



## Estudo cinético da dessorção térmica de diferentes álcoois e aldeído sobre H-Beta

Glauccio J. Gomes<sup>1,3\*</sup>, Viviane Benetti<sup>4</sup>, María F. Zalazar<sup>1,2</sup>, Pedro A. Arroyo<sup>3</sup>, Fernando R. Scremin<sup>4</sup>, Paulo R. S. Bittencourt<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Laboratorio de Estructura Molecular y Propiedades (LEMyP), Universidad Nacional del Nordeste, Facultad de Ciencias Exactas, Naturales y Agrimensura, Avenida Libertad 5460, 3400, Corrientes, Argentina.

<sup>2</sup> Instituto de Química Básica y Aplicada del Nordeste Argentino (QUIBA-NEA) UNNE-CONICET.

<sup>3</sup> Laboratórios de Adsorção e Troca Iônica (LATI) e de Catálise Heterogênea e Biodiesel (LCHBio), Universidade Estadual de Maringá (UEM), Avenida Colombo, 5790 - Jardim Universitário, CEP: 87020-900, Maringá – Paraná, Brasil.

<sup>4</sup> Laboratório de Análise Térmica e Espectroscopia de Materiais e Biocombustíveis, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira (UTFPR-Campus Medianeira), Avenida Brasil, 4232 – Parque Independência CEP: 85884-000, Medianeira– Paraná, Brasil.

\*Autor correspondente: glauciogames@hotmail.com

Palavras-chave: Adsorção, Zeólita Ácida, Análise térmica.

### 1. Introdução

Diferente da catálise homogênea ácida, a catálise heterogênea envolvendo sólidos ácidos tais como zeólitas se apresenta com alto grau de complexidade, devido a seletividade de forma e a distribuição heterogênea dos sítios ativos ao longo da superfície irregular no interior dos poros, conferindo assim uma reatividade única a estes materiais [1]. Nesse contexto investigações sobre passos elementares de reação a fim de descrever um possível mecanismo reacional permitem gerar conhecimentos necessários para o projeto de reatores químicos, bem como o desenho e a síntese de novos catalisadores. Dessa forma para melhorar a concepção sobre o mecanismo do processo catalítico na esterificação sobre a superfície de zeólitas ácidas Gomes *et al.* [2], investigaram por espectroscopia de absorção no infravermelho e cálculos de estruturas eletrônicas a adsorção de Ácido Acético e Metanol sobre H-Beta (H- $\beta$ ), os resultados encontrados indicaram que a interação do ácido carboxílico com o catalisador pode ocorrer via carbonila ou hidroxila, sendo mais favorável energeticamente a adsorção pelo grupo carbonila.

Investigações aplicando análise termogravimétrica (TGA) mostram que a técnica de TGA pode ser usada para obtenção de dados cinéticos [3]. 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) [3]. 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 BEA. 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 deste trabalho está centrado na determinação da  $E_a$  de diferentes álcoois (Metanol, Etanol, Propanol e Butanol) e aldeído (Butanal), podendo estes resultados comprovar a hipótese descrita por Gomes *et al.* [2], fornecendo assim indícios sobre questões que envolvem o mecanismo de adsorção e catálise sobre H- $\beta$ .

### 2. Parte Experimental

A zeólita NH<sub>4</sub>-Beta; Si/Al = 38, foi adquirida pela Zeolyst International, sendo submetida a um tratamento térmico a 500 °C, por 4 h, sob fluxo constante de N<sub>2</sub> (20 mL min<sup>-1</sup>). O catalisador protonado foi caracterizado por fisiossorção de N<sub>2</sub>, Transformada de Fourier usando pastilha em KBr e adsorção-dessorção de NH<sub>3</sub> a temperatura programada. Os experimentos por TGA foram realizadas no analisador Perkin Elmer STA 6000. Para cada experimento, aproximadamente 8 mg de catalisador, foram adicionadas ao porta amostra de platina, e aquecidos desde temperatura ambiente até



650 °C, com temperatura programa e determinadas taxas de aquecimento (5, 10, 15, 20 e 30 °C min<sup>-1</sup>) em atmosfera inerte sob fluxo de N<sub>2</sub> (20 mL min<sup>-1</sup>). Os valores para estimar a  $E_a$  foram obtidos por meio da aplicação do método FWO, no qual a perda de massa é relacionada com conversão de  $\alpha$  [3].

### 3. Resultados e Discussão

Observa-se na Fig. 1., a estimativa da  $E_a$  para o processo de dessorção dos diferentes álcoois adsorvidos em H- $\beta$ .

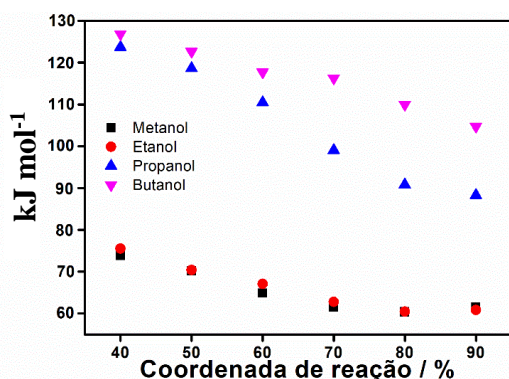


Figura 1: Estimativa da energia de ativação para a dessorção de diferentes álcoois adsorvidos sobre H- $\beta$ .

Os resultados observados pelo método FWO, sugerem que diferentes  $E_a$  são encontradas para os álcoois adsorvidos na zeólita H- $\beta$ . No caso específico do Metanol e Etanol a  $E_a$  média é similar (66 kJ mol<sup>-1</sup> para Etanol e 65 kJ mol<sup>-1</sup> para Metanol). Contudo moléculas de álcoois primários C1-C4 com maior peso molecular apresentaram uma barreira de energia superior (105 kJ mol<sup>-1</sup> para o Propanol e 113 kJ mol<sup>-1</sup> para Butanol). A hipótese para a diferença em  $E_a$  sobre a coordenada de reação esta relacionada com a maior interação de grupos CH<sub>3</sub> com a rede estrutural do catalisador, uma vez que o Propanol e Butanol são moléculas mais volumosas quando comparadas com Metanol e Etanol, resultando em uma variação médio de  $E_a$  de 48 kJ mol<sup>-1</sup> pela adição de carbono na molécula de álcool.

Com esse resultado observou-se que a dessorção de Butanol, bem como sua estabilidade térmica frente aos outros álcoois era apropriado para a comparação com a  $E_a$  de Butanal adsorvido sobre H- $\beta$ , afim de analisar a barreira de energia para a formação de intermediários estáveis com o respectivo modo com que o grupo funcional (OH) interage na superfície do catalisador. A Fig. 2., mostra as  $E_a$  encontradas para as coordenadas de reação de

Butanol e Butanal adsorvidos sobre H- $\beta$ . Claramente, a  $E_a$  para Butanal adsorvido sobre H- $\beta$  ao longo da coordenada de reação é maior quando comparado com Butanol.

O valor médio de  $E_a$  foi de 132 kJ mol<sup>-1</sup> para Butanol e 105 kJ mol<sup>-1</sup> para Butanal. Esses resultados indicam que a adsorção pelo grupo C=O sobre os sítios ativos foi relativamente favorecida (variação de 27 kJ mol<sup>-1</sup>). Porém observa-se que a variação da  $E_a$  diminui ao longo da coordenada de reação (variação de  $E_a = 24$  kJ mol<sup>-1</sup> para 7 kJ mol<sup>-1</sup>) mostrando que a  $E_a$  é proporcional a quantidade de reagente (Butanol e Butanal) adsorvido por sítio ativo e que o tratamento térmico a elevadas temperaturas pode tornar competitiva as interações por OH sobre a superfície do catalisador, este fato deve-se também aos processo de adsorção-dessorção que ocorrem no interior dos poros tridimensionais da zeólita H- $\beta$ .

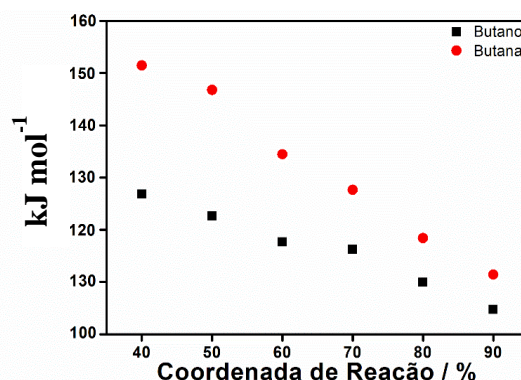


Figura 2: Estimativa da energia de ativação para a dessorção de Butanol e Butanal adsorvidos sobre H- $\beta$ .

### 4. Conclusões

Os valores de  $E_a$  estimados com o método FWO sobre toda a coordenada de reação para Butanol e Butanal, sugere que a adsorção C=O sobre sítios catalíticos requer maior quantidade de energia liberada para a formação de um intermediário ativo, resultando em um complexo de adsorção mais estável.

### Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES pela bolsa de estudos.

### Referências

- [1] A. Corma, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, 6112-6113.
- [2] G. J. Gomes, M. F. Zalazar, C. A. Lindino, F. R. Scremin, P. R. S. Bittencourt, M. B. Costa, N. M. Peruchena., *Micropor. Mesopor. Mat.*, **2017**, 252, 17-28.
- [3] Qiao-qiao Ye, Z. Huang, Yu-hua Hao, Jing-wen Wang, Xinyu Yang, Xing-yue Fan, *J. Therm Anal. Calorim.*, **2016**, 124, 1471-1484.