

Estudo da reação de oxidação seletiva de aldeídos insaturados:

Etapa III- Mesoporização dos catalisadores

Camila P. Cabral¹, Wellina M. Fantim¹, Rodrigo Condotta¹, João G. R. Poço^{1*}

¹Centro Universitário da FEI, Departamento de Engenharia Química, Av. Humberto de Alencar Castelo Branco, 3972-B, 09850-901, São Bernardo do Campo, SP, Brasil

*e-mail: camila.pacheco98@gmail.com e jgrpoco@fei.edu.br

Resumo: O ácido acrílico é um produto com diversas aplicações na indústria química, como material superabsorvente utilizado na fabricação de fraldas e absorventes íntimos. É obtido a partir do propeno, proveniente de petroquímicas, empregando catalisadores heterogêneos. No qual é oxidado à acroleína, que é oxidada, formando o ácido acrílico. No presente trabalho foram preparados catalisadores para a segunda etapa da reação, designados por B2. No qual foram testados diversos tipos de Pluronic@s, sílica e o uso do trimetilbenzeno.

Palavras-chave: Ácido acrílico, catalisadores, propeno, mesoporos.

Introdução

O ácido acrílico é um produto com diversas aplicações na indústria química, sendo utilizado como superabsorvente para a fabricação de artigos de higiene pessoal. Atualmente, o ácido é obtido industrialmente por meio da oxidação do propeno utilizando catalisadores a base de Mo/Bi e Mo/V, em um processo que envolve duas reações distintas e consecutivas (1).

Porém, o propeno é proveniente de fontes petroquímicas e assim há a preocupação em se buscar por rotas alternativas ao uso desta matéria-prima. Nesse contexto surge o interesse de utilizar biomassa para a produção do ácido acrílico e uma das possibilidades é sintetizar a acroleína a partir da desidratação da glicerina utilizando catalisadores específicos (2).

Uma das propostas para aumentar a seletividade da acroleína é a utilização de catalisadores mesoporosos. Como seus poros possuem maiores dimensões, a dessorção da acroleína é facilitada, o que pode evitar sua transformação em produtos indesejáveis e sua degradação.

Pelo fato dos materiais mesoporosos serem resistentes ao bloqueio de entradas de poros o acúmulo de coque na superfície é retardado, aumentando a vida útil do catalisador. (2,3)

O responsável pela formação dos mesoporos são ao Pluronic@s, são famílias de surfactantes disponíveis com diferentes pesos moleculares e conteúdo de domínios hidrofóbicos. (2)

O presente trabalho tem como objetivo é a obtenção de catalisadores heterogêneos para formação de ácido acrílico por meio da reação de oxidação seletiva. Tendo como objetivo específico a preparação de catalisadores mássicos mesoporosos por meio de síntese hidrotérmica utilizando polímeros.

Experimental

Os materiais foram preparados variando-se a quantidade e o tipo de Pluronic® e sílica.

Em um béquer de 250 mL, foram pesados 4,2 g de heptamolíbdatato de amônio e dissolvido em 15 mL de água, colocado sob agitação, numa bacia com água à 70 °C. Separadamente, foram colocados 0,47 g de metavanadato de amônio em 5 mL da água aquecida e 0,28 g de tungstato de amônio foram dissolvidos em 5 mL da água aquecida. Em outro béquer de 100 mL, adicionou-se 2,283 g do Pluronic® em estudo e 15 mL de água, numa bacia com gelo sob agitação, até total dissolução do soluto. Depois das soluções serem misturadas, foram adicionados 0,7 g de sílica sob agitação por 10 minutos.

O produto foi colocado na autoclave de aço inox e posta em uma estufa a 130 °C por 96 horas. Logo após, foi filtrado. O eluente foi separado por filtração 1a vácuo e o sólido filtrado foi colocado na estufa a 65 °C por 24 horas. Logo após, os materiais foram calcinados começando com 100 °C com rampa de aquecimento de 3 °C/min até 500 °C, depois manter a 500 °C por 5 horas.

Durante o procedimento variou-se o copolímero utilizado e sua concentração (70, 100 e 150 %), mantendo o procedimento. As amostras obtidas foram nomeadas da seguinte maneira:

Pluronic L121 – B2-PL-L121-7/10/15
 Pluronic L35 – B2-PL-L35-7/10/15
 Pluronic L64 – B2-PL-L64-7/10/15
 Pluronic P104 – B2-PL-P104-7/10/15
 Pluronic P123 – B2-PL-P123-7/10/15

A caracterização dos catalisadores obtidos por técnicas usuais, tais como: Difração de raio-X, Porosimetria de N₂, área específica.

Resultados e Discussão

Com os dados obtidos foi possível fazer a Tabela 1 que apresenta a massas dos produtos obtidos e secos antes e depois da calcinação na temperatura de interesse, e a variação percentual entre elas.

Tabela 1. Perda de massa pelas amostras B2 sem e com a adição de trimetilbenzeno

	Nome amostra	Δmassa (%)
Receita Original	L3510	53,74
	L6410	34,09

	P10410	39,32
	P12110	40,97
	P12310	49,59
150% massa de Pluronic®	L3515	33,41
	L6415	40,06
	P10415	59,36
	P12115	70,34
	P12315	47,64
70% massa de Pluronic®	L3507	32,17
	L6407	26,83
	P10407	42,69
	P12107	25,43
	P12307	45,93

Fonte: Autor

Com a Tabela 1 é possível observar que quanto maior teor de Pluronic® há na amostra, há uma variação percentual maior no tratamento térmico.

Tabela 2. Porosimetria de N₂ das amostras B2

	Área de superfície BET (m ² /g)	Volume dos poros (cm ³ /g)	Tamanho dos poros (nm)
L12107	48,37	0,42	32,47
P12307	36,03	0,20	29,60
L6407	46,15	0,34	33,54
P10407	42,33	0,37	34,83
L3507	34,11	0,31	33,91
L12110	72,17	0,40	28,50
P12310	54,67	0,27	24,87
L6410	58,06	0,52	32,40
P10410	76,09	0,66	35,70
L3510	70,85	0,58	32,13
P10410M	73,79	0,68	36,26
P12310M	34,31	0,23	41,08
P10410R	70,16	0,52	37,40
L12115	77,37	0,39	24,92
P12315	32,24	0,23	35,51
L6415	76,15	0,58	29,15
P10415	40,48	0,45	47,78
L3515	74,85	0,57	28,53
P10415M	51,40	0,54	56,52
P12315M	50,47	0,30	36,39
P10415R	75,29	0,59	46,65

Fonte: Autor

A Tabela 2 apresenta os dados obtidos a partir da Porosimetria de N₂. Por meio dela, é possível observar que existe um aumento da área específica com o teor de Pluronic® usado na síntese. Também é possível verificar que os materiais sintetizados com P123 apresentaram os

menores valores de volume dos poros quando comparados com outros tipos de Pluronic®s.

A Figura 1 apresenta um gráfico de intensidade relativa as amostras, no qual mostra os picos, o eixo x é representado por 2θ , que representa a posição. É possível observar que com a mudança de fase do polímero alteram o valor máximo do pico. Nos casos dos Pluronic®s líquidos, apresentaram picos de menores valores, enquanto os Pluronic®s pastosos, sendo eles, P104 e P123, obtiveram maiores intensidades.

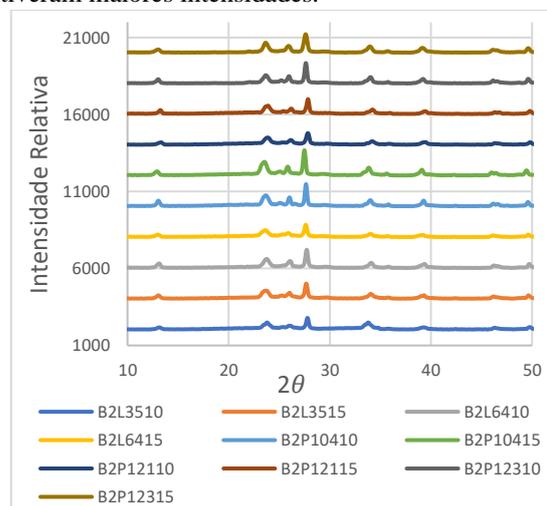


Figura 1. Difratograma das amostras B2

Além disso, é possível observar que materiais preparados com 50% a mais de Pluronic® (terminação 15), apresentaram picos mais intensos.

Conclusões

Ao fim do trabalho, com os resultados obtidos, pode-se observar que a utilização de copolímero, contribui para a formação de mesoporos com maiores dimensões.

O aumento do teor de Pluronic®s na preparação causou um aumento da área específica (BET) dos materiais obtidos na Porosimetria N₂.

A mudança do tipo do polímero Pluronic® causa uma pequena alteração na intensidade dos picos na difração de raios-X.

Agradecimentos

Ao CNPq pela Bolsa de Iniciação. Ao Centro Universitário FEI pelo apoio físico e financeiro ao projeto.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Código de Financiamento 001.

Referências

1. T. Ohara, T. Sato, N. Shimizu, G. Prescher, H. Schwind, O. Weiberg, K. Marten. Acrylic acid and derivatives. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6^a ed, Weinheim, Wiley-VCH, 1998.
2. R. K. Grasselli, F. Trifiro. Concepts in Catalysis, **2017**, 28, 59-67.
3. Oliveira, A. S. et al, Chemical Engineering Journal, **2011**, 765-744.