/ZSM-5 possuem grande potencial para maior valorização do glicerol.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Analisar o desempenho catalítico da CuZSM-5, com diferentes quantidades de cobre impregnado ao suporte;
- Analisar a impregnação de outros metais na ZSM-5, como ferro, níquel e zinco, e as possíveis modificações no desempenho catalítico da desidratação do glicerol causadas por este processo;
- Realizar testes de estabilidade para os catalisadores, com testes catalíticos de maior duração;
- Realizar análises de microscopia eletrônica de transmissão para as amostras de CuZSM-5 logo após o período de redução, após 2 horas de reação e ao final dos testes catalíticos, com o objetivo de elucidar o processo de aglomeração do metal;
- Analisar a influência de parâmetros como concentração de glicerol na alimentação e temperatura de reação no desempenho dos catalisadores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. **Handbook of Zeolites Science and Technology**. New York: Marcel Dekker, 2003.

BARDHAN, S.K.; GUPTA, S.; GORMAN, M.E.; HAIDER, M.A. Biorenewable chemicals: Feedstocks, technologies and the conflict with food production. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 51, p.506-520, nov. 2015. Elsevier BV.

CHAI, S.-H.; WANG, H.-P.; LIANG, Y.; XU, B.-Q. Sustainable production of acrolein: Gas-phase dehydration of glycerol over Nb₂O₅ catalyst. **Journal Of Catalysis**, [s.l.], v. 250, n. 2, p.342-349, 10 set. 2007. Elsevier BV.

CHAI, S.-H.; WANG, H.-P.; LIANG, Y.; XU, B.-Q. Sustainable production of acrolein: investigation of solid acid–base catalysts for gas-phase dehydration of glycerol. **Green Chemistry**, [s.l.], v. 9, n. 10, p.1130-1136, 2007. Royal Society of Chemistry (RSC).

CHAI, S.-H.; WANG, H.-P.; LIANG, Y.; XU, B.-Q. Sustainable production of acrolein: Preparation and characterization of zirconia-supported 12-tungstophosphoric acid catalyst for gas-phase dehydration of glycerol. **Applied Catalysis A: General**, [s.l.], v. 353, n. 2, p.213-222, fev. 2009. Elsevier BV.

CHIU, C.-W.; DASARI, M.A.; SUPPES, G.J.; SUTTERLIN, W.R. Dehydration of glycerol to acetol via catalytic reactive distillation. **Aiche Journal**, [s.l.], v. 52, n. 10, p.3543-3548, 2006. Wiley.

CHOI, Y.; PARK, H.; YUN, Y.S.; YI, J. Effects of Catalyst Pore Structure and Acid Properties on the Dehydration of Glycerol. **Chemsuschem**, [s.l.], v. 8, n. 6, p.974-979, 21 nov. 2014. Wiley.

CHORKENDORFF, I.; NIEMANTSVERDRIET, J.W. **Concepts of Modern Catalysis and Kinetics**. Weinheim: Wiley, 2003.

CORMA, A. Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions. **Chemical Reviews**, [s.l.], v. 95, n. 3, p.559-614, maio 1995. American Chemical Society (ACS).

DALLA COSTA, B.O.; LEGNOVERDE, M.S.; LAGO, C.; DECOLATTI, H.P.; QUERINI, C.A. Sulfonic functionalized SBA-15 catalysts in the gas phase glycerol dehydration. Thermal stability and catalyst deactivation. **Microporous And Mesoporous Materials**, [s.l.], v. 230, p.66-75, ago. 2016. Elsevier BV.

DALLA COSTA, B.O.; PERALTA, M.A.; QUERINI, C.A. Gas phase dehydration of glycerol over, lanthanum-modified beta-zeolite. **Applied Catalysis A: General**, [s.l.], v. 472, p.53-63, fev. 2014. Elsevier BV.

DALCONI, M.C.; CRUCIANI, G.; ALBERTI, A.; CIAMBELLI, P. Over-loaded Cu-ZSM-5 upon heating treatment: A time resolved X-ray diffraction study. **Microporous And Mesoporous Materials**, [s.l.], v. 94, n. 1-3, p.139-147, set. 2006. Elsevier BV.

DALIL, M.; CARNEVALI, D.; DUBOIS, J.-L.; PATIENCE, G.S. Transient acrolein selectivity and carbon deposition study of glycerol dehydration over WO₃/TiO₂ catalyst. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 270, p.557-563, jun. 2015. Elsevier BV.

DECOLATTI, H. P.; DALLA COSTA, B. O.; QUERINI, C. A. Dehydration of glycerol to acrolein using H-ZSM5 zeolite modified by alkali treatment with NaOH. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 204, p.180-189, 2015.

DEDECEK, J.; CAPEK, L.; WICHTERLOVÁ, B. Nature of active sites in decane-SCR-NO_x and NO decomposition over Cu-ZSM-5 zeolites. **Applied Catalysis A: General**, [s.l.], v. 307, n. 1, p.156-164, jun. 2006. Elsevier BV.

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**, [s.l.], v. 157, n. 1-4, p.351-358, 17 nov. 2010. Elsevier BV.

DEUTSCH, J.; MARTIN, A.; LIESKE, H. Investigations on heterogeneously catalysed condensations of glycerol to cyclic acetals. **Journal Of Catalysis**, [s.l.], v. 245, n. 2, p.428-435, 25 jan. 2007. Elsevier BV.

DUSSAULT, L.; DUPIN, J.C.; DUMITRIU, E.; AUROUX, A.; GUIMON, C. Microcalorimetry, TPR and XPS studies of acid–base properties of NiCuMgAl mixed oxides

using LDHs as precursors. **Thermochimica Acta**, [s.l.], v. 434, n. 1-2, p.93-99, ago. 2005. Elsevier BV.

EXXONMOBIL OIL CORP (Estados Unidos). Robert J Argauer; George R Landolt. **Crystalline zeolite zsm-5 and method of preparing the same**. EUA n° US3702886A, 10 out. 1969, 14 nov. 1972. United States Patent Office, 1972. . Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/US3702886>>. Acesso em: 02 dez. 2019.

FERNANDES, Juliana Oliveira. **Estudo da Estabilidade de Zeólitas do Tipo HZSM-5 na Reação de Desidratação do Glicerol em Fase Gasosa**. 2018. 91 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Engenharia Química, Escola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2018.

FREITAS, I. C.; MANFRO, R. L.; SOUZA, M.M.V.M. Hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol in continuous system without hydrogen addition over Cu-Ni catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 220, p.31-41, jan. 2018. Elsevier BV.

FRUSTERI, F.; CORDARO, M.; CANNILLA, C.; BONURA, G. Multifunctionality of Cu-ZnO-ZrO₂/H-ZSM5 catalysts for the one-step CO₂-to-DME hydrogenation reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 162, p.57-65, jan. 2015. Elsevier BV.

GANDARIAS, I.; REQUIES, J.; ARIAS, P.L.; ARMBRUSTER, U.; MARTIN, A. Liquid-phase glycerol hydrogenolysis by formic acid over Ni-Cu/Al₂O₃ catalysts. **Journal Of Catalysis**, [s.l.], v. 290, p.79-89, jun. 2012. Elsevier BV.

GELLMAN, A.J.; BUELOW, M.T.; STREET, S.C.; MORTON, T.H. Transition State for β -Elimination of Hydrogen from Alkoxy Groups on Metal Surfaces. **The Journal Of Physical Chemistry A**, [s.l.], v. 104, n. 11, p.2476-2485, mar. 2000. American Chemical Society (ACS).

HERNANDEZ, D.; VELASQUEZ, M.; AYRAULT, P.; LOPEZ, D.; FERNANDEZ, J.J.; SANTAMARIA, A.; BATIOU-DUPEYRAT, C. Gas phase glycerol conversion over lanthanum-based catalysts: LaNiO₃ and La₂O₃. **Applied Catalysis A: General**, [s.l.], v. 467, p.315-324, out. 2013. Elsevier BV.

HUANG, L.; QIN, F.; HUANG, Z.; ZHUANG, Y.; MA, J.; XU, H.; SHEN, W. Hierarchical ZSM-5 Zeolite Synthesized by an Ultrasound-Assisted Method as a Long-Life Catalyst for Dehydration of Glycerol to Acrolein. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s.l.], v. 55, n. 27, p.7318-7327, 27 jun. 2016. American Chemical Society (ACS).

JIA, C.-J.; LIU, Y.; SCHMIDT, W.; LU, A.-H.; SCHÜTH, F. Small-sized HZSM-5 zeolite as highly active catalyst for gas phase dehydration of glycerol to acrolein. **Journal Of Catalysis**, [s.l.], v. 269, n. 1, p.71-79, 1 jan. 2010. Elsevier BV.

JOHNSON, D.T.; TACONI, K. A. The glycerin glut: Options for the value-added conversion of crude glycerol resulting from biodiesel production. **Environmental Progress**, [s.l.], v. 26, n. 4, p.338-348, 2007. Wiley.

KATRYNIOK, B.; PAUL, S.; BELLIERE-BACA, V.; REY, P.; DUMEIGNIL, F. Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol. **Green Chemistry**, [s.l.], v. 12, n. 12, p.2079-2098, 2010. Royal Society of Chemistry (RSC).

KIM, Y. T.; JUNG, K.-D.; PARK, E.D. Gas-phase dehydration of glycerol over ZSM-5 catalysts. **Microporous And Mesoporous Materials**, [s.l.], v. 131, n. 1-3, p.28-36, jun. 2010. Elsevier BV.

KINAGE, A. K.; UPARE, P.P.; KASINATHAN, P.; HWANG, Y.K.; CHANG, J.-S. Selective conversion of glycerol to acetol over sodium-doped metal oxide catalysts. **Catalysis Communications**, [s.l.], v. 11, n. 7, p.620-623, mar. 2010. Elsevier BV.

KONAKA, A.; TAGO, T.; YOSHIKAWA, T.; NAKAMURA, A.; MASUDA, T. Conversion of glycerol into allyl alcohol over potassium-supported zirconia-iron oxide catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 146, p.267-273, mar. 2014. Elsevier BV.

KRÄHLING, L.; KREY, J.; JAKOBSON, G.; GROLIG, J.; MIKSCHE, L. Allyl Compounds. **Ullmann's Encyclopedia Of Industrial Chemistry**, [s.l.], p.453-454, 15 jun. 2000. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

LEE, K.; KOSAKA, H.; SATO, S.; YOKOI, T.; CHOI, B.; KIM, D. Effects of Cu loading and zeolite topology on the selective catalytic reduction with C₃H₆ over Cu/zeolite

catalysts. **Journal Of Industrial And Engineering Chemistry**, [s.l.], v. 72, p.73-86, abr. 2019. Elsevier BV.

LI, B.; LI, S.; LI, N.; CHEN, H.; ZHANG, W.; BAO, X.; LIN, B. Structure and acidity of Mo/ZSM-5 synthesized by solid state reaction for methane dehydrogenation and aromatization. **Microporous And Mesoporous Materials**, [s.l.], v. 88, n. 1-3, p.244-253, jan. 2006. Elsevier BV.

LIU, B.; GAO, F. Navigating Glycerol Conversion Roadmap and Heterogeneous Catalyst Selection Aided by Density Functional Theory: A Review. **Catalysts**, [s.l.], v. 8, n. 2, p.44-71, 24 jan. 2018. MDPI AG.

LÓNYI, F.; VALYON, J. On the interpretation of the NH₃-TPD patterns of H-ZSM-5 and H-modernite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 47, p. 293-301, 2001.

MA, T.; DING, J.; SHAO, R.; XU, W.; YUN, Z. Dehydration of glycerol to acrolein over Wells–Dawson and Keggin type phosphotungstic acids supported on MCM-41 catalysts. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 316, p.797-806, maio 2017. Elsevier BV.

MARDIANSYAH, D.; BADLOE, T.; TRIYANA, K.; MEHMOOD, M.Q.; RAEIS-HOSSEINI, N.; LEE, Y.; SABARMAN, H.; KIM, K.; RHO, J. Effect of temperature on the oxidation of Cu nanowires and development of an easy to produce, oxidation-resistant transparent conducting electrode using a PEDOT: PSS coating. **Scientific Reports**, [s.l.], v. 8, n. 1, p.1-9, 13 jul. 2018. Springer Science and Business Media LLC.

MENTZEN, B. F.; BERGERET, G. Crystallographic Determination of the Positions of the Copper Cations in Zeolite MFI. **The Journal Of Physical Chemistry C**, [s.l.], v. 111, n. 34, p.12512-12516, ago. 2007. American Chemical Society (ACS).

MORTOLA, V. B.; FERREIRA, A.P.; FEDEYKO, J.M.; DOWNING, C.; BUENO, J.M.C.; KUNG, M.C.; KUNG, H.H. Formation of Al-rich nanocrystalline ZSM-5 via chloride-mediated, abrupt, atypical amorphous-to-crystalline transformation. **Journal Of Materials Chemistry**, [s.l.], v. 20, n. 35, p.7517-7525, 2010. Royal Society of Chemistry (RSC).

MOTA, C.J.A.; SILVA, C.X.A.; GONÇALVES, V.L.C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, [s.l.], v. 32, n. 3, p.639-648, 2009. FapUNIFESP (SciELO).

NEVES, Thaís Martins. **Síntese e Caracterização de Zeólitas ZSM-5 Para a Desidratação do Glicerol**. 2017. 83 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande - Furg, Rio Grande, 2017.

NEVES, T.M.; FERNANDES, J.O.; LIÃO, L.M.; SILVA, E.D.; ROSA, C.A.; MORTOLA, V.B. Glycerol dehydration over micro- and mesoporous ZSM-5 synthesized from a one-step method. **Microporous And Mesoporous Materials**, [s.l.], v. 275, p.244-252, fev. 2019. Elsevier BV.

OLSON, D. H.; KOKOTAILO, G.T.; LAWTON, S.L; MEIER, W.M. Crystal structure and structure-related properties of ZSM-5. **The Journal Of Physical Chemistry**, [s.l.], v. 85, n. 15, p.2238-2243, jul. 1981. American Chemical Society (ACS).

PARK, H.; YUN, Y.S.; KIM, T.Y.; LEE, K.R.; BAEK, J.; YI, J. Kinetics of the dehydration of glycerol over acid catalysts with an investigation of deactivation mechanism by coke. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 176-177, p.1-10, out. 2015. Elsevier BV.

PETRIK, L.F.; O'CONNOR, C.T.; SCHWARZ, S. The influence of various synthesis parameters on the morphology and crystalsize of ZSM-5 and the relationship between morphology and crystal size and propene oligomerization activity. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 94, p. 517-524, 1995.

POSSATO, L.G.; DINIZ, R.N.; GARETTO, T.; PULCINELLI, S.H.; SANTILLI, C.V.; MARTINS, L. A comparative study of glycerol dehydration catalyzed by micro/mesoporous MFI zeolites. **Journal Of Catalysis**, [s.l.], v. 300, p.102-112, abr. 2013. Elsevier BV.

PINTO, R.R.; BORGES, P.; LEMOS, M.A.N.D.A; LEMOS, F.; VÉDRINE, J.C.; DEROUANE, E.G.; RIBEIRO, F.R. Correlating NH₃-TPD and ¹H MAS NMR measurements of zeolite acidity: proposal of an acidity scale. **Applied Catalysis A: General**, v. 284, p. 39–46, 2005.

RIOUX, R.M.; VANNICE, M.A. Hydrogenation/dehydrogenation reactions: isopropanol dehydrogenation over copper catalysts. **Journal Of Catalysis**, [s.l.], v. 216, n. 1-2, p.362-376, maio 2003. Elsevier BV.

RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, L.; HERMES, F.; BERTMER, M.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A.; SIMON, U. The acid properties of H-ZSM-5 as studied by NH₃-TPD and ²⁷Al-MAS-NMR spectroscopy. **Applied Catalysis A: General**, v. 328, p. 174–182, 2007.

SÁNCHEZ, G.; DLUGOGORSKI, B.Z.; KENNEDY, E.M.; STOCKENHUBER, M. Zeolite-supported iron catalysts for allyl alcohol synthesis from glycerol. **Applied Catalysis A: General**, [s.l.], v. 509, p.130-142, jan. 2016. Elsevier BV.

SATO, S.; AKIYAMA, M.; TAKAHASHI, R.; HARA, T.; INUI, K.; YOKOTA, M. Vapor-phase reaction of polyols over copper catalysts. **Applied Catalysis A: General**, [s.l.], v. 347, n. 2, p.186-191, set. 2008. Elsevier BV.

SHIRAZI, L.; JAMSHIDI, E.; GHASEMI, M.R. The effect of Si/Al ratio of ZSM-5 zeolite on its morphology, acidity and crystal size. **Crystal Research and Technology**, V. 43, P. 1300-1306, 2008.

SING, K.S.W.; EVERETT, D.H.; HAUL, R.A.W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R.A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (recommendations 1984). **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, p. 603-619, 1985.

SNELLINGS, R. X-ray powder diffraction applied to cement. Em: SCRIVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. (Ed.). **A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials**. Boca Raton: Crc Press, 2016. Cap. 4. p. 108-162.

SOARES, R. R.; SIMONETTI, D. A.; DUMESIC, J. A. Glycerol as a Source for Fuels and Chemicals by Low-Temperature Catalytic Processing. **Angewandte Chemie International Edition**, [s.l.], v. 45, n. 24, p.3982-3985, 12 jun. 2006. Wiley.

TAGO, T.; KONNO, H.; NAKASAKA, Y.; MASUDA, T. Size-Controlled Synthesis of Nano-Zeolites and Their Application to Light Olefin Synthesis. **Catalysis Surveys From Asia**, [s.l.], v. 16, n. 3, p.148-163, 15 jul. 2012. Springer Science and Business Media LLC.

TALEBIAN-KIAKALAIIEH, A.; AMIN, N.A.S.; HEZAVEH, H. Glycerol for renewable acrolein production by catalytic dehydration. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 40, p.28-59, dez. 2014. Elsevier BV.

THE DOW CHEMICAL COMPANY; Dow PropilenoGlicol USP/EP. Formulário No. 117-01144-400AMS. Impresso nos EUA. Midland, Michigan 48674 U.S.A. Abril de 2000.

Disponível em:

<http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_0034/0901b80380034a21.pdf>. Acesso em: 02 de dezembro de 2019.

TOBY, Brian H. "R" factors in Rietveld analysis: How good is good enough?. **Powder Diffraction**, [s.l.], v. 21, n. 1, p.67-70, mar. 2006. Cambridge University Press (CUP).

TORRE-ABREU, C.; HENRIQUES, C.; RIBEIRO, F.R.; DELAHAY, G.; RIBEIRO, M.F. Selective catalytic reduction of NO on copper-exchanged zeolites: the role of the structure of the zeolite in the nature of copper-active sites. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 54, n. 4, p.407-418, dez. 1999. Elsevier BV.

VANKONINGSVELD, H.; JANSEN, J.; VANBEKKUM, H. The monoclinic framework structure of zeolite H-ZSM-5. Comparison with the orthorhombic framework of as-synthesized ZSM-5. **Zeolites**, [s.l.], v. 10, n. 4, p.235-242, abr. 1990. Elsevier BV.

VANKONINGSVELD, H.; JANSEN, J.; VANBEKKUM, H. ZSM-5, Calcined. Em: TREACY, M.M.J.; HIGGINS, J.B. (Ed.). **Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites**. 4. ed. New York: Elsevier Bv., 2001. p. 238-239.

VELASQUEZ, M.; SANTAMARIA, A; BATIOT-DUPEYRAT, C. Selective conversion of glycerol to hydroxyacetone in gas phase over La₂CuO₄ catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 160-161, p.606-613, nov. 2014. Elsevier BV.

VENNESTRÖM, P. N. R.; JANSSENS, T.V.W.; KUSTOV, A.; GRILL, M.; PUIG-MOLINA, A.; LUNDEGAARD, L.F.; TIRUVALAM, R.R.; CONCEPCIÓN, P.; CORMA, A. Influence of lattice stability on hydrothermal deactivation of Cu-ZSM-5 and Cu-IM-5 zeolites for selective catalytic reduction of NO_x by NH₃. **Journal Of Catalysis**, [s.l.], v. 309, p.477-490, jan. 2014. Elsevier BV.

WANG, Y.; MA, J.; REN, F.; DU, J.; LI, R. Hierarchical architectures of ZSM-5 nanocrystalline aggregates with particular catalysis for lager molecule reaction. **Microporous And Mesoporous Materials**, [s.l.], v. 240, p.22-30, mar. 2017. Elsevier BV.

WANG, Y.; XIAO, Y.; XIAO, G. Sustainable value-added C3 chemicals from glycerol transformations: A mini review for heterogeneous catalytic processes. **Chinese Journal Of Chemical Engineering**, [s.l.], v. 27, n. 7, p.1536-1542, jul. 2019. Elsevier BV.

WANG, Y.; WANG, R.; XU, D.; SUN, C.; NI, L.; FU, W.; ZENG, S.; JIAN, S.; ZHANG, Z.; QIU, S. Synthesis and properties of MFI zeolites with microporous, mesoporous and macroporous hierarchical structures by a gel-casting technique. **New Journal of Chemistry**, v. 40, p. 4398-4405, 2016.

WANG, Z.X.; ZHUGE, J.; FANG, H.; PRIOR, B.A. Glycerol production by microbial fermentation. **Biotechnology Advances**, [s.l.], v. 19, n. 3, p.201-223, jun. 2001. Elsevier BV.

WONGKAEW, A.; KONGSI, W.; LIMSUWAN, P. Physical Properties and Selective CO Oxidation of Coprecipitated CuO/CeO₂ Catalysts Depending on the CuO in the Samples. **Advances In Materials Science And Engineering**, [s.l.], v. 2013, p.1-8, 2013. Hindawi Limited.

WU, G.; WU, W.; WANG, X.; ZAN, W.; WANG, W.; LI, C. Nanosized ZSM-5 zeolites: Seed-induced synthesis and the relation between the physicochemical properties and the catalytic performance in the alkylation of naphthalene. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 180, p.187–195, 2013.

YARIPOUR, F.; SHARIATINIA, Z.; SAHEBDELFAH, S.; IRANDOUKHT, A. Conventional hydrothermal synthesis of nanostructured H-ZSM-5 catalysts using various templates for light olefins production from methanol. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 22, p. 260-269, 2015.

YOUNG, R.A. Introduction to the Rietveld method. Em: YOUNG, R.A. (Ed.). **The Rietveld Method**. Oxford: Oxford University Press, 1993. Cap. 1. p. 1-39. (International Union of Crystallography Book Series).

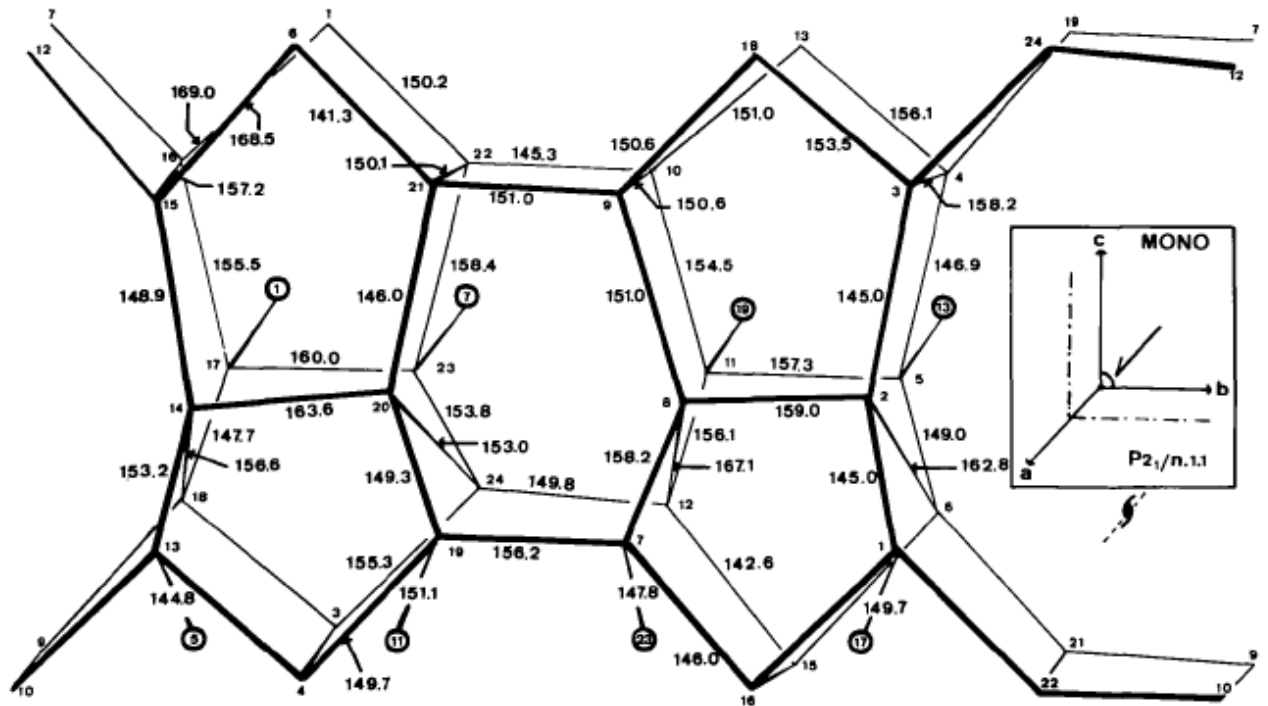
YUAN, Z.; WANG, L.; WANG, J.; XIA, S.; CHEN, P.; HOU, Z.; ZHENG, Z. Hydrogenolysis of glycerol over homogeneously dispersed copper on solid base catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 101, n. 3-4, p.431-440, jan. 2011. Elsevier BV.

ZHANG, H.; SHAO, S.; XIAO, R.; SHEN, D.; ZENG, J. Characterization of Coke Deposition in the Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass Derivates. **Energy & Fuels**, [s.l.], v. 28, n. 1, p.52-57, 3 out. 2013. American Chemical Society (ACS).

ZHOU, C.-H.; BELTRAMINI, J.N.; FAN, Y.-X.; LU, G.Q. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. **Chem. Soc. Rev.**, [s.l.], v. 37, n. 3, p.527-549, 2008. Royal Society of Chemistry (RSC).

ZHOU, J.; GUO, L.; GUO, X.; MAO, J.; ZHANG, S. Selective hydrogenolysis of glycerol to propanediols on supported Cu-containing bimetallic catalysts. **Green Chemistry**, [s.l.], v. 12, n. 10, p.1835-1843, 2010. Royal Society of Chemistry (RSC).

APÊNDICE 1 – REPRESENTAÇÃO DO SISTEMA MONOCLÍNICO DA ZSM-5



Fonte: Vankoningsveld, Jansen e Vanbekkum (1990)

APÊNDICE 2 – RELATÓRIO DA ETAPA INICIAL DO REFINAMENTO DE RIETVELD PARA A ZEÓLITA CuZSM-5 (100)

R-Values

Rexp : 1.43 Rwp : 17.85 Rp : 9.38 GOF : 12.47

Quantitative Analysis - Rietveld

Phase 1 : "ZSM-5 padrão" 100.000 %

Background

One on X		51000(17000)
Chebyshev polynomial, Coefficient	0	1810(910)
	1	-400(810)
	2	540(360)
	3	-460(150)
	4	189(64)

Instrument

Primary radius (mm)	217.5
Secondary radius (mm)	217.5
Receiving slit width (mm)	0.1
FDS angle (°)	1
Full Axial Convolution	
Filament length (mm)	12
Sample length (mm)	15
Receiving Slit length (mm)	12
Primary Sollers (°)	2.3
Secondary Sollers (°)	2.3

Corrections

Zero error	0.0755(26)
LP Factor	90

Miscellaneous

Convolution Steps	5
Start X	7
Finish X	50

Structure 1

Phase name	ZSM-5 padrão
R-Bragg	90.895
Spacegroup	P121/n1
Scale	0.00002435(49)
Cell Mass	5768.074
Cell Volume (Å ³)	5378.8(21)
Wt% - Rietveld	100.000
Crystallite Size	
Cry size Lorentzian (nm)	298(61)
Strain	
Strain L	0.096(41)
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm)	64.126(25)
Crystal Density (g/cm ³)	1.78072(71)
Lattice parameters	
a (Å)	19.9302(41)
b (Å)	20.1291(37)
c (Å)	13.4077(38)
beta (°)	90.242(28)

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beg
SI1	4	0.05546	0.42056	-0.31990	Si	1	0.26
SI2	4	0.03090	0.31368	-0.16358	Si	1	0.29
SI3	4	0.06249	0.27960	0.05346	Si	1	0.29
SI4	4	0.06233	0.12395	0.03674	Si	1	0.29
SI5	4	0.02804	0.07678	-0.15797	Si	1	0.26
SI6	4	0.05585	0.19556	-0.31331	Si	1	0.26
SI7	4	-0.17148	0.42542	-0.31930	Si	1	0.29
SI8	4	-0.12653	0.31225	-0.17388	Si	1	0.29
SI9	4	-0.17590	0.27325	0.03597	Si	1	0.26

SI10	4	-0.17634	0.11895	0.03436	Si	1	0.29
SI11	4	-0.12939	0.07156	-0.17516	Si	1	0.29
SI12	4	-0.16528	0.19079	-0.31408	Si	1	0.29
SI13	4	0.44297	0.42837	-0.33456	Si	1	0.26
SI14	4	0.47305	0.31237	-0.18814	Si	1	0.29
SI15	4	0.43889	0.27704	0.02940	Si	1	0.29
SI16	4	0.43563	0.12155	0.03380	Si	1	0.29
SI17	4	0.47315	0.07096	-0.17844	Si	1	0.26
SI18	4	0.43778	0.18737	-0.31743	Si	1	0.29
SI19	4	0.67204	0.42389	-0.31417	Si	1	0.26
SI20	4	0.63130	0.31278	-0.16836	Si	1	0.32
SI21	4	0.66892	0.27312	0.04608	Si	1	0.29
SI22	4	0.67007	0.11867	0.03868	Si	1	0.29
SI23	4	0.63082	0.07268	-0.17757	Si	1	0.32
SI24	4	0.68070	0.19446	-0.29789	Si	1	0.26
O1	4	0.05880	0.37790	-0.21940	O	1	0.79
O2	4	0.06620	0.31060	-0.05640	O	1	0.63
O3	4	0.04720	0.20180	0.04650	O	1	0.92
O4	4	0.06710	0.10320	-0.07840	O	1	0.63
O5	4	0.04430	0.12300	-0.26930	O	1	0.66
O6	4	0.04770	0.24830	-0.22480	O	1	0.89
O7	4	-0.15330	0.37690	-0.22890	O	1	0.89
O8	4	-0.16690	0.30500	-0.07250	O	1	0.79
O9	4	-0.15580	0.19600	0.03160	O	1	0.76
O10	4	-0.16890	0.08850	-0.07530	O	1	0.89
O11	4	-0.15110	0.12080	-0.26300	O	1	0.87
O12	4	-0.13760	0.24830	-0.24240	O	1	0.95
O13	4	-0.04850	0.31890	-0.14900	O	1	1.03
O14	4	-0.05090	0.07810	-0.15290	O	1	0.74
O15	4	0.12530	0.41450	-0.37710	O	1	0.82
O16	4	-0.00410	0.39230	-0.38920	O	1	0.87
O17	4	-0.13400	0.40220	-0.41860	O	1	0.71
O18	4	0.12980	0.20030	-0.35830	O	1	0.63
O19	4	0.00260	0.20990	-0.40080	O	1	0.82
O20	4	-0.12750	0.19480	-0.41880	O	1	0.68
O21	4	0.05150	0.00320	-0.20410	O	1	0.58
O22	4	-0.14750	-0.00230	-0.20980	O	1	0.68
O23	4	-0.25010	0.42390	-0.34130	O	1	0.82
O24	4	-0.24350	0.19870	-0.33560	O	1	0.68
O25	4	-0.25250	0.28220	0.06760	O	1	0.61
O26	4	-0.25260	0.11010	0.06970	O	1	0.53
O27	4	0.45030	0.37990	-0.24080	O	1	0.92
O28	4	0.44800	0.31430	-0.07540	O	1	0.68
O29	4	0.43180	0.19910	0.00940	O	1	0.82
O30	4	0.44780	0.08120	-0.06690	O	1	0.84
O31	4	0.43510	0.12060	-0.25270	O	1	0.63
O32	4	0.44010	0.25050	-0.24510	O	1	0.79
O33	4	0.65900	0.37970	-0.21690	O	1	0.74
O34	4	0.64590	0.31480	-0.05080	O	1	0.58
O35	4	0.65130	0.19610	0.02700	O	1	0.68
O36	4	0.65590	0.08220	-0.06530	O	1	0.92
O37	4	0.66780	0.12320	-0.25040	O	1	0.92
O38	4	0.66940	0.24970	-0.21440	O	1	0.84
O39	4	0.55300	0.30540	-0.19130	O	1	1.05
O40	4	0.55190	0.08510	-0.18340	O	1	0.84
O41	4	0.37140	0.41860	-0.38850	O	1	0.89
O42	4	0.50150	0.41540	-0.41350	O	1	0.76
O43	4	0.63200	0.39380	-0.40870	O	1	0.74
O44	4	0.37110	0.19000	-0.38470	O	1	0.66
O45	4	0.50320	0.18620	-0.38630	O	1	0.74
O46	4	0.63260	0.20740	-0.39140	O	1	0.92
O47	4	0.45760	-0.00390	-0.21040	O	1	0.66
O48	4	0.64810	-0.00130	-0.21200	O	1	0.71

APÊNDICE 3 – RELATÓRIO DA ESTRUTURA DE CuZSM-5 (100) OBTIDA PELO REFINAMENTO DE RIETVELD

R-Values

Rexp : 1.28 Rwp : 11.50 Rp : 8.35 GOF : 8.95

Quantitative Analysis - Rietveld

Phase 1 : CuHZ100 100.000 %

Background

One on X		44045.07
Chebyshev polynomial, Coefficient	0	1538.914
	1	-1580.888
	2	657.2988
	3	-508.8702
	4	137.6707

Instrument

Primary radius (mm)	217.5
Secondary radius (mm)	217.5
Receiving slit width (mm)	0.1
FDS angle (°)	1
Full Axial Convolution	
Filament length (mm)	12
Sample length (mm)	15
Receiving Slit length (mm)	12
Primary Sollers (°)	2.3
Secondary Sollers (°)	2.3

Corrections

Zero error	0.1246027
LP Factor	90

Miscellaneous

Convolution Steps	9
Start X	7
Finish X	50

Structure 1

Phase name	CuHZ100
R-Bragg	5.825
Spacegroup	P21/n
Scale	1.77386908e-005
Cell Mass	30949.217
Cell Volume (Å ³)	5486.46294
Wt% - Rietveld	100.000
Crystallite Size	
Cry size Lorentzian (nm)	10000.0
Strain	
Strain L	0.697596
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm)	355.492
Crystal Density (g/cm ³)	9.367
Preferred Orientation Spherical Harmonics	
Order	8
y00	1
y20	-0.9997578
y22m	-0.7747727
y22p	-0.7411573
y40	0.7467539
y42m	-0.08276138
y42p	0.02837734
y44m	0.3715271
y44p	0.09722175
y60	0.06309244
y62m	0.3928487
y62p	0.2060329
y64m	-0.4139967
y64p	0.1506409
y66m	-0.05993342
y66p	-0.05993342
y80	-0.2709692
y82m	-0.3584802
y82p	-0.4604428
y84m	-0.03604121
y84p	-0.1152778
y86m	-0.2655936

y86p -0.4116942
 y88m 1.203226
 y88p -0.6141502
 Lattice parameters
 a (Å) 20.2744507
 b (Å) 19.9808939
 c (Å) 13.5465496
 beta (°) 88.76896

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
Cu1	4	0.67419	0.23670	0.76891	Cu	1	-10
Cu2	4	-0.07002	0.90578	0.10223	Cu	1	-10
Cu3	4	0.37156	0.90248	0.32386	Cu	1	-10
Cu4	4	0.32338	0.90559	0.73898	Cu	1	-10
Si1	4	0.76245	0.96954	0.24051	Si	1	1.249
Si2	4	0.74989	0.11823	0.27754	Si	1	1.643
Si3	4	0.64719	0.23024	0.27398	Si	1	20
Si4	4	0.74279	0.34854	0.21890	Si	1	-10
Si5	4	0.88029	0.31068	0.20486	Si	1	-10
Si6	4	0.88465	0.15271	0.16741	Si	1	17.59
Si7	4	0.83334	0.97516	0.56230	Si	1	20
Si8	4	0.80725	0.12173	0.49661	Si	1	20
Si9	4	0.73735	0.23815	0.60387	Si	1	-10
Si10	4	0.82453	0.36137	0.55326	Si	1	20
Si11	4	0.94331	0.31451	0.42102	Si	1	20
Si12	4	0.95972	0.16527	0.47750	Si	1	-10
Si13	4	0.39892	0.62310	0.44280	Si	1	-10
Si14	4	0.54871	0.65945	0.41176	Si	1	-10
Si15	4	0.66904	0.60026	0.29960	Si	1	-10
Si16	4	0.75711	0.72317	0.24271	Si	1	20
Si17	4	0.68860	0.84935	0.33002	Si	1	-10
Si18	4	0.54067	0.80953	0.35194	Si	1	20
Si19	4	0.48649	0.62799	0.75943	Si	1	-10
Si20	4	0.61017	0.65776	0.63029	Si	1	20
Si21	4	0.75470	0.60620	0.61868	Si	1	-10
Si22	4	0.83757	0.73313	0.57120	Si	1	20
Si23	4	0.73943	0.85407	0.55272	Si	1	20
Si24	4	0.62585	0.80603	0.69214	Si	1	20
Si25	4	0.89479	0.70392	0.36262	Si	1	-10
Si26	4	0.90738	0.55523	0.32562	Si	1	20
Si27	4	0.01010	0.44324	0.32921	Si	1	20
Si28	4	0.91451	0.32494	0.38428	Si	1	-10
Si29	4	0.77692	0.36278	0.39826	Si	1	20
Si30	4	0.77259	0.52076	0.43572	Si	1	-10
Si31	4	0.82392	0.69832	0.04084	Si	1	-10
Si32	4	0.85003	0.55175	0.10656	Si	1	20
Si33	4	0.91989	0.43531	0.99927	Si	1	20
Si34	4	0.83268	0.31212	0.04987	Si	1	-5.163
Si35	4	0.71393	0.35897	0.18209	Si	1	20
Si36	4	0.69752	0.50821	0.12563	Si	1	20
Si37	4	0.25833	0.05036	0.16036	Si	1	19.72
Si38	4	0.10853	0.01402	0.19139	Si	1	20
Si39	4	0.98821	0.07321	0.30354	Si	1	20
Si40	4	0.90013	0.95030	0.36042	Si	1	20
Si41	4	0.96864	0.82412	0.27310	Si	1	9.249
Si42	4	0.11658	0.86395	0.25120	Si	1	20
Si43	4	0.17075	0.04546	0.84370	Si	1	-10
Si44	4	0.04707	0.01571	0.97285	Si	1	20
Si45	4	0.90254	0.06727	0.98445	Si	1	-10
Si46	4	0.81967	0.94034	0.03193	Si	1	20
Si47	4	0.91781	0.81940	0.05040	Si	1	20
Si48	4	0.03138	0.86743	0.91097	Si	1	20
Si49	4	0.45347	0.50647	0.03310	Si	1	-10
Si50	4	0.46603	0.35777	0.99607	Si	1	20
Si51	4	0.56872	0.24576	0.99962	Si	1	20
Si52	4	0.47314	0.12747	0.05476	Si	1	20
Si53	4	0.33564	0.16532	0.06879	Si	1	-10
Si54	4	0.33128	0.32330	0.10622	Si	1	20
Si55	4	0.38257	0.50089	0.71133	Si	1	-2.958
Si56	4	0.40866	0.35435	0.77697	Si	1	20
Si57	4	0.47855	0.23793	0.66970	Si	1	20
Si58	4	0.39142	0.11463	0.72040	Si	1	20
Si59	4	0.27263	0.16149	0.85262	Si	1	20
Si60	4	0.25620	0.31076	0.79611	Si	1	20
Si61	4	0.81699	0.85291	0.83079	Si	1	-10
Si62	4	0.66720	0.81656	0.86186	Si	1	-10
Si63	4	0.54688	0.87575	0.97400	Si	1	20

Si64	4	0.45881	0.75284	0.03090	Si	1	20
Si65	4	0.52733	0.62666	0.94361	Si	1	20
Si66	4	0.67526	0.66649	0.92171	Si	1	-10
Si67	4	0.72944	0.84813	0.51433	Si	1	20
Si68	4	0.60570	0.81830	0.64331	Si	1	20
Si69	4	0.46115	0.86982	0.65488	Si	1	20
Si70	4	0.37832	0.74289	0.70242	Si	1	13.34
Si71	4	0.47650	0.62195	0.72090	Si	1	20
Si72	4	0.59005	0.67002	0.58144	Si	1	20
Si73	4	0.32111	0.77210	0.91100	Si	1	1.777
Si74	4	0.30853	0.92078	0.94801	Si	1	-10
Si75	4	0.20581	0.03278	0.94452	Si	1	20
Si76	4	0.30137	0.15109	0.88936	Si	1	20
Si77	4	0.43888	0.11327	0.87528	Si	1	-10
Si78	4	0.44325	0.95529	0.83778	Si	1	20
Si79	4	0.39202	0.77770	0.23277	Si	1	20
Si80	4	0.36593	0.92427	0.16708	Si	1	20
Si81	4	0.29603	0.04070	0.27434	Si	1	-10
Si82	4	0.38321	0.16391	0.22373	Si	1	-10
Si83	4	0.50199	0.11705	0.09149	Si	1	20
Si84	4	0.51841	0.96781	0.14796	Si	1	20
Si85	4	0.95759	0.42565	0.11328	Si	1	20
Si86	4	0.10739	0.46199	0.08224	Si	1	4.508
Si87	4	0.22771	0.40281	0.97009	Si	1	-10
Si88	4	0.31578	0.52573	0.91321	Si	1	20
Si89	4	0.24727	0.65190	0.00052	Si	1	20
Si90	4	0.09934	0.61207	0.02244	Si	1	-10
Si91	4	0.04517	0.43054	0.42993	Si	1	-10
Si92	4	0.16886	0.46030	0.30079	Si	1	20
Si93	4	0.31339	0.40875	0.28918	Si	1	-10
Si94	4	0.39625	0.53568	0.24168	Si	1	19.47
Si95	4	0.29811	0.65661	0.22321	Si	1	-10
Si96	4	0.18453	0.60857	0.36263	Si	1	20
Si97	4	0.71942	0.63677	0.70390	Si	1	15.25
Si98	4	0.16074	0.83424	0.03339	Si	1	-10
Si99	4	0.05521	0.64179	0.24024	Si	1	20
Si100	4	0.49652	0.83925	0.56975	Si	1	-10
Si101	4	0.81498	0.75503	0.64879	Si	1	-10
Si102	4	0.25632	0.95253	0.97832	Si	1	-10
Si103	4	0.95961	0.52348	0.29532	Si	1	20
Si104	4	0.40093	0.72095	0.62482	Si	1	-10
Si105	4	0.80955	0.64468	0.03381	Si	1	20
Si106	4	0.25088	0.84215	0.36329	Si	1	20
Si107	4	0.96503	0.63388	0.91037	Si	1	-10
Si108	4	0.40637	0.83133	0.23987	Si	1	20
Si109	4	0.89674	0.76795	0.98313	Si	1	-10
Si110	4	0.33805	0.96536	0.31267	Si	1	-10
Si111	4	0.87786	0.51065	0.96097	Si	1	-10
Si112	4	0.31918	0.70810	0.29050	Si	1	12.54
Si113	4	0.51616	0.22828	0.78379	Si	1	-10
Si114	4	0.69960	0.24783	0.48983	Si	1	-10
Si115	4	0.60386	0.23308	0.10041	Si	1	-10
Si116	4	0.44120	0.78735	0.45417	Si	1	-10
Si117	4	0.88251	0.98481	0.78369	Si	1	20
Si118	4	0.61207	0.24294	0.17312	Si	1	-10
Si119	4	0.33338	0.49125	0.48993	Si	1	-10
Si120	4	0.77474	0.68864	0.81945	Si	1	13.45
Si121	4	0.34146	0.05115	0.49557	Si	1	20
Si122	4	0.78277	0.24861	0.82510	Si	1	-10
Si123	4	0.43304	0.22740	0.44852	Si	1	-10
Si124	4	0.87445	0.42489	0.77805	Si	1	20
Si125	4	0.43118	0.17212	0.44127	Si	1	-10
Si126	4	0.87248	0.36959	0.77080	Si	1	20
Si127	4	0.34347	0.10640	0.50286	Si	1	20
Si128	4	0.78470	0.30393	0.83234	Si	1	-10
Si129	4	0.55821	0.97758	0.37027	Si	1	20
Si130	4	0.99952	0.17504	0.69980	Si	1	-10
Si131	4	0.21638	0.30098	0.57382	Si	1	20
Si132	4	0.65774	0.49846	0.90332	Si	1	-10
O1	4	0.73359	0.04344	0.24592	O	1	-10
O2	4	0.68507	0.16170	0.25253	O	1	20
O3	4	0.69921	0.29054	0.26824	O	1	20
O4	4	0.81195	0.31939	0.17763	O	1	-10
O5	4	0.90635	0.22884	0.17038	O	1	20
O6	4	0.81239	0.14577	0.21758	O	1	20
O7	4	0.80810	0.04915	0.54242	O	1	-10
O8	4	0.77238	0.16935	0.57554	O	1	-10

O9	4	0.77621	0.29760	0.54902	O	1	20
O10	4	0.89543	0.34207	0.50635	O	1	20
O11	4	0.96798	0.24109	0.44673	O	1	20
O12	4	0.88177	0.14637	0.47466	O	1	20
O13	4	0.76534	0.12306	0.39474	O	1	20
O14	4	0.90266	0.31486	0.31784	O	1	-0.1863
O15	4	0.77247	0.94890	0.12626	O	1	5.266
O16	4	0.83323	0.96722	0.29852	O	1	19.9
O17	4	0.88510	0.95293	0.47790	O	1	-10
O18	4	0.88102	0.12807	0.05386	O	1	20
O19	4	0.93891	0.10873	0.22619	O	1	20
O20	4	0.99896	0.11904	0.40035	O	1	20
O21	4	0.93745	0.35051	0.13643	O	1	-10
O22	4	0.00826	0.36080	0.41388	O	1	20
O23	4	0.87108	0.97088	0.66737	O	1	20
O24	4	0.99183	0.15360	0.58523	O	1	20
O25	4	0.74105	0.24663	0.72245	O	1	-10
O26	4	0.83616	0.38559	0.66639	O	1	20
O27	4	0.47654	0.62517	0.41460	O	1	-10
O28	4	0.59737	0.61223	0.34994	O	1	-10
O29	4	0.70001	0.67044	0.26873	O	1	20
O30	4	0.73190	0.79593	0.27081	O	1	-10
O31	4	0.61034	0.83737	0.31058	O	1	-10
O32	4	0.54330	0.73031	0.35861	O	1	20
O33	4	0.55688	0.62440	0.70308	O	1	-10
O34	4	0.67417	0.61018	0.62326	O	1	-6.607
O35	4	0.78220	0.67485	0.57305	O	1	20
O36	4	0.79993	0.80300	0.56422	O	1	-10
O37	4	0.68585	0.84388	0.63904	O	1	-10
O38	4	0.63418	0.72817	0.67431	O	1	-10
O39	4	0.57702	0.66956	0.52295	O	1	20
O40	4	0.70380	0.84319	0.44692	O	1	20
O41	4	0.35337	0.64937	0.35163	O	1	20
O42	4	0.38469	0.66716	0.54004	O	1	20
O43	4	0.44172	0.68794	0.71579	O	1	20
O44	4	0.48294	0.83133	0.27495	O	1	20
O45	4	0.52726	0.84041	0.46038	O	1	20
O46	4	0.55493	0.83071	0.65107	O	1	20
O47	4	0.70895	0.92145	0.29110	O	1	20
O48	4	0.76871	0.92779	0.56100	O	1	20
O49	4	0.92367	0.63002	0.35723	O	1	-10
O50	4	0.97220	0.51177	0.35065	O	1	20
O51	4	0.95809	0.38293	0.33494	O	1	5.902
O52	4	0.84526	0.35406	0.42550	O	1	-10
O53	4	0.75088	0.44463	0.43274	O	1	20
O54	4	0.84487	0.52770	0.38556	O	1	20
O55	4	0.84916	0.62432	0.06073	O	1	20
O56	4	0.88487	0.50413	0.02761	O	1	20
O57	4	0.88101	0.37588	0.05412	O	1	20
O58	4	0.76183	0.33141	0.09678	O	1	-10
O59	4	0.68927	0.43239	0.15639	O	1	20
O60	4	0.77550	0.52711	0.12848	O	1	20
O61	4	0.89195	0.55039	0.20842	O	1	-10
O62	4	0.75456	0.35861	0.28528	O	1	20
O63	4	0.88477	0.72457	0.47687	O	1	20
O64	4	0.82401	0.70626	0.30462	O	1	-10
O65	4	0.77215	0.72054	0.12524	O	1	-10
O66	4	0.77622	0.54541	0.54927	O	1	20
O67	4	0.71834	0.56474	0.37695	O	1	20
O68	4	0.65829	0.55444	0.20279	O	1	20
O69	4	0.71976	0.32297	0.46668	O	1	-10
O70	4	0.64898	0.31267	0.18920	O	1	-10
O71	4	0.78617	0.70259	0.93577	O	1	-10
O72	4	0.66543	0.51989	0.01789	O	1	20
O73	4	0.91617	0.42685	0.88069	O	1	5.554
O74	4	0.82103	0.28791	0.93673	O	1	-6.186
O75	4	0.18071	0.04829	0.18856	O	1	20
O76	4	0.05987	0.06124	0.25321	O	1	20
O77	4	0.95724	0.00304	0.33441	O	1	-10
O78	4	0.92534	0.87754	0.33232	O	1	-10
O79	4	0.04690	0.83611	0.29253	O	1	-6.187
O80	4	0.11395	0.94316	0.24454	O	1	20
O81	4	0.10036	0.04905	0.90006	O	1	-10
O82	4	0.98307	0.06329	0.97987	O	1	20
O83	4	0.87504	0.99862	0.03008	O	1	20
O84	4	0.85730	0.87047	0.03891	O	1	-10
O85	4	0.97138	0.82958	0.96407	O	1	-10

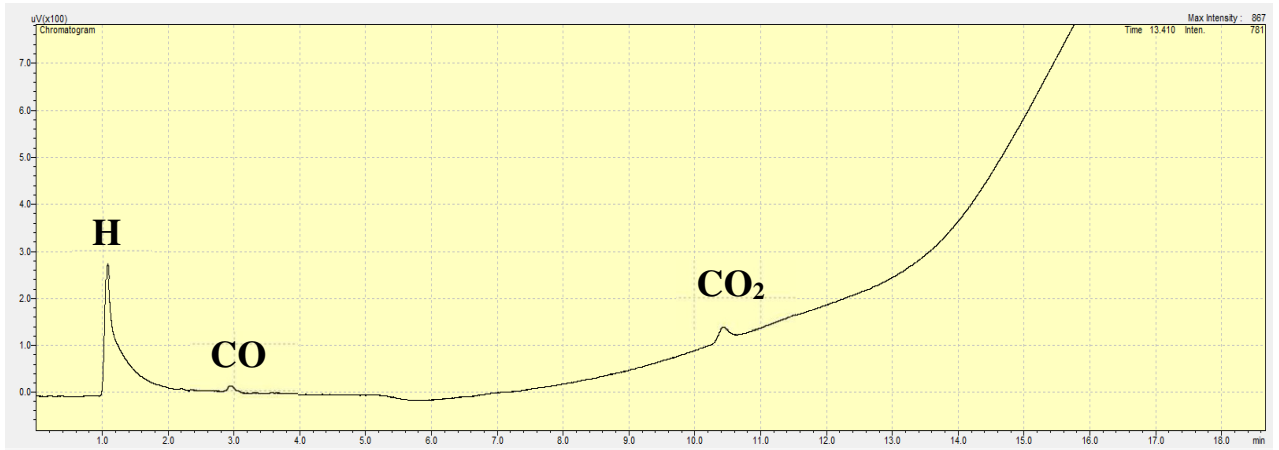
O86	4	0.02306	0.94529	0.92884	O	1	-10
O87	4	0.08023	0.00391	0.08019	O	1	-10
O88	4	0.95344	0.83029	0.15619	O	1	20
O89	4	0.30387	0.02409	0.25153	O	1	20
O90	4	0.27256	0.00630	0.06311	O	1	-10
O91	4	0.21552	0.98552	0.88734	O	1	20
O92	4	0.17430	0.84215	0.32819	O	1	20
O93	4	0.13000	0.83307	0.14275	O	1	20
O94	4	0.10231	0.84277	0.95204	O	1	20
O95	4	0.94830	0.75202	0.31200	O	1	-10
O96	4	0.88852	0.74568	0.04213	O	1	-10
O97	4	0.48233	0.43257	0.02769	O	1	-10
O98	4	0.53085	0.31430	0.02106	O	1	13.06
O99	4	0.51672	0.18546	0.00541	O	1	-10
O100	4	0.40398	0.15661	0.09602	O	1	-10
O101	4	0.30958	0.24717	0.10326	O	1	5.628
O102	4	0.40354	0.33024	0.05604	O	1	-10
O103	4	0.40781	0.42689	0.73118	O	1	20
O104	4	0.44351	0.30673	0.69803	O	1	20
O105	4	0.43974	0.17840	0.72464	O	1	20
O106	4	0.32051	0.13392	0.76730	O	1	-10
O107	4	0.24795	0.23491	0.82691	O	1	20
O108	4	0.33415	0.32968	0.79893	O	1	20
O109	4	0.45057	0.35294	0.87887	O	1	20
O110	4	0.31327	0.16114	0.95581	O	1	-10
O111	4	0.44345	0.52711	0.14735	O	1	16.74
O112	4	0.38269	0.50880	0.97511	O	1	20
O113	4	0.33081	0.52310	0.79574	O	1	-1.127
O114	4	0.33490	0.34795	0.21976	O	1	20
O115	4	0.27702	0.36728	0.04745	O	1	20
O116	4	0.21696	0.35699	0.87327	O	1	20
O117	4	0.27848	0.12550	0.13721	O	1	7.845
O118	4	0.20767	0.11519	0.85975	O	1	20
O119	4	0.34481	0.50518	0.60626	O	1	20
O120	4	0.22408	0.32242	0.68838	O	1	20
O121	4	0.47480	0.22943	0.55112	O	1	-2.523
O122	4	0.37979	0.09041	0.60727	O	1	-10
O123	4	0.73937	0.85084	0.85899	O	1	-10
O124	4	0.61854	0.86378	0.92366	O	1	-10
O125	4	0.51591	0.80557	0.00487	O	1	20
O126	4	0.48402	0.68008	0.00281	O	1	-0.6952
O127	4	0.60558	0.63864	0.96306	O	1	20
O128	4	0.67263	0.74570	0.91504	O	1	20
O129	4	0.65902	0.85168	0.57060	O	1	-10
O130	4	0.54169	0.86587	0.65030	O	1	20
O131	4	0.43367	0.80118	0.70054	O	1	-10
O132	4	0.41596	0.67303	0.70942	O	1	20
O133	4	0.53007	0.63215	0.63456	O	1	20
O134	4	0.58172	0.74787	0.59929	O	1	-10
O135	4	0.63889	0.80642	0.75066	O	1	20
O136	4	0.51214	0.63282	0.82670	O	1	-10
O137	4	0.86255	0.82666	0.92196	O	1	20
O138	4	0.83122	0.80883	0.73355	O	1	-10
O139	4	0.77422	0.78812	0.55787	O	1	20
O140	4	0.73298	0.64468	0.99871	O	1	20
O141	4	0.68868	0.63560	0.81327	O	1	20
O142	4	0.66096	0.64533	0.62252	O	1	20
O143	4	0.50698	0.55456	0.98251	O	1	-10
O144	4	0.44719	0.54826	0.71263	O	1	9.136
O145	4	0.29223	0.84600	0.91641	O	1	-10
O146	4	0.24370	0.96425	0.92305	O	1	-10
O147	4	0.25781	0.09309	0.93873	O	1	20
O148	4	0.37053	0.12197	0.84807	O	1	-0.08169
O149	4	0.46493	0.03143	0.84072	O	1	20
O150	4	0.37100	0.94833	0.88799	O	1	-10
O151	4	0.36678	0.85169	0.21290	O	1	-10
O152	4	0.33107	0.97189	0.24602	O	1	20
O153	4	0.33489	0.10014	0.21949	O	1	-6.25
O154	4	0.45411	0.14462	0.17682	O	1	-1.664
O155	4	0.52666	0.04363	0.11719	O	1	20
O156	4	0.44045	0.94891	0.14513	O	1	20
O157	4	0.32402	0.92560	0.06522	O	1	20
O158	4	0.46134	0.11741	0.98831	O	1	-10
O159	4	0.33112	0.75145	0.79675	O	1	-10
O160	4	0.39191	0.76976	0.96900	O	1	20
O161	4	0.44378	0.75547	0.14837	O	1	-10
O162	4	0.43962	0.93063	0.72427	O	1	-0.5628

O163	4	0.49758	0.91127	0.89666	O	1	20
O164	4	0.55763	0.92158	0.07081	O	1	-10
O165	4	0.49602	0.15313	0.80688	O	1	-10
O166	4	0.56694	0.16335	0.08435	O	1	20
O167	4	0.42977	0.77342	0.33785	O	1	-10
O168	4	0.55051	0.95614	0.25570	O	1	-10
O169	4	0.29974	0.04917	0.39293	O	1	20
O170	4	0.39485	0.18813	0.33686	O	1	20
O171	4	0.03521	0.42772	0.08508	O	1	20
O172	4	0.15605	0.41478	0.02043	O	1	-10
O173	4	0.25868	0.47299	0.93923	O	1	-9.864
O174	4	0.29058	0.59848	0.94132	O	1	-10
O175	4	0.16901	0.63992	0.98109	O	1	20
O176	4	0.10197	0.53286	0.02910	O	1	20
O177	4	0.11557	0.42695	0.37358	O	1	20
O178	4	0.23285	0.41272	0.29376	O	1	20
O179	4	0.34088	0.47739	0.24354	O	1	20
O180	4	0.35861	0.60554	0.23470	O	1	-10
O181	4	0.24453	0.64642	0.30953	O	1	-10
O182	4	0.19286	0.53071	0.34481	O	1	20
O183	4	0.13570	0.47210	0.19345	O	1	-10
O184	4	0.26248	0.64573	0.11741	O	1	-10
O185	4	0.91204	0.45192	0.02211	O	1	20
O186	4	0.94337	0.46971	0.21053	O	1	20
O187	4	0.00040	0.49048	0.38630	O	1	20
O188	4	0.04161	0.63388	0.94546	O	1	20
O189	4	0.08593	0.64296	0.13088	O	1	20
O190	4	0.11362	0.63325	0.32156	O	1	-10
O191	4	0.26760	0.72401	0.96160	O	1	-10
O192	4	0.32739	0.73033	0.23148	O	1	11
O193	4	0.37877	0.54796	0.46596	O	1	20
O194	4	0.83713	0.92805	0.80759	O	1	20
O195	4	0.44957	0.55826	0.74337	O	1	-10
O196	4	0.76637	0.91784	0.53058	O	1	20
O197	4	0.05659	0.44446	0.54626	O	1	20
O198	4	0.49790	0.64191	0.87576	O	1	20
O199	4	0.71806	0.83432	0.39796	O	1	20
O200	4	0.15933	0.03153	0.72738	O	1	-10
O201	4	0.18749	0.62320	0.47999	O	1	20
O202	4	0.62880	0.82066	0.80950	O	1	20
O203	4	0.58709	0.65539	0.46408	O	1	20
O204	4	0.02844	0.85278	0.79361	O	1	20
O205	4	0.34496	0.39615	0.39781	O	1	20
O206	4	0.78627	0.59361	0.72731	O	1	20
O207	4	0.42958	0.88240	0.54624	O	1	20
O208	4	0.87097	0.07986	0.87582	O	1	20
O209	4	0.44215	0.53343	0.34044	O	1	-3.427
O210	4	0.88347	0.73089	0.66996	O	1	20
O211	4	0.33241	0.74511	0.60366	O	1	-10
O212	4	0.77377	0.94258	0.93317	O	1	-10
O213	4	0.42560	0.05590	0.78155	O	1	20
O214	4	0.86686	0.25337	0.11098	O	1	20
O215	4	0.34903	0.22264	0.16260	O	1	-10
O216	4	0.79035	0.42010	0.49212	O	1	-10
O217	4	0.45690	0.07369	0.96997	O	1	-10
O218	4	0.89831	0.27114	0.29951	O	1	-4.26
O219	4	0.31761	0.20488	0.97412	O	1	-10
O220	4	0.75903	0.40231	0.30370	O	1	13.49
O221	4	0.51393	0.09447	0.14574	O	1	-10
O222	4	0.95526	0.29197	0.47531	O	1	20
O223	4	0.26055	0.18407	0.79839	O	1	20
O224	4	0.70199	0.38155	0.12794	O	1	20
O225	4	0.55514	0.23800	0.70471	O	1	20
O226	4	0.99646	0.43529	0.03434	O	1	-10
O227	4	0.21946	0.04070	0.23926	O	1	20
O228	4	0.66077	0.23815	0.56878	O	1	20
O229	4	0.59943	0.24690	0.89023	O	1	20
O230	4	0.04085	0.44442	0.21984	O	1	-10
O231	4	0.17511	0.03161	0.05392	O	1	20
O232	4	0.61645	0.22907	0.38336	O	1	-10
O233	4	0.62715	0.23723	0.08091	O	1	-10
O234	4	0.06851	0.43472	0.41054	O	1	20
O235	4	0.14737	0.04130	0.86325	O	1	-10
O236	4	0.58878	0.23877	0.19267	O	1	-0.5122

APÊNDICE 4 – EXEMPLO DE CROMATOGRAMA OBTIDO DURANTE OS TESTES CATALÍTICOS

Amostra: CuZSM-5 (100), 6^a hora de reação

Fase gasosa:



Fase líquida: (a) Acroleína, (b) Butanol, (c) Álcool Alílico, (d) Glicerol

