

Explorando a análise térmica: Cinética de dessorção de compostos orgânicos sobre a zeólita β

Exploring thermal analysis: Desorption kinetics of organic compounds on β zeolite

RESUMO

Devido a busca por processos mais sustentáveis dentro da indústria química, inúmeras investigações buscam desenvolver novos materiais destinados a catálise heterogênea na conversão de produtos de alto valor agregado. Contudo os mecanismos de reação em sólidos microporosos apresenta um difícil entendimento quando comparado com sistemas homogêneos. Assim sendo, o objetivo desse trabalho foi gerar informações sobre as reações de superfície presentes na esterificação de ácidos graxos catalisada por sólidos ácidos, usando moléculas modelo para avaliar a energia de ativação por meio da análise cinética na dessorção de butanal, butanol e ácido butírico na zeólita β , utilizando o método Flinn-Wall-Ozawa. Os resultados mostram que a formação de um intermediário formado pela reação de superfície do catalisador com o ácido butírico é energeticamente mais favorável que a formação de intermediários alcóxidos.

PALAVRAS-CHAVE: Análise térmica, Sólidos ácidos, Catalisador heterogêneo.

ABSTRACT

Due to the search for more sustainable processes within the chemical industry, numerous investigations seek to develop new materials for heterogeneous catalysis in the conversion of products with high added value. However, the reaction mechanisms in microporous solids are difficult to understand when compared to homogeneous systems. Therefore, the objective of this work was to generate information on the surface reactions present in the esterification of fatty acids catalyzed by acidic solids, using model molecules to evaluate the activation energy through kinetic analysis in the desorption of butyraldehyde, butanol and butyric acid in zeolite β , using the Flinn-Wall-Ozawa method. The results show that the formation of an intermediate formed by the surface reaction of the catalyst with butyric acid is energetically more favorable than the formation of alkoxide intermediates.

KEYWORDS: Thermal analysis, Acidic solids, Heterogeneous catalyst.

Viviane Prima Benetti

Viviane_benetti14@hotmail.com

Universidade Tecnológica Federal do Paraná Medianeira, Paraná, Brasil

Paulo Rodrigo Stival Bittencourt

paulob@utfpr.edu.br

Universidade Tecnológica Federal do Paraná Medianeira, Paraná, Brasil

Glaucio José Gomes

glauciojgomes@hotmail.com

Universidade Estadual de Maringá

Fernando Reinoldo Scremin

fernandoscremin@utfpr.edu.br

Universidade Tecnológica Federal do Paraná Medianeira, Paraná, Brasil

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

Direito autoral: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



INTRODUÇÃO

A transformação da biomassa em produtos de interesse comercial é uma tendência que está entrelaçada na complexidade da matéria prima e sua fonte de origem, com um alto potencial para inúmeros processos, os quais podem envolver o uso de zeólitas (Resasco, Wang *et al.* 2016). Nesse contexto, os óleos e gorduras residuais se apresentam como uma matéria prima de baixo custo quando comparada com o óleo refinado, que é inserida na cadeia de produção de sabão, cosméticos e biodiesel, com um baixo percentual de uso, devido à presença de impurezas físico-químicas que exigem um pré-tratamento (Ambat, Srivastava *et al.* 2018).

No processo convencional de produção de biocombustíveis, a transesterificação via catálise básica de óleos/gorduras com elevada concentração de ácidos graxos livres é inibida, resultando na hidrólise alcalina (formação de sabão), que dificulta a separação entre os produtos-coprodutos obtidos no processo, bem como a contaminação e a redução da qualidade de produtos armazenados em tanque de estocagem (Banković-Ilić, Stojković *et al.* 2014, Baskar e Aiswarya 2016, Athar e Zaidi 2020). Devido a essa problemática a substituição por catalisadores sólidos ácidos é desejável, por estes serem amigáveis ao ambiente, e insensíveis à presença de ácidos graxos livres resultando em uma fácil separação do meio reacional e operações unitárias mais simples na indústria (Lee, Bennett *et al.* 2014). As Zeólitas ácidas são um tipo de catalizador sólido, que podem ser utilizados em diversos processos em indústrias químicas, como por exemplo: isomerização, alquilação, acilação, esterificação, entre outros (Resasco, Wang *et al.* 2016, Ennaert, Van Aelst *et al.* 2016).

Dessa forma para melhorar a concepção sobre o mecanismo do processo catalítico na esterificação sobre a superfície de zeólitas ácidas investigou-se recentemente por espectroscopia de absorção no infravermelho e cálculos de estruturas eletrônicas a adsorção de ácido acético e metanol sobre H-Beta (H- β), os resultados encontrados indicaram que a interação do ácido carboxílico com o catalisador pode ocorrer via carbonila (C=O) ou hidroxila (OH), sendo mais favorável energeticamente a adsorção pelo grupo carbonila (Gomes, Zalazar *et al.* 2017).

Investigações aplicando análise termogravimétrica (TGA) mostram que a técnica de TGA pode ser usada para obtenção de dados cinéticos (Bittencourt e Scremin 2019). Contudo, estudos sobre a cinética de degradação térmica, informam não apenas uma relação entre a taxa de aquecimento e a coordenada de reação, mas também fornecem estimativas sobre as curvas gravimétricas que podem ser relacionadas com a energia de ativação (E_a) e fatores pré-exponenciais obtidos pelo método Flynn-Wall-Ozawa (FWO) (Flynn e Wall 1967). Por tanto, a determinação do valor da E_a obtida sobre o processo de dessorção para moléculas de álcool e aldeído pode permitir discriminar a formação de um intermediário estável, resultante dos reagentes adsorvidos sobre a estrutura da zeólita β . Assim sendo a E_a obtida sobre esse sistema catalítico pode colaborar para a compressão da forma com que os ácidos carboxílicos se adsorvem para formar intermediários ativos na reação de esterificação. O objetivo desse trabalho está centrado na determinação de intermediários formados sobre a superfície da zeólita β podendo estes resultados comprovar a hipótese descrita por (Gomes, Zalazar *et al.* 2017), fornecendo assim indícios sobre questões que envolvem o mecanismo de adsorção e catálise sobre H- β .

METODOLOGIA

A zeólita BEA ($\text{NH}_4\text{-}\beta$, razão Si /Al = 38) foi adquirida por Zeolytes International. O material foi calcinado a 500 °C para a remoção de NH_3 e a ativação formando um sítio ácidos. O material depois do tratamento térmico foi denominado H- β . As caracterizações do catalisador protonado foram similares a descritas anteriormente por (Gomes, Zalazar *et al.* 2017). Todos os reagentes utilizados nos experimentos tais como ácido butírico, butanal, butanol possuíam pureza analítica.

O experimento de TG constituiu-se em três etapas: (I) A zeólita foi calcinado por 30 minutos sob ambiente inerte com fluxo de N_2 a 500°C. Na segunda etapa (II) o catalisador foi resfriado a 50°C, dando-se início ao processo de adsorção em fase líquida com a adição de 20 μL de cada reagente em um experimento individual sobre o catalisador. Em seguida foi realizado uma isoterma a uma temperatura próxima do ponto de ebulição de cada reagente, com a finalidade de remover a monocamada e excesso de reagente que não se encontrava adsorvido na superfície da zeólita. Na etapa 3 todos os reagentes adsorvidos no catalisador eram submetidos a uma mudança de temperatura de 50-650 °C em quatro taxas de aquecimento diferentes (30, 20, 10 e 5 °C por minuto). Os dados obtidos na cinética de dessorção foram usados para traçar o diagrama de Arrhenius, e o método Flynn-Wall-Ozawa (Flynn e Wall 1967) foi usado para a análise matemática correspondente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização de H-Beta

A área específica da zeólita e a estabilidade térmica foram investigadas exaustivamente por trabalhos realizados em nosso grupo de pesquisa, nos quais um maior detalhe das caracterização térmica e morfologia da estrutura da zeólita β pode observada (Gomes, Zalazar *et al.* 2017).

Processo de adsorção de butanol, butanal e ácido butanoico.

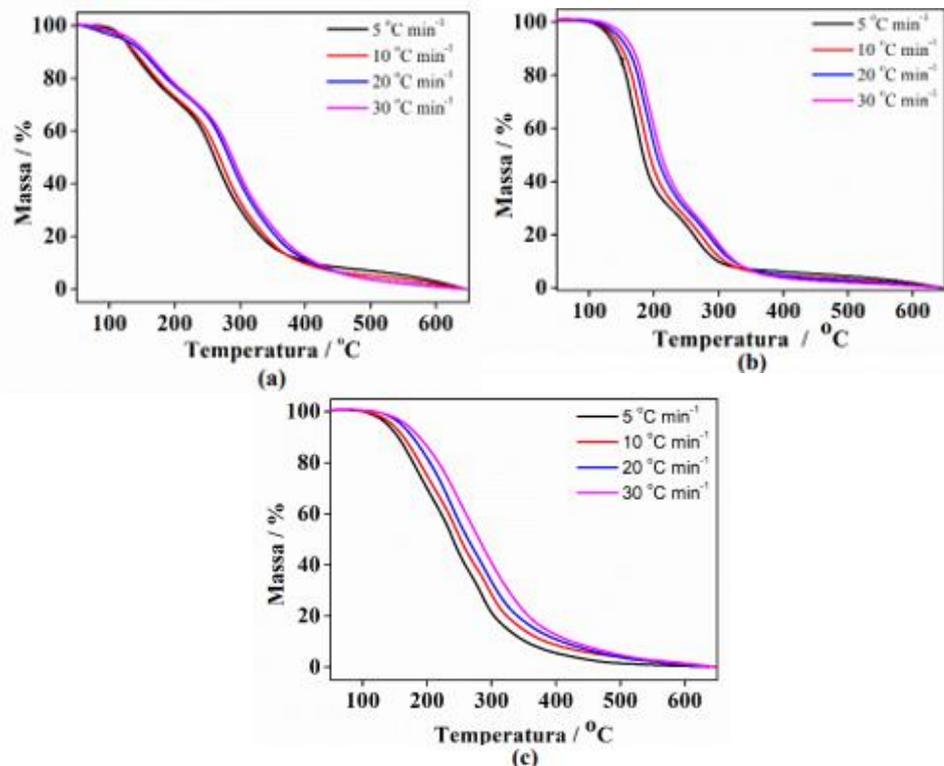
As curvas de análise térmica para dessorção dos reagentes orgânicos é apresentada na Figura 1. Analisando as curvas termogravimétricas para todos os reagentes estudados nota-se um processo de perda de massa muito similar que são relacionados a dois processos: (I) a dessorção de compostos fisiossorvidos na região de 230-250°C e conseqüentemente formação de intermediários formados sobre a superfície do catalisador que em altas temperaturas são degradados. Resultados similares foram observados na evolução de gases (TG- acoplado ao IR) H-Beta e H-ZSM-5 para reações envolvendo ácido aceito e metanol (Gomes, Zalazar *et al.* 2017, Gomes, Zalazar *et al.* 2019). No entanto esses resultados também estão relacionados a hipótese de dessorção e adsorção dentro dos poros e cavidades da zeólita β , que possui estrutura tridimensional.

Analisando as três curvas de TG observou-se um comportamento único para cada reagente adsorvido sobre a zeólita protonada (Figura 1). Esse efeito é referente a interação do grupo funcional sobre o sítio ácido de Brønsted e a mobilidade de cada molécula no interior do espaço vazio confinado que é formado por anéis de 12 membros formando uma cavidade que permite uma interação da

molécula com distintas partes da estrutura zeolítica. Observando a Figura 1c, nota-se que a dessorção do ácido butírico é mais estável do que os demais reagentes sobre o catalisador. Estudos teóricos mostram que os sítios ácidos de Brønsted atuam como doadores de pares de elétrons e o Al presente na estrutura atua como sítios ácidos de Lewis, para moléculas como álcool a principal interação é formada entre o próton e a hidroxila da molécula adsorvida, no entanto para ácidos carboxílicos a principal interação é dada pelo grupo carbonila, sendo a molécula estabilizada com o auxílio de uma segunda interação formada pelo grupo OH com os oxigênios ácidos adjacentes ao sítio ácido de Brønsted do catalisador, contudo interações fracas do tipo van der Waals favorecem uma maior adsorção sobre os sítios ativos dependendo do tamanho da molécula adsorvida (Gomes, Zalazar *et al.* 2017, Gomes, Zalazar *et al.* 2019, Gomes, Dal Pozzo *et al.* 2019)

Ao comparar os diferentes perfis de dessorção sobre H-Beta (Figura 1) observa-se que a adsorção de butanal é mais estável quando comparada com a adsorção de butanol. No entanto, o ácido butírico apresenta dois grupos funcionais altamente reativos (C=O e OH) tendo perda de massa é linear, isso sugere que a formação de intermediários sobre H-Beta são altamente reativos, o que favorece reações simultâneas na superfície do catalisador.

FIGURA 1. Curvas de TG para a dessorção reagentes orgânicos sobre H-Beta. (a) butanal, (b) butanol; (c) ácido butanoico adsorvido sobre H-Beta. Condições: temperatura = 50 – 650 °C, sob fluxo de N₂.



Fonte: Autores (2020).

Para compreender com maiores detalhes os efeitos da cinética térmica no processo de adsorção envolvendo zeólitas aplicou-se o Método FWO em uma faixa específica de 200-350 °C para os três complexos de adsorção (butanal, butanol e ácido butírico).

Anteriormente tínhamos realizado um experimento usando moléculas menores, porém a temperatura de ebulição era muito pequena e dificultava o controle para o estudo cinético. Para determinar a energia de ativação do processo de dessorção usou-se o procedimento de um trabalho prévio (Ye, Huang *et al.* 2016).

Analisando as curvas da energia de ativação obtidas pelo método FWO, é possível observar que ao longo da reação de superfície a E_a estimada diminui, possivelmente esse resultado pode estar relacionado com reações paralelas que ocorrem sobre a evolução da temperatura no experimento de TG. Dessa forma observamos que apenas pelo método de cinética térmica não é possível descrever com precisão o comportamento da superfície do catalisador em função da molécula sonda, contudo é possível formular teorias para o comportamento da molécula sonda sobre a superfície do catalisador alterando os grupos funcionais de molécula orgânicas com cadeias de carbono similares.

Por meio da cinética de TG para diferentes moléculas orgânicas sobre a zeólita β observa-se que em uma reação de esterificação envolvendo ácidos carboxílicos e um álcool o intermediário formado é gerado pela presença do ácido sobre a superfície do catalisador. No entanto estudos mais robustos envolvendo cálculos de estruturas eletrônicas devem ser realizados para detalhar de fato o real efeito da estrutura zeolítica no processo de adsorção e o efeito dos ambientes vazios confinados sobre a molécula sonda.

CONCLUSÃO

A formação de intermediários formandos na reação de superfície para moléculas orgânicas com diferentes grupos funcionais foi avaliada por meio da cinética de análise térmica. Os resultados observados pelo método Flinn-Wall-Ozawa sugerem que a formação de um intermediário estável é possível por meio da adsorção de um ácido carboxílico que possui maior estabilidade devido as interações fortes formadas pelos grupos funcionais C=O e OH, esses resultados podem auxiliar cálculos de estruturas eletrônicas e dar luz aos intermediários formandos na esterificação catalisados por sólidos ácidos microporosos.

REFERÊNCIAS

AMBAT, I., V. SRIVASTAVA, e M. SILLANPÄÄ. 2018. "Recent advancement in biodiesel production methodologies using various feedstock: A review." **Renewable and Sustainable Energy Reviews** no. 90:356-369. doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.069>.

ATHAR, M., e S. ZAIDI. 2020. "A review of the feedstocks, catalysts, and intensification techniques for sustainable biodiesel production." **Journal of Environmental Chemical Engineering**:104523. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104523>.

BANKOVIĆ-ILIĆ, I. B., I. J. STOJKOVIĆ, O. S. STAMENKOVIĆ, V. B. VELJKOVIC, e Y.-T. HUNG. 2014. "Waste animal fats as feedstocks for biodiesel production."

Renewable and Sustainable Energy Reviews no. 32:238-254. doi:
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.01.038>.

BASKAR, G., e R. AISWARYA. 2016. "Trends in catalytic production of biodiesel from various feedstocks." **Renewable and Sustainable Energy Reviews** no. 57 (Supplement C):496-504. doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.101>.

BITTENCOURT, P. R. S., AND F. R. SCREMIN. 2019. "Evolved Gas Analysis of PE:PVC Systems Thermodegradation Under Inert and Oxidizing Atmosphere." **Journal of Polymers and the Environment** no. 27 (3):612-617. doi: 10.1007/s10924-019-01378-2.

ENNAERT, T., J. VAN AELST, J. DIJKMANS, R. DE CLERCQ, W. SCHUTYSER, M. DUSSELIER, D. VERBOEKEND, e B. F. SELS. 2016. "Potential and challenges of zeolite chemistry in the catalytic conversion of biomass." **Chem. Soc. Rev.** no. 45 (3):584-611. doi: 10.1039/C5CS00859J.

FLYNN, J. H., e L. A. WALL. 1967. "Initial kinetic parameters from thermogravimetric rate and conversion data." **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters** no. 5 (2):191-196. doi: 10.1002/pol.1967.110050211.

GOMES, G. J., D. M. DAL POZZO, M. F. ZALAZAR, M. B. COSTA, P. A. ARROYO, e P. R. S. BITTENCOURT. 2019. "Oleic Acid Esterification Catalyzed by Zeolite Y-Model of the Biomass Conversion." **Topics in Catalysis** no. 62 (12-16):874–883. doi: 10.1007/s11244-019-01172-3.

GOMES, G. J., M. F. ZALAZAR, P. A. ARROYO, F. R. SCREMIN, M. B. COSTA, P. R. S. BITTENCOURT, C. A. LINDINO, e N. M. PERUCHENA. 2019. "Molecular-level Understanding of the Rate-determining Step in Esterification Reactions Catalyzed by H-ZSM-5 Zeolite. An Experimental and Theoretical Study." **ChemistrySelect** no. 4 (11):3031-3041. doi: 10.1002/slct.201900689.

GOMES, G. J., M. F. ZALAZAR, C. A. LINDINO, F. R. SCREMIN, P. R. S. BITTENCOURT, M. B. COSTA, e N. M. PERUCHENA. 2017. "Adsorption of acetic acid and methanol on H-Beta zeolite: An experimental and theoretical study." **Microporous Mesoporous Mater.** no. 252:17-28. doi: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.06.008>.

LEE, A. F., J. A. BENNETT, J. C. MANAYIL, e K. WILSON. 2014. "Heterogeneous catalysis for sustainable biodiesel production via esterification and transesterification." **Chem. Soc. Rev.** no. 43 (22):7887-7916. doi: 10.1039/C4CS00189C.

RESASCO, D. E., B. WANG, e S. CROSSLEY. 2016. "Zeolite-catalysed C-C bond forming reactions for biomass conversion to fuels and chemicals." **Catal. Sci. Technol.** no. 6 (8):2543-2559. doi: 10.1039/C5CY02271A.

YE, Q.-Q., Z. HUANG, Y.-H. HAO, J.-W. WANG, X.-Y. YANG, e X.-Y. FAN. 2016. "Kinetic study of thermal degradation of poly(l-lactide) filled with β -zeolite." **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry** no. 124:1471-1484. doi: 10.1007/s10973-016-5314-0.