



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**  
**“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”**  
Campus de São José do Rio Preto

Alex Silva Paula

Sínteses e caracterizações de materiais microporosos com  
estrutura cristalográfica mista e suas aplicações como  
catalisadores em reações de conversão de biomassa em  
produtos de química fina

SÃO JOSÉ DO RIO PRETO

2015

Alex Silva Paula

Sínteses e caracterizações de materiais microporosos com estruturas cristalográficas mistas e suas aplicações como catalisadores em reações de conversão da biomassa em produtos de química fina

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Biofísica Molecular, junto ao Programa de Pós-Graduação em Biofísica Molecular, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Orientador: Prof. Dr. José Geraldo Nery

Co-orientador: Prof. Dr. Leandro Martins

São José do Rio Preto

2015

Paula, Alex Silva.

Sínteses e caracterizações de materiais microporosos com estruturas cristalográficas mistas e suas aplicações como catalisadores em reações de conversão da biomassa em produtos de química fina / Alex Silva Paula. -- São José do Rio Preto, 2015  
219 f. : il., tabs.

Orientador: José Geraldo Nery

Coorientador: Leandro Martins

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Biologia molecular. 2. Biofísica. 3. Biomassa. 4. Catalisadores. 5. Química fina. I. Nery, José Geraldo. II. Martins, Leandro. III. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. IV. Título.

CDU – 577.15.03

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do IBILCE  
UNESP - Câmpus de São José do Rio Preto

Alex Silva Paula

Sínteses e caracterizações de materiais microporosos com estruturas cristalográficas mistas e suas aplicações como catalisadores em reações de conversão da biomassa em produtos de química fina

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Biofísica Molecular, junto ao Programa de Pós-Graduação em Biofísica Molecular, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. José Geraldo Nery  
UNESP – São José do Rio Preto  
Orientador

Dr<sup>a</sup>. Sônia Maria Cabral de Menezes  
Centro de Pesquisas e Desenvolvimento – Petrobras

Prof. Dr. Newton Luiz Dias Filho  
UNESP – Ilha Solteira

Dr<sup>a</sup>. Claudia Guimarães Souza  
Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo – IPT

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Iêda Aparecida Pastre Fertoni  
Departamento de Química e Ciências Ambientais  
UNESP – São José do Rio Preto

São José do Rio Preto  
05 de agosto de 2015

Dedico este trabalho

Aos meus pais Aparecida e Paulo, aos meus irmãos Auber e Ariela e minhas avós,  
Purcina e Idalina.

## Agradecimentos

Agradeço a Deus por tudo

Ao meu Orientador e particular amigo Prof. Dr. José Geraldo Nery pelo grande entusiasta e incentivador, pela transmissão do seu conhecimento e pelo modo de como se deve encarar a ciência e os desafios que ela nos impõe que servirão para a vida toda, enfim pelas grandes lições passadas. Assim como pelo tempo e paciência de noites de discussões em cima de “papers” e patentes. Agradeço por todo os 7 anos de excelente convívio desde o início do mestrado até o presente momento e por todo o apoio dentro e fora do laboratório.

Agradeço aos meus familiares em especial aos meus pais, Paulo e Aparecida e aos meus irmãos Ariela e Auber por todo apoio e compreensão durante esses anos dedicados a esta tese. Agradeço as minhas avós Purcina e Idalina pelo conhecimento de vida transmitido que sempre de alguma forma ajudou a encarar os desafios dentro da vida científica. Quero agradecer aos meus tios e tias Nadir, Paulinho, Dulce, Antônio, Bete, Reis, Nilce por todo apoio e ajuda desde minha graduação até os momentos atuais.

Quero agradecer a todos os amigos e companheiros que fizeram e fazem parte do grupo de pesquisa, Adriano, Danilo, Roberto, Juliana, Vinícius, Glaucia, Janine, Alex, Davi, Thais, Gabriel, Ana que propiciaram um excelente ambiente de trabalho. Em especial quero agradecer ao Danilo pelas análises de ressonância magnética nuclear e pela análise dos sítios ácidos a Janine por dedicar parte de seu tempo para me auxiliar nas sínteses dos materiais e ao Davi pelos espectros de Infravermelho.

Ao Prof. Dr. Leandro Martins que abriu as portas de seu laboratório, para realização de parte de meu trabalho, e pela orientação junto aos testes catalíticos que tanto contribuiu para o desenvolvimento deste trabalho. Ao Luiz Gustavo pelo auxílio nos experimentos.

Ao Departamento de Física e ao Programa de Pós-Graduação em Biofísica Molecular principalmente na pessoa do Prof. Dr. Marinônio Cornélio por todo apoio e ajuda que influenciou positivamente no desenvolvimento deste trabalho. Aos técnicos da seção da Pós-Graduação, da Biblioteca e do Departamento de Física que sempre se dedicaram da melhor maneira possível para sanar dúvidas, reunir documentos e solucionar problemas.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Capes em forma de bolsa concedida.

“If I have seen further it is by standing on the shoulders of Giants”

Isaac Newton

## 1 RESUMO

2 No presente trabalho foram propostas novas rotas sintéticas baseadas no  
3 processo de química sol-gel para o preparo de novos materiais cristalinos microporosos  
4 com estruturas mistas formados por tetraedros de silício e octaedros dos metais vanádio,  
5 zircônio e germânio para posteriormente aplicação destes materiais como catalisadores  
6 em reações de conversão do glicerol para a obtenção de produtos de química fina, mais  
7 especificamente o ácido acrílico. No processo de síntese sol-gel para o preparo dos  
8 novos materiais de estruturas mistas foram empregadas aminas e diaminas quirais  
9 derivadas das moléculas cis-2,6-dimetilpiperidina, da mistura cis e trans-3,5-  
10 dimetilpiperidina e de (S)-Espartênio além dos derivados de Dabco, uma amina não  
11 quiral. As reações de substituição nucleofílica, quartenização de aminas secundárias e  
12 ciclização foram realizadas para a obtenção dos derivados das moléculas orgânicas. Os  
13 derivados orgânicos foram sistematicamente recristalizados por diversas misturas de  
14 solventes e posteriormente caracterizados pela técnica de ressonância magnética nuclear  
15 no estado líquido de  $^{13}\text{C}$ . Os agentes direcionadores de estrutura orgânicos sintetizados e  
16 caracterizados foram empregados em diferentes condições de química sol-gel para a  
17 síntese dos materiais microcristalinos contendo vanádio, zircônio e germânio nas  
18 respectivas redes cristalográficas. Os germanosilicatos, zirconsilicatos e  
19 vanadosilicatos foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios-X método do  
20 pó (XRD), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia  
21 dispersiva de raios-X (EDX), análise termogravimétrica (TGA), ressonância magnética  
22 nuclear do estado sólido dos átomos de  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{51}\text{V}$ ,  $^{19}\text{F}$  e  $^{13}\text{C}$ , espectroscopia de absorção  
23 no infravermelho (FT-IR), espectroscopia de espalhamento Raman, espectroscopia UV-  
24 Vis por reflectância difusa, fisissorção de nitrogênio (BET). Os sítios ácidos dos  
25 metalossilicatos foram caracterizados pela quimissorção de amônia e piridina e  
26 monitorado pela espectroscopia de absorção no infravermelho. Após a caracterização  
27 físico-química os materiais microcristalinos de estruturas mistas foram empregados  
28 como catalisadores heterogêneos em reações de desidratação oxidativa do glicerol  
29 visando a obtenção de produtos químicos de maior valor econômico agregado.

30 As estruturas dos germanosilicatos sintetizados e caracterizados neste trabalho  
31 ainda não foram descritas na literatura. Além disso, as condições de química sol-gel  
32 empregadas, na presença de íons lítio e moléculas orgânicas quirais para a obtenção



1 destes materiais são pela primeira vez reportadas na literatura. O emprego de aminas e  
2 diaminas quirais no processo de química sol-gel para o preparo de vanadosilicatos  
3 favoreceu a cristalização de uma estrutura isomorfa ao titanossilicato ETS-10. Nos testes  
4 catalíticos o vanadosilicato sintetizado na presença da mistura racêmica contendo  
5 (3R,4S) 1,1,3,5-tetrametilpiperidina e (3S,4S) 1,1,3,5-tetrametilpiperidina, que atuaram  
6 como direcionadores de estrutura, apresentou os melhores resultados nas reações de  
7 desidratação oxidativa do glicerol atingindo 96% na conversão do glicerol e 89% de  
8 seletividade na produção de ácido acrílico e balanço de carbono de 90%. Nestes testes  
9 outros importantes produtos químicos foram obtidos, porém em menor quantidade como  
10 acroleína (5,3%), acetaldeído (6,8%), propanal (3,9%), ácido acético (4,5%), 3-hidroxi-  
11 propanal (0,3%) e ácido propanóico (2,8%). A alta taxa de seletividade para obtenção  
12 do ácido acrílico pode ser explicada através do mecanismo de Mars-Van-Krevelen.

13 Diversas condições de química sol-gel foram testadas para a síntese dos  
14 zirconossilicatos empregando os derivados da mistura cis e trans-3,5-dimetilpiperidina,  
15 cis-2,6-dimetilpiperidina, (S)-espartênio e dabco como agentes direcionadores de  
16 estrutura. Neste processo de síntese proposto foram estudadas sistematicamente a ação e  
17 a concentração destas moléculas, assim como, o pH e a temperatura de envelhecimento  
18 nas características cristalográficas dos zirconossilicatos sintetizados. Na ausência de  
19 moléculas orgânicas o zirconossilicato sintetizado apresentou características semelhantes  
20 ao zirconossilicato natural denominado petarasita. Nas reações de desidratação oxidativa  
21 do glicerol o zirconossilicato sintetizado na ausência de moléculas orgânicas foi  
22 empregado como catalisador heterogêneo demonstrando alto valor de balanço de  
23 carbono (90%), por outro lado obteve-se baixa taxa de conversão do glicerol (12,7%) e  
24 baixa seletividade para o ácido acrílico (2,63%), neste caso tendo como produto  
25 majoritário o acetaldeído (4,5%).

26 **Palavras chave:** Zeólitas, Materiais de estruturas mistas, glicerol, ácido acrílico, agentes  
27 direcionadores de estrutura, germanossilicatos, zirconossilicatos, vanadosilicatos.

28

29

30

31

## Abstract

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32

New synthetic routes based on sol-gel chemistry were developed in order to synthesize new octahedral-tetrahedral microporous materials containing transition metals in their framework. Metal transitions such as zirconium, vanadium and germanium were explored for this purpose together with organic templates molecules derivatives of cis-2,6-dimethylpiperidine, cis and trans-3,5-dimethylpiperidine and (S)-Spartenium. The starting point of this study was the syntheses of the organic molecules through nucleophilic substitution and cyclization reactions. The as made organic molecules were systematically recrystallized by different mixture of solvents and then characterized by  $^{13}\text{C}$  and  $^1\text{H}$  NMR. Afterwards the characterization the organic molecules were used as structure directing agents for the syntheses of octahedral-tetrahedral metallosilicates. The metallosilicates containing zirconium, vanadium and germanium were characterized by x-ray diffraction, scanning electronic microscopy, solid state nuclear magnetic resonance of  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{51}\text{V}$ ,  $^{19}\text{F}$  and  $^{13}\text{C}$ , thermogravimetric analysis, Infra red spectroscopy, UV-Vis by diffuse reflectance and Raman scattering. The acid sites of the metallosilicates were measured by chemisorptions of ammonium and pyridine and the process was followed by Infra red spectroscopy. Afterwards the physicochemical characterization the metallosilicates were used as heterogeneous catalysts for the conversion of glycerol into fine chemicals via oxidehydration reactions.

The vanadosilicate prepared in presence of structure directing agent containing the mixture of (3R,4S) 1,1,3,5-tetramethylpiperidine and (3S,4S) 1,1,3,5-tetramethylpiperidine presented the best results regarding the glycerol conversion into fine chemicals. The conversion rate of glycerol was around of 96% and the acrylic acid selectivity rate is around of 89%. Besides acrylic acid chemicals such as acrolein (5,3%), acetaldehyde (6,8%), propanal (3,9%), acetic acid (4,5%), 3-hydroxypropanal (0,3) and propanoic acid (2,8) were obtained in small quantities. The high conversion and selectivity for the formation of acrylic acid could be explained through the Mars-Van-Krevelen mechanism.

Several sol-gel chemistry conditions were tested in the syntheses of zirconsilicates using the derivatives of cis and trans-3,5-dimethylpiperidine, cis-2,6-dimethylpiperidine, (S)-spartenium and Dabco as structure directing agents. The influence of these organic templates in the syntheses of the new zirconsilicates in

1 function of the reaction medium pH, concentration of the organic molecules and  
2 temperature were systematically studied and also their effect in the final structure.  
3 Zirconosilicates were also synthesized in absence of organic molecules whose  
4 crystallographic structures were similar to the natural zirconosilicate petarasite.  
5 Catalytic tests were also performed with the as made zirconosilicates and although their  
6 reactivity and selectivity were as higher and efficient for the formation of acrylic acid as  
7 it was observed for the vanadosilicates. Nevertheless it was observed a high carbon  
8 balance rate around 90% which is a direct implication of the lower formation of coke.

9 New germanosilicates structures were also obtained using the derivatives of cis and  
10 trans-3,5-dimethylpiperidine, cis-2,6-dimethylpiperidine and (S)-spartenium. The  
11 syntheses were performed in the absence and presence of lithium ions, which have an  
12 important role in the final characteristics of the material obtained. The absence of  
13 lithium ions has caused an increase of the amount of germane incorporated in the  
14 framework.

15 Keywords: Zeolites, OPT materials, glycerol, acrylic acid, structure directing agents,  
16 germanosilicates, zirconosilicates, vanadosilicates.

17

18

19

20

21

22

23

24

25

26

## LISTA DE FIGURAS

1		
2		
3	<b>Figura 1</b> (A) Seletividade quanto ao reagente, (B) Seletividade quanto ao produto .....	2
4	<b>Figura 2</b> Micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução ETS-10 .....	3
5	<b>Figura 3</b> Produtos da oxidação do glicerol .....	16
6	<b>Figura 4</b> Produtos da redução do glicerol .....	17
7	<b>Figura 5</b> Reação de desidratação oxidativa do glicerol para a obtenção do ácido acrílico.....	20
8	<b>Figura 6</b> Mecanismo proposto em maiores detalhes para a desidratação e conversão do glicerol	
9	em acroleína .....	23
10	<b>Figura 7</b> Reação de oxidação simplificada para obtenção da molécula de ácido acrílico a partir	
11	da molécula de acroleína .....	24
12	<b>Figura 8</b> Mecanismo proposto para a oxidação da molécula de acroleína e obtenção da molécula	
13	de ácido acrílico .....	25
14	<b>Figura 9</b> Derivados de cis e trans-3,5-dimetilpiperidina sintetizados e empregados como	
15	agentes direcionadores de estrutura na síntese dos materiais de estruturas mistas .....	31
16	<b>Figura 10</b> Estrutura das moléculas orgânicas derivadas de cis-2,6-dimetilpiperidina e	
17	empregadas na síntese dos materiais de estruturas mistas .....	32
18	<b>Figura 11</b> Estrutura do agente direcionador de estrutura orgânico derivado de (S)-Espartênio (N-	
19	metil-espartênio) .....	32
20	<b>Figura 12</b> Estrutura dos direcionadores orgânicos derivados da molécula de Dabco sintetizados e	
21	empregados no processo de química sol-gel para o preparo dos germanosilicatos microporosos.	
22	Metil-Dabco (1-metil-4-aza-1-azonobicyclo[2.2.2]octano) e Etil-Dabco (1-etil-4-aza-1-	
23	azonobicyclo[2.2.2]octano) .....	33
24	<b>Figura 13</b> Espectros de <sup>13</sup> C NMR no estado líquido dos direcionadores de estruturas derivados	
25	da mistura cis e trans-3,5-dimetilpiperidina. ....	43

1	<b>Figura 14</b> Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura em diferentes resoluções	
2	do germanosilicato sintetizado na presença de íons lítios e do SDA 5 (1R,5S)-1,5-dimetil-6-	
3	azoniaspiro[5.5]undecano em temperatura de envelhecimento de 180°C por 7 dias, pH 13 do	
4	gel de síntese e razão SDA/Si = 0,2. ....	44
5	<b>Figura 15</b> Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do germanosilicato	
6	sintetizado na ausência de íons lítio e na presença do SDA (5) (1R,5S)-1,5-dimetil-6-	
7	azoniaspiro[5.5]undecano em temperatura de envelhecimento de 180°C por 7 dias, pH 13 do	
8	gel de síntese e razão SDA/Si = 0,2.....	45
9	<b>Figura 16</b> Espectro de EDX do germanosilicato preparado na ausência de íons lítio. ....	46
10	<b>Figura 17</b> Espectro de EDX do germanosilicato sintetizado na presença de íons lítio.....	47
11	<b>Figura 18</b> Análise termogravimétrica do germanosilicato sintetizado na ausência de íons lítio e	
12	na presença do SDA(1) (2S,4S)-2,4-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano e (2R,4S)-2,4-dimetil-	
13	6-azoniaspiro[5.5]undecano. ....	48
14	<b>Figura 19</b> Análise térmica do germanosilicato sintetizado na presença de íons lítio e do SDA	
15	(1)(2S,4S)-2,4-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano e (2R,4S)-2,4-dimetil-6-	
16	azoniaspiro[5.5]undecano. ....	49
17	<b>Figura 20</b> Difratoograma de raios-X dos germanosilicatos sintetizados com derivados de cis e	
18	trans-3,5-dimetilpiperidina e na ausência de íons lítio.....	51
19	<b>Figura 21</b> Em (a) difratograma de raios-X dos germanosilicatos sintetizados em presença dos	
20	íons lítio e utilizando como agentes direcionadores de estrutura moléculas orgânicas derivadas	
21	de cis e trans-3,5-dimetilpiperidina. Em (b) comparação entre os difratogramas de raios-X do	
22	germanosilicato (a) e do aluminossilicato denominado como LEV.....	54
23	<b>Figura 22</b> Difratoogramas de raios-X dos germanosilicatos sintetizados utilizando agentes	
24	direcionadores de estrutura derivados de cis-2,6-dimetilpiperidina e na presença de íons lítio.....	57
25	<b>Figura 23</b> Difratoogramas de raios-X dos germanosilicatos sintetizados utilizando agentes	
26	direcionadores de estrutura derivados de cis-2,6-dimetilpiperidina e na ausência de íons lítio.....	60
27	<b>Figura 24</b> Difratoograma de raios-X do germanosilicato sintetizado utilizando como agente	
28	direcionador de estrutura N-metil-espartênio na presença de íons lítio. ....	62

1	<b>Figura 25</b> Difratoograma de raios-X do germanosilicato sintetizado utilizando como agente	
2	direcionador de estrutura N-metil-espartênio (SDA 9) e na ausência de íons lítio. ....	64
3	<b>Figura 26</b> Difratoogramas de raios-X dos germanosilicatos sintetizados na presença de íons lítio e	
4	utilizando como agentes direcionadores de estrutura moléculas orgânicas derivadas de Dabco. ....	66
5	<b>Figura 27</b> Espectro de infravermelho do germanosilicato sintetizado com o SDA(1) formado	
6	pela mistura das moléculas (2 <i>S</i> ,4 <i>S</i> )-2,4-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano e (2 <i>R</i> ,4 <i>S</i> )-2,4-	
7	dimetill-6-azoniaspiro[5.5]undecano) em temperatura de 180°C por 7 dias, pH 13 do gel de	
8	síntese, razão SDA/Si = 0,2 e na presença de íons lítio. Em (a) espectro completo, em (b) região	
9	do espectro onde ocorrem as absorções das ligações que fazem parte da rede cristalográfica do	
10	material.....	69
11	<b>Figura 28</b> Espectro de infravermelho dos germanosilicatos sintetizados com o SDA(1) formado	
12	pela mistura das moléculas (2 <i>S</i> ,4 <i>S</i> )-2,4-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano e (2 <i>R</i> ,4 <i>S</i> )-2,4-	
13	dimetill-6-azoniaspiro[5.5]undecano) em temperatura de 180°C por 7 dias, pH 13 do gel de	
14	síntese, razão SDA/Si = 0,2 e na ausência de íons lítio. Em (a) espectro completo, em (b) região	
15	do espectro onde ocorrem as absorções das ligações que fazem parte da rede cristalográfica do	
16	material.....	71
17	<b>Figura 29</b> Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio do germanosilicato sintetizado na	
18	presença de íons lítio e utilizando a mistura de moléculas (2 <i>S</i> ,4 <i>S</i> )-2,4-dimetil-6-	
19	azoniaspiro[5.5]undecano e (2 <i>R</i> ,4 <i>S</i> )-2,4-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano      como agente	
20	direcionador de estrutura. ....	73
21	<b>Figura 30</b> Isoterma adsorção/dessorção de nitrogênio do germanosilicato sintetizado na ausência	
22	de íons lítio e utilizando a mistura de moléculas (2 <i>S</i> ,4 <i>S</i> )-2,4-dimetil-6-	
23	azoniaspiro[5.5]undecano e (2 <i>R</i> ,4 <i>S</i> )-2,4-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano como agente	
24	direcionador de estrutura. ....	73
25	<b>Figura 31</b> Espectro de <sup>29</sup> Si-CPMAS-NMR dos germanosilicatos preparados na ausência e	
26	presença de íons lítio e utilizando o mesmo direcionador de estrutura (SDA1). ....	75
27	<b>Figura 32</b> Espectro de ressonância magnética nuclear no estado sólido do núcleo de <sup>13</sup> C com	
28	giro no ângulo mágico e polarização cruzada ( <sup>13</sup> C-CPMAS-NMR) do germanosilicato	
29	sintetizado na presença de íons lítio e empregando a mistura de moléculas quirais (2 <i>S</i> ,4 <i>S</i> )-2,4-	
30	dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano e (2 <i>R</i> ,4 <i>S</i> )-2,4-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano como	
31	agentes direcionadores de estrutura (SDA1). ....	76

1	<b>Figura 33</b> Nomenclatura e estrutura das gaiolas contendo o íon fluoreto ocluído em seu interior .....	78
2	<b>Figura 34</b> Espectro de $^{19}\text{F}$ -MAS NMR do germanosilicato sintetizado na ausência de íons lítio e	
3	tendo como agente direcionador de estrutura (1R,5S)-1,5-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano,	
4	SDA5.....	79
5	<b>Figura 35</b> Espectro de $^{19}\text{F}$ -MAS NMR do germanosilicato sintetizado na presença de íons lítio e	
6	tendo como agente direcionador de estrutura (1R,5S)-1,5-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano. ....	80
7	<b>Figura 36</b> Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do zirconosilicato	
8	sintetizado na ausência de direcionadores orgânicos de estrutura em diferentes escalas.....	83
9	<b>Figura 37</b> Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do zirconosilicato	
10	preparado na presença do direcionador orgânico de estrutura metil-Dabco em diferentes escalas.....	84
11	<b>Figura 38</b> Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do zirconosilicato	
12	sintetizado na ausência de moléculas orgânicas e em temperatura de envelhecimento de 200°C	
13	por um período de 7 dias. ....	85
14	<b>Figura 39</b> Difratoograma de raios-X dos zirconosilicatos sintetizados em diferentes pHs,	
15	envelhecidos na temperatura de 200°C por 10 dias e na ausência de agentes direcionadores de	
16	estrutura orgânicos (SDAs). ....	86
17	<b>Figura 40</b> Difratoogramas de raios-X dos zirconosilicatos sintetizados na presença dos SDAs 3 e	
18	4 com temperatura de envelhecimento de 200°C por 10 dias. ....	89
19	<b>Figura 41</b> Difratoogramas de raios-X dos zirconosilicatos envelhecidos a 230°C por 10 dias na	
20	ausência de direcionadores orgânicos de estrutura.....	90
21	<b>Figura 42</b> Em (a) difratograma de raios-X dos zirconosilicatos sintetizados na presença dos	
22	SDAs 3 e 4 com temperatura de envelhecimento de 230°C por 10 dias, pH 13,4 para o gel de	
23	síntese e razão SDA/Si = 0,02. Em (b) difratogramas dos zirconosilicatos preparados na	
24	presença e na ausência dos SDAs. ....	93
25	<b>Figura 43</b> Difratoogramas de raios-X dos zirconosilicatos sintetizados na presença dos	
26	direcionadores de estruturas orgânicos derivados de cis e trans-3,5-dimetilpiperidina, com	
27	temperatura de envelhecimento de 230°C por 10 dias. ....	95

1	<b>Figura 44</b> Difratomogramas de raios-X dos zirconosilicatos sintetizados na presença dos SDAs 6 e	
2	7, em temperatura de envelhecimento de 230°C por 10 dias. ....	97
3	<b>Figura 45</b> Em (a) Difrátograma de raios-X do zirconosilicato sintetizados na presença do SDA	
4	5 derivado de cis -2,6-dimetilpiperidina, em temperatura de envelhecimento de 230°C por 10	
5	dias, pH 13 e SDA/Si = 0,02. Em (b) comparação entre os difratogramas de raios-X do	
6	zirconosilicato sintetizado na ausência de agentes direcionadores de estrutura e o zirconosilicato	
7	sintetizado na presença do SDA (5). ....	99
8	<b>Figura 46</b> Em (a) difratograma de raios-X do zirconosilicato sintetizado na presença da mistura	
9	do SDA (4) a 230°C por 10 dias, pH 13,2 e SDA/Si = 0,2. Em (b) comparação entre os	
10	difratogramas de raios-X do zirconosilicato sintetizado na ausência de SDAs com o material	
11	sintetizado na presença do SDA (4). ....	101
12	<b>Figura 47</b> Padrões de difração de raios-X dos zirconosilicatos sintetizados nas mesmas	
13	condições de síntese somente sendo variadas as razões de SDA/Si.....	103
14	<b>Figura 48</b> Em (a) difratograma de raios-X do zirconosilicato sintetizado na presença do	
15	direcionador orgânico de estrutura N-metil-Espartênio (SDA 9), em temperatura de	
16	envelhecimento de 230°C por 10 dias. Em (b) difratogramas para a comparação entre o	
17	zirconosilicato sintetizado na ausência do SDA e temperatura de síntese de 230°C por 10 dias; e	
18	o zirconosilicato sintetizado na presença do SDA (9).....	105
19	<b>Figura 49</b> Em (a) difratograma de raios-X do zirconosilicato sintetizados na presença do	
20	direcionador orgânico de estrutura metil-Dabco, com temperatura de envelhecimento de 230°C	
21	por 10 dias, pH do gel 13,1 e SDA/Si = 0,2. Em (b) difratogramas de raios-X dos	
22	zirconosilicatos sintetizados na presença e na ausência de SDA .....	108
23	<b>Figura 50</b> Em (a) espectro de FT-IR do zirconosilicato sintetizado em temperatura de 230°C por	
24	10 dias, pH 11 do gel de síntese e na ausência de SDAs. Em (b) região do espectro onde as	
25	bandas de absorção são atribuídas as vibrações e estiramentos das ligações presentes na rede	
26	crystalográfica do zirconosilicato. ....	111
27	<b>Figura 51</b> Em (a) espectro de infravermelho do zirconosilicato sintetizado em temperatura de	
28	230°C por 10 dias, pH 13 do gel de síntese, razão SDA/Si = 0,2 e na presença da mistura dos	
29	agentes direcionadores de estrutura orgânicos (3R,4S) 1,1,3,5-tetrametilpiperidina e (3S,4S)	
30	1,1,3,5-tetrametilpiperidina (SDA 4). Em (b) região do espectro onde as bandas de absorção são	



1	atribuídas as vibrações e estiramentos das ligações presentes na rede cristalográfica do	
2	zirconosilicato .....	113
3	<b>Figura 52</b> Espectro de ressonância magnética do estado sólido com giro no ângulo mágico de	
4	<sup>29</sup> Si do zirconosilicato preparado na presença do direcionador orgânico (3R,4S)-1,1,3,5-	
5	tetrametilpiperidina e (3S,4S)-1,1,3,5-tetrametilpiperidina com temperatura de envelhecimento	
6	de 230°C por 10 dias, pH 13,4 para o gel de síntese e razão SDA/Si = 0,2. ....	115
7	<b>Figura 53</b> Espectro de absorção da radiação na região do infravermelho do zirconosilicato antes	
8	e após o processo de troca iônica e calcinação para a formação de sítios ácidos.....	118
9	<b>Figura 54</b> Mecanismo proposto para a obtenção dos produtos da reação do glicerol (acetaldeído,	
10	acroleína, ácido acrílico, 3-hidroxiopropanal e propanal) em presença do zirconosilicato como	
11	catalisador .....	119
12	<b>Figura 55</b> Difratoogramas de raios-X do zirconosilicato antes e após ser utilizado no teste	
13	catalítico para a conversão do glicerol. O zirconosilicato empregado como catalisador foi	
14	sintetizado na ausência de agentes direcionadores de estrutura em temperatura de	
15	envelhecimento de 230°C por 10 dias .....	120
16	<b>Figura 56</b> Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do vanadosilicato	
17	sintetizado utilizando o SDA1 [(2S,4S)-2,4-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano e (2R,4S)-2,4-	
18	dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano]. ....	121
19	<b>Figura 57</b> Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do vanadosilicato	
20	sintetizado com o SDA3 [(3S,5S)-1,1-dietil-3,5-dimetilpiperidina e (3R,5S)-1,1-dietil-3,5-	
21	dimetilpiperidina].....	122
22	<b>Figura 58</b> Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do vanadosilicatos	
23	sintetizado com o SDA4 [(3R,4S) 1,1,3,5-tetrametilpiperidina e (3S,4S) 1,1,3,5-	
24	tetrametilpiperidina].....	122
25	<b>Figura 59</b> Análise termogravimétrica do vanadosilicato sintetizado na presença do SDA(4) em	
26	temperatura de envelhecimento de 200°C por 7 dias, pH 11 do gel de síntese e relação SDA/Si =	
27	0,2.....	123
28	<b>Figura 60</b> Vanadosilicatos sintetizados na presença de agentes direcionadores de estrutura	
29	orgânicos derivados da mistura cis e trans-3,5-dimetilpiperidina. Os números presentes nos	

1	difratogramas (1) a (4) indicam o par de moléculas orgânicas que foram utilizadas no gel de	
2	síntese e as mesmas estruturas estão apresentadas na Figura 9.....	124
3	<b>Figura 61</b> Vanadosilicatos sintetizados na presença de agentes direcionadores de estrutura	
4	orgânicos derivados de cis-2,6-dimetilpiperidina. Os números presentes nos difratogramas (5) a	
5	(8) indicam as moléculas orgânicas que foram utilizadas no gel de síntese e as mesmas	
6	estruturas estão apresentadas na Figura 10.....	126
7	<b>Figura 62</b> Espectro de UV-Vis por reflectância difusa do vanadosilicato AM-6 sintetizado na	
8	ausência de íons fluoreto.....	128
9	<b>Figura 63</b> Espectro de UV-Vis por reflectância difusa do vanadosilicato sintetizado na presença	
10	do SDA4 formado pela mistura (3R,5S)-1,13,5-tetrametilpiperidina e (3S,5S)-1,13,5-	
11	tetrametilpiperidina sob temperatura de envelhecimento de 200°C por 7 dias, pH 11 do gel de	
12	síntese e razão SDA/Si = 0,2.....	129
13	<b>Figura 64</b> Espectro de espalhamento Raman dos vanadosilicatos sintetizados na presença dos	
14	SDAs (4), (3) e (1) utilizados como catalisadores para as reações de conversão de glicerol a	
15	ácido acrílico.....	132
16	<b>Figura 65</b> Espectro de espalhamento Raman do vanadosilicato AM-6 sintetizado na ausência de	
17	íons fluoreto. Espectro extraído da referência <sup>[25]</sup> .....	132
18	<b>Figura 66</b> Espectros de espalhamento Raman dos vanadosilicatos sintetizados em diferentes	
19	condições de química sol-gel variando-se a quantidade de íons fluoreto no meio reacional. A	
20	concentração de íons fluoreto no meio reacional obedeceu a seguinte sequência: AM-6(0) = 0,	
21	AM-6(2)<AM-6(4)<AM-6(6). Extraído da referência <sup>[119]</sup> .....	133
22	<b>Figura 67</b> Espectro de ressonância magnética nuclear com giro no ângulo mágico do núcleo de	
23	<sup>29</sup> Si para os vanadosilicatos sintetizados na presença das misturas dos SDAs (1), (2), (3) e (4)	
24	em temperatura de envelhecimento de 200°C por 7 dias, pH 11 do gel de síntese e razão SDA/Si	
25	= 0,2.....	134
26	<b>Figura 68</b> Espectro de <sup>51</sup> V MAS-NMR dos vanadosilicatos sintetizados na presença da mistura	
27	dos SDAs (1), (3) e (4) em temperatura de 200°C por 7 dias, pH 11 do gel de síntese e razão	
28	SDA/Si = 0,2.....	135

1	<b>Figura 69</b> Espectro de $^{13}\text{C}$ -CPMAS-NMR dos vanadosilicatos preparados com os SDAs	
2	de (1) a (4) como indicado e a atribuição dos sinais dos respectivos carbonos .....	138
3	<b>Figura 70</b> Espectros FT-IR do vanadosilicato sintetizado na presença do SDA3. Em (a) espectro	
4	do vanadosilicato puro(–), após tratamento com amônia (–) e piridina(–). Em (b) região do	
5	espectro onde esperam-se as bandas de absorção das interações atribuídas ao vanadosilicato e as	
6	moléculas sonda. Em (c) subtração do espectro do vanadosilicato após ser submetido ao	
7	processo de tratamento com piridina e do espectro do vanadosilicato sem ter sido submetido ao	
8	processo de tratamento com piridina.....	141
9	<b>Figura 71</b> Espectros de FT-IR do vanadosilicato sintetizado na presença do SDA4. Em (a)	
10	espectro do vanadosilicato pronto para o teste catalítico, após tratamento com amônia e piridina.	
11	Em (b) região do espectro onde espera-se as bandas de absorção das ligações e interações	
12	atribuídas ao vanadosilicato e as moléculas de amônia e pirdina. Em (c) subtração do espectro	
13	do vanadosilicato após ser submetido ao processo de tratamento com piridina e do espectro do	
14	vanadosilicato sem ter sido submetido ao processo de tratamento com piridina .....	143
15	<b>Figura 72</b> Isoterma de adsorção/dessorção de $\text{N}_2$ do vanadosilicato sintetizado na presença do	
16	SDA 1 .....	144
17	<b>Figura 73</b> Isoterma de adsorção/dessorção de $\text{N}_2$ do vanadosilicato sintetizado na presença do	
18	SDA 3.....	145
19	<b>Figura 74</b> Isoterma de adsorção/fisissorção de $\text{N}_2$ do vanadosilicato sintetizado na presença do	
20	SDA 4.....	145
21	<b>Figura 75</b> Difratomogramas de raios-X dos vanadosilicatos após o processo de calcinação para a	
22	eliminação dos agentes direcionadores de estrutura orgânicos .....	147
23	<b>Figura 76</b> Difratomogramas de raios-X dos vanadosilicatos após terem sido submetidos ao processo	
24	de calcinação para a eliminação da amônia e formação dos sítios ácidos.....	148
25	<b>Figura 77</b> Porcentagem de conversão do glicerol e seletividades dos produtos obtidos no teste	
26	catalítico empregando como catalisador o vanadosilicato preparado com SDA (1). Teste	
27	desenvolvido em temperatura de $320^\circ\text{C}$ e atmosfera 100% de $\text{O}_2$ .....	150
28	<b>Figura 78</b> Padrões de difração de raios-X do vanadosilicato sintetizado com o SDA 1 antes e	
29	após o teste catalítico .....	151

1	<b>Figura 79</b> Porcentagem de conversão do glicerol e seletividades dos produtos formados após 6	
2	horas de reação utilizando como catalisador o vanadosilicato preparado com o direcionador de	
3	estrutura orgânico (3). O teste catalítico foi desenvolvido em atmosfera de 100% de O <sub>2</sub> em	
4	temperatura de 320°C .....	153
5	<b>Figura 80</b> Teste catalítico desenvolvido em atmosfera reacional de 20% de O <sub>2</sub> e 80% de N <sub>2</sub> na	
6	temperatura de 320°C utilizando como catalisador o vanadosilicato sintetizado na presença do	
7	SDA (3). Observa-se uma interrupção na conversão do glicerol e na produção de ácido acrílico a	
8	partir da terceira hora .....	154
9	<b>Figura 81</b> Padrões de difração de raios-X do vanadosilicato sintetizado com o SDA (3) antes e	
10	depois do teste catalítico realizado em atmosfera de 100% de O <sub>2</sub> e em temperatura de 320°C .....	155
11	<b>Figura 82</b> Padrões de difração de raios-X do vanadosilicato sintetizado com o SDA (3) antes e	
12	após o teste catalítico realizado em atmosfera de 20% de O <sub>2</sub> e em temperatura de 320°C .....	155
13	<b>Figura 83</b> Porcentagem de conversão do glicerol e seletividade de alguns produtos formados	
14	após 6 horas de reação utilizando o catalisador preparado com o direcionador orgânico (4) .....	158
15	<b>Figura 84</b> Teste catalítico desenvolvido em atmosfera reacional de 20% de O <sub>2</sub> e 80% de N <sub>2</sub> na	
16	temperatura de 320°C utilizando como catalisador o vanadosilicato sintetizado na presença do	
17	SDA (4). Observa-se uma interrupção na conversão do glicerol e na produção de ácido acrílico a	
18	partir da quarta hora .....	159
19	<b>Figura 85</b> Padrões de difração de raios-X do vanadosilicato sintetizado com o SDA 4 antes e	
20	após o teste catalítico desenvolvido em atmosfera reacional de 100% de O <sub>2</sub> .....	160
21	<b>Figura 86</b> Padrões de difração de raios-X do vanadosilicato sintetizado com o SDA 4 antes e	
22	após o teste catalítico desenvolvido em atmosfera reacional de 20% de O <sub>2</sub> .....	160
23		
24		
25		

## LISTA DE TABELAS E ESQUEMAS

1		
2	<b>Tabela 1</b>	Processos industriais utilizados por algumas empresas para a produção de acroleína e
3		ácido acrílico, e seus catalisadores empregados.....27
4	<b>Tabela 2</b>	Produção anual e valores de mercado do glicerol e do ácido acrílico .....28
5	<b>Tabela 3</b>	Valores em porcentagem atômica e dos elementos encontrados no germanosilicato
6		sintetizado na presença do SDA (5) e na ausência dos íons lítio .....46
7	<b>Tabela 4</b>	Valores em porcentagem atômica e em peso dos elementos encontrados no
8		germanosilicato sintetizado na presença do SDA (5) e dos íons lítio.....47
9	<b>Tabela 5</b>	Dados relacionados ao difratograma denominando como (c) na Figura 20 com as
10		distâncias interplanares e suas intensidades relativas do germanosilicato sintetizado na ausência
11		de íons lítio.....52
12	<b>Tabela 6</b>	Dados de difração de raios-X relacionados as distâncias interplanares e suas
13		intensidades relativas do germanosilicato preparado na presença de íons lítio e utilizando a
14		mistura de moléculas orgânicas quirais (7S,9S)-7,9-dimetil-5-azoniaspiro[4.5]decano e (7R,9S)-
15		7,9-dimetil-5-azoniaspiro[4.5]decano, SDA(2).....55
16	<b>Tabela 7</b>	Distâncias interplanares e intensidades relativas do germanosilicato sintetizado na
17		presença de íons lítio e utilizando como agente direcionador de estrutura a molécula orgânica
18		quiral (2R,6S)-1,1-dietil-2,6-dimetilpiperidina (SDA 7) .....58
19	<b>Tabela 8</b>	Distâncias interplanares e intensidades relativas do germanosilicato sintetizado na
20		presença do SDA 7, difratograma de raios-X denominado como (p) na Figura 22 .....61

1	<b>Tabela 9</b> Dados comparativos entre as posições dos picos de difração de Bragg entre os	
2	germanosilicatos sintetizados na presença de metil-Espartênio e os derivados de cis-2,6-	
3	dimetilpiperidina .....	62
4	<b>Tabela 10</b> Distâncias interplanares e intensidades relativas do difratograma de raios-X do	
5	germanosilicato sintetizado na presença de íons lítio e utilizando como agente direcionador de	
6	estrutura o derivado de N-metil-espartênio (Figura 23) .....	63
7	<b>Tabela 11</b> Dados de difração de raios-X como distâncias interplanares e intensidades relativas	
8	do germanosilicato sintetizado na ausência de íons lítio e utilizando como agentes	
9	direcionadores de estrutura a molécula orgânica quiral N-metil-espartênio .....	64
10	<b>Tabela 12</b> Dados comparativos entre as posições dos picos de difração de Bragg entre os	
11	germanosilicatos sintetizados na presença de N-metil-Espartênio e dos derivados de cis e trans-	
12	3,5-dimetilpiperidina; SDAs (1), (2), (3) .....	65
13	<b>Tabela 13</b> Distâncias interplanares e intensidades relativas do germanosilicato sintetizado na	
14	presença de íons lítio e utilizando como agentes direcionadores de estrutura a molécula orgânica	
15	não quiral Etil-Dabco, SDA(11).....	67
16	<b>Tabela 14</b> Distâncias interplanares e intensidades relativas do germanosilicato sintetizado na	
17	presença de íons lítio e utilizando como agente direcionador de estrutura a molécula orgânica	
18	não quiral Metil-Dabco, SDA (10).....	78
19	<b>Tabela 15</b> Germanosilicatos sintetizados em duas condições distintas, na presença ou ausência	
20	de íons lítio, mantendo-se constante a temperatura, pH, razão Si/SDA e tempo de	
21	envelhecimento .....	81
22	<b>Tabela 16</b> Busca de anterioridade de germanosilicatos preparados em 3 diferentes condições de	
23	química sol-gel .....	82

1	<b>Tabela 17</b> Distâncias interplanares e intensidades relativas do zirconosilicato sintetizado	
2	na ausência de SDAs, com tempo de envelhecimento de 10 dias a 200°C e pH do gel de	
3	síntese igual a 13,0. Corresponde ao difratograma de cor vermelha da Figura 39 .....	87
4	<b>Tabela 18</b> Distâncias interplanares e intensidades relativas do zirconosilicato sintetizado	
5	utilizando as moléculas (3S,4S)-1,1-dietil-3,5-dimetilpiperidina e (3R,4S)-1,1-dietil-3,5-	
6	dimetilpiperidina (SDA3) em pH 13,8; a 200°C por 10 dias .....	89
7	<b>Tabela 19</b> Distâncias interplanares e intensidades relativas do zirconosilicato sintetizado na	
8	ausência de agentes direcionadores de estrutura em pH 11,0 e temperatura de envelhecimento de	
9	230° por 10 dias.....	91
10	<b>Tabela 20</b> Distâncias interplanares e intensidades relativas do zirconosilicato sintetizado	
11	empregando a mistura de moléculas (3R,4S)-1,1,3,5-tetrametilpiperidina e (3S,4S)-1,1,3,5-	
12	tetrametilpiperidina como agentes direcionadores de estrutura .....	94
13	<b>Tabela 21</b> Distâncias interplanares e intensidades relativas do zirconosilicato sintetizado	
14	empregando a mistura de moléculas (2S,4S)-2,4-dimetil- 6- azoniaspiro[5.5] undecano e	
15	(2R,4S)-2,4-dimetil- 6- azoniaspiro[5.5] undecano como agentes direcionadores de estrutura,	
16	SDA 1 .....	96
17	<b>Tabela 22</b> Distâncias interplanares e intensidades relativas do zirconosilicato sintetizado	
18	empregando o agente direcionador de estrutura orgânico SDA(8) como indicado na Figura 44 .....	97
19	<b>Tabela 23</b> Distâncias interplanares e intensidades relativas do zirconosilicato sintetizado	
20	empregando o SDA (5) como indicado na Figura 45.....	100
21	<b>Tabela 24</b> Dados de difração de raios-X como distâncias interplanares e intensidades relativas	
22	do zirconosilicato sintetizado empregando o agente direcionador de estrutura orgânico (5) como	
23	indicado na Figura 46.....	102

1	<b>Tabela 25</b> Posições dos picos de $2\theta$ dos zirconosilicatos sintetizados nas mesmas condições	
2	empregando a mesma mistura de agentes direcionadores de estrutura (SDA 4) variando-se	
3	somente a razão SDA/Si.....	103
4	<b>Tabela 26</b> Distâncias interplanares e intensidades relativas do zirconosilicato sintetizado na	
5	presença do SDA9. Referente ao difratograma (a) na Figura 48 .....	106
6	<b>Tabela 27</b> Posições em $2\theta$ dos picos para os zirconosilicatos sintetizados na presença e na	
7	ausência do agente direcionador de estrutura orgânico apresentados na Figura 41 (b) .....	109
8	<b>Tabela 28</b> Distâncias interplanares e intensidades relativas do zirconosilicato sintetizado na	
9	presença do SDA10, referente ao difratograma de raios-X da figura 49 (a).....	109
10	<b>Tabela 29</b> Zirconosilicatos sintetizados em diversas condições de química sol-gel e seus	
11	respectivos difratogramas de raios-X.....	116
12	<b>Tabela 30</b> Valores obtidos para conversão do glicerol e seletividade a ácido acrílico entre	
13	outros produtos, em atmosfera de $O_2$ 20% sob temperatura de $320^\circ C$ após 1 h de reação.....	120
14	<b>Tabela 31</b> Distâncias interplanares e intensidades relativas do vanadosilicato sintetizado na	
15	presença do SDA1, correspondendo ao difratograma de raios-X (4) na Figura 60.....	125
16	<b>Tabela 32</b> Distâncias interplanares e intensidades relativas do vanadosilicato sintetizado na	
17	presença do SDA6. Correspondendo aos difratograma (6) na Figura 61 .....	125
18	<b>Tabela 33</b> Características texturais dos vanadosilicatos sintetizados na presença do SDA1 e	
19	SDA4: área superficial específica (método BET), área superficial interna, área superficial	
20	externa, volume de poros (método t-plot) .....	145
21	<b>Tabela 34</b> Vanadosilicatos sintetizados com os seus respectivos agentes direcionadores de	
22	estrutura e os materiais empregados como catalisadores .....	146



1	<b>Tabela 35</b> Valores obtidos para conversão do glicerol e seletividade a ácido acrílico entre outros	
2	produtos, em duas temperaturas distintas após 1 h de reação .....	149
3	<b>Tabela 36</b> Valores obtidos em porcentagem para conversão do glicerol e seletividade a ácido	
4	acrílico entre outros produtos, na temperatura de 320°C e em duas atmosferas distintas após 1 h	
5	de reação.....	152
6	<b>Tabela 37</b> Porcentagem dos valores obtidos para conversão do glicerol e seletividade a ácido	
7	acrílico entre outros produtos, em duas atmosferas distintas e mesma temperatura após 1 h de	
8	reação .....	156
9	<b>Tabela 38</b> Busca de anterioridade de catalisadores para a transformação de glicerol em ácido	
10	acrílico.....	162
11	<b>Esquema 1</b> Diagrama de Frost para alguns metais de transição entre eles o átomo de vanádio	
12	(75).....	25
13	<b>Esquema 2</b> Diagrama de Frost para alguns metais de transição entre eles o átomo de vanádio	
14	(75).....	142
15		
16		
17		
18		
19		
20		

## LISTA DE EQUAÇÕES

1		
2		
3	<b>Equação 1.</b> Equação química global que descreve essa reação de oxidação do propeno à ácido	
4	acrílico.....	26
5	<b>Equação 2.</b> Equação (2) para a formação da acroleína .....	26
6	<b>Equação 3.</b> Equação (3) para a obtenção do ácido acrílico.....	27
7	<b>Equação 4.</b> Equação para o cálculo da conversão do glicerol.....	38
8	<b>Equação 5.</b> Equação para o cálculo da seletividade dos produtos obtidos nas reações de	
9	conversão do glicerol .....	38
10		
11		
12		
13		
14		
15		
16		
17		
18		
19		

1

## LISTA DE ABREVIATURAS

2

AM-6	Aveiro Manchester – 6 (Vanadosilicato)
<sup>13</sup> C CPMAS-NMR	Ressonância magnética nuclear com giro no ângulo mágico e polarização cruzada do núcleo de carbono
DRX	Difração de Raios-X
ETS-10	Titanosilicato (Engelhardt Titanosilicate 10)
EDX	Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X
FT-IR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
<sup>19</sup> F MAS-NMR	Ressonância magnética nuclear do estado sólido com giro no ângulo mágico do núcleo de flúor
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
<sup>29</sup> Si MAS-NMR	Ressonância magnética nuclear do estado sólido com giro no ângulo mágico do núcleo de silício
<sup>29</sup> Si CPMAS-NMR	Ressonância magnética nuclear do estado sólido com giro no ângulo mágico e polarização cruzada do núcleo de silício
SDA	Agente Direcionador de Estrutura
TGA	Análise termogravimétrica
<sup>51</sup> V MAS-NMR	Ressonância magnética nuclear do estado sólido com giro no ângulo mágico do núcleo de vanádio

## SUMÁRIO

1		
2	<b>RESUMO .....</b>	<b>I</b>
3	<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>V</b>
4	<b>LISTA DE TABELAS E ESQUEMAS.....</b>	<b>XIV</b>
5	<b>LISTA DE EQUAÇÕES .....</b>	<b>XIX</b>
6	<b>LISTA DE ABREVIATURAS.....</b>	<b>XX</b>
7	<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
8	<b>1.2 VANADOSILICATOS .....</b>	<b>5</b>
9	1.2.1 Vanadosilicatos: síntese e catalise .....	6
10	<b>1.3 GERMANOSILICATOS.....</b>	<b>8</b>
11	1.3.1 Germanosilicato estado da arte síntese .....	9
12	<b>1.4 ZIRCONOSILICATOS .....</b>	<b>10</b>
13	1.4.1 Zirconosilicatos estado da arte síntese e catalise .....	12
14	<b>2 GLICEROL.....</b>	<b>13</b>
15	2.1 Integrando a produção de energia e compostos de maior valor agregado .....	14
16	2.2 Glicerol e seu emprego.....	15
17	2.3 Oxidação do glicerol .....	15
18	2.4 Redução do glicerol .....	16

1	2.5 Desidratação oxidativa do glicerol a ácido acrílico.....	17
2	2.6 Transformação do glicerol.....	18
3	2.7 Mecanismo de transformação do glicerol em ácido acrílico.....	20
4	2.8 Desidratação do glicerol para a obtenção de acroleína .....	20
5	5.9 Mecanismo de oxidação do glicerol .....	23
6	<b>3 ÁCIDO ACRÍLICO.....</b>	<b>26</b>
7	<b>4 JUSTIFICATIVA PARA O DESENVOLVIMENTO DESTE TRABALHO .....</b>	<b>27</b>
8	<b>5 OBJETIVOS.....</b>	<b>28</b>
9	5.1 Objetivos específicos .....	29
10	<b>6 PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>30</b>
11	<b>6.1 Síntese dos agentes direcionadores de estrutura SDAs .....</b>	<b>30</b>
12	6.1.1 Derivados de cis e trans-3,5-dimetilpiperdiina.....	30
13	6.1.2 Derivados de cis-2,6-dimetilpiperdiina.....	31
14	6.1.3 Derivados de (S)-Espartênio .....	32
15	6.1.4 Derivados de Dabco.....	33
16	<b>6.2 Síntese dos germanosilicatos .....</b>	<b>33</b>
17	6.2.1 Síntese dos germanosilicatos na ausência de ions lítio.....	33
18	6.2.2 Síntese dos germanosilicatos na presença de ions lítio .....	34
19	<b>6.3 Síntese dos zirconosilicatos.....</b>	<b>34</b>

1	6.3.1 Síntese dos zirconosilicatos na ausência de moléculas orgânicas.....	34
2	6.3.2 Síntese dos zirconosilicatos na presença de moléculas orgânicas (SDAs).....	35
3	<b>6.4 Síntese dos vanadosilicatos .....</b>	<b>35</b>
4	<b>6.5 Calcinações e trocas iônicas .....</b>	<b>36</b>
5	6.5.1 Calcinação dos vanadosilicatos para eliminação dos direcionadores orgânicos de	
6	estrutura e preparo para troca iônica.....	36
7	6.5.2 Troca iônica com os vanadosilicatos preparados com derivados de cis e trans-3,5-	
8	dimetilpiperidina .....	36
9	6.5.3 Calcinação dos vanadosilicatos para eliminação da amônia e formação dos sítios	
10	ácidos para utilização como catalisadores.....	37
11	6.5.4 Calcinação dos zirconosilicatos para eliminação da amônia e formação dos sítios	
12	ácidos para utilização como catalisadores.....	37
13	<b>6.6 Testes Catalíticos para conversão do Glicerol a Ácido Acrílico .....</b>	<b>37</b>
14	<b>6.7 Procedimentos e condições experimentais para as caracterizações físico-químicas .....</b>	<b>39</b>
15	<b>7 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>42</b>
16	7.1 Agentes Direcionadores de Estrutura.....	42
17	7.1.1 Espectros de <sup>13</sup> C NMR no estado líquido.....	42
18	<b>7.2 Germanosilicatos.....</b>	<b>44</b>
19	7.2.1 Microscopia eletrônica de varredura dos germanosilicatos.....	44
20	7.2.2 Espectroscopia dispersiva de raios-X.....	46

1	7.2.3 Análises termogravimétricas.....	47
2	7.2.4 Difração de raios-X.....	49
3	7.2.4.1 DRX dos germanosilicatos sintetizados com derivados cis e trans-3,5-	
4	dimetilpiperidina.....	49
5	7.2.4.2 DRX dos germanosilicatos sintetizados com derivados de cis-2,6-dimetilpiperidina.....	55
6	7.2.4.3 DRX dos germanosilicatos sintetizados com N-metil-Espartênio.....	61
7	7.2.4.4 DRX dos germanosilicatos sintetizados com derivados de Dabco.....	65
8	7.2.5 Espectroscopia no infravermelho.....	67
9	7.2.6 Análise de Fisissorção de nitrogênio.....	72
10	7.2.7 Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido.....	74
11	7.2.7.1 Espectros de <sup>19</sup> Si CPMAS-NMR.....	74
12	7.2.7.2 Espectros de <sup>13</sup> C CPMAS-NMR.....	75
13	7.2.7.3 Espectros de <sup>19</sup> F MAS-NMR.....	77
14	7.2.8 Considerações a respeito dos germanosilicatos sintetizados e caracterizados.....	80
15	<b>7.3 Zirconosilicatos.....</b>	<b>82</b>
16	7.3.1 Microscopia eletrônica de varredura.....	82
17	7.3.2 Difração de raios-X.....	85
18	7.3.2.1 DRX dos zirconosilicatos sintetizados em temperatura de 200 <sup>0</sup> C.....	85
19	7.3.2.2 DRX dos zirconosilicatos sintetizados em temperatura de 230 <sup>0</sup> C.....	90

1	7.3.2.3 DRX dos zirconosilicatos sintetizados em temperatura de 230 <sup>o</sup> C e SDA/Si=0.2.....	100
2	7.3.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho dos zirconosilicatos .....	110
3	7.3.4 Ressonância magnética nuclear do estado sólido de <sup>29</sup> Si dos zirconosilicatos .....	114
4	7.3.5 Considerações a respeito dos zirconosilicatos sintetizados e caracterizados .....	115
5	7.3.6 Teste catalítico do zirconosilicato.....	117
6	<b>7.4 Vanadosilicatos.....</b>	<b>120</b>
7	7.4.1 Microscopia eletrônica de varredura dos vanadosilicatos .....	121
8	7.4.2 Análise termogravimétrica dos vanadosilicatos .....	123
9	7.4.3 Difração de raios-X dos vanadosilicatos .....	123
10	7.4.4 Espectroscopia de UV-Vis por reflectância difusa dos vanadosilicatos .....	127
11	7.4.5 Espectroscopia de Espalhamento Raman dos vanadosilicatos.....	129
12	7.4.6 Ressonância magnética nuclear do estado sólido .....	133
13	7.4.6.1 Espectros de <sup>29</sup> Si MAS-NMR dos vanadosilicatos.....	133
14	7.4.6.2 Espectros de <sup>51</sup> V MAS-NMR dos vanadosilicatos .....	134
15	7.4.6.3 Espectros de <sup>13</sup> C CPMAS-NMR dos vanadosilicatos .....	136
16	7.4.7 Análises de acidez dos vanadosilicatos.....	139
17	7.4.8 Análises de fisissorção de nitrogênio dos vanadosilicatos .....	144
18	7.4.9 Considerações sobre as sínteses e caracterizações dos vanadosilicatos .....	145
19	7.4.10 Teste catalítico dos vanadosilicatos.....	147



1	7.4.10.1 Teste catalítico do vanadosilicato preparado com o SDA 1 .....	148
2	7.4.10.2 Teste catalítico do vanadosilicato preparado com o SDA 3 .....	151
3	7.4.10.3 Teste catalítico do vanadosilicato preparado com o SDA 4 .....	156
4	<b>8 CONCLUSÕES</b> .....	162
5	<b>9 PERSPECTIVAS</b> .....	163
6	<b>10 REFERÊNCIAS</b> .....	163
7		

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 Zeólitas e materiais de estruturas mistas.

Zeólitas constituem uma classe de aluminossilicatos que são caracterizadas por suas estruturas abertas. Elas são cristalinas, microporosas e geralmente contêm cátions alcalinos e alcalinos terrosos em sua composição e sua fórmula molecular típica pode ser escrita como<sup>1[1]</sup>:



Onde,

M = cátion de compensação, que pode ser metal alcalino ou alcalino terroso.

n = número de valência do cátion de compensação.

x = número de alumínio por fórmula unitária.

y = número de silício por fórmula unitária.

z = número de moléculas de água no sistema de cavidades.

A estrutura cristalográfica de uma zeólita consiste de uma rede tridimensional de tetraedros do tipo  $[SiO_4]$  e  $[AlO_4]^{-1}$  ligados por oxigênios comuns, formando cavidades e canais de dimensões moleculares. Quando a estrutura da zeólita é composta apenas por puro silicato  $[SiO_4]$  a carga total da rede cristalina é neutra, no entanto quando a estrutura é composta por tetraedros mistos de alumínio a carga da rede cristalina é negativa devido a presença dos tetraedros de  $[AlO_4]^{-1}$ , e essa carga negativa é compensada por cátions de metais alcalinos e alcalinos terrosos, mono e/ou bivalentes, dentro das cavidades<sup>2</sup>. As zeólitas possuem propriedades químicas e físicas, que as tornam extremamente úteis e funcionais como catalisadores heterogêneos. Entre essas propriedades destacam-se a alta estabilidade térmica de sua estrutura a base de alumínio e silício, sua grande área superficial interna tipicamente em torno de  $300-700 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , e a presença de uma alta concentração de sítios ativos catalíticos ácidos ou básicos que são facilmente modulados pelo processo de troca iônica. Essas propriedades fazem das zeólitas excelentes catalisadores para serem usados em processos catalíticos industriais que ocorrem em condições de alta temperatura e pressão. As reações que ocorrem no interior dos poros das zeólitas podem ser classificadas como reações catalíticas correlacionadas à seletividade da forma do reagente, do produto e do estado de transição (Figura 1).

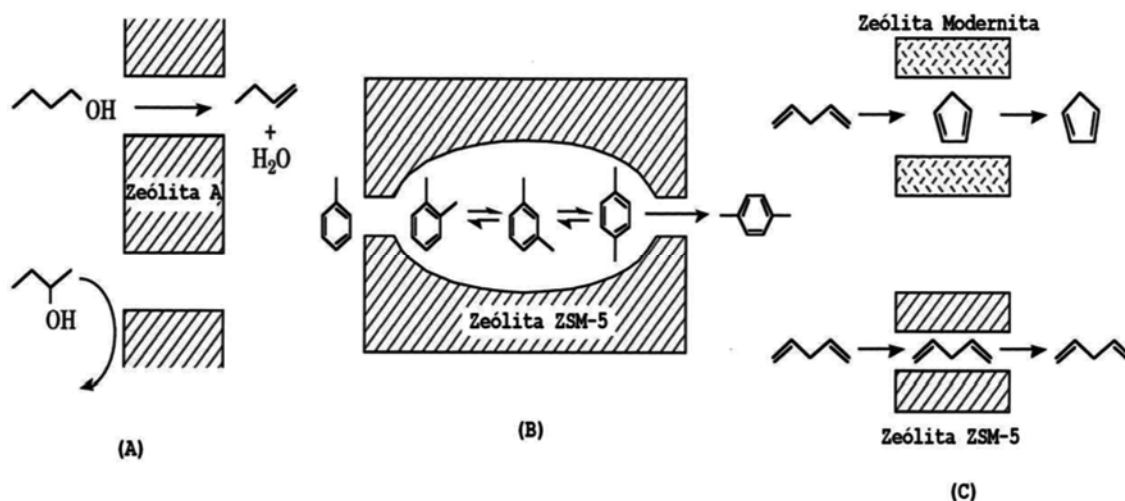


Figura 1 – (A) Seletividade quanto ao reagente (discriminação entre o tamanho das moléculas dos reagentes); (B) Seletividade quanto ao produto (discriminação entre os produtos formados dentro dos poros); (C) Seletividade quanto ao estado de transição (a forma do estado de transição é grande demais para se formar dentro dos poros)<sup>2</sup> (2).

Desta forma a substituição dos átomos de Si ou Al da rede cristalográfica desses materiais por átomos como Ti, V, Zr, Ge, Mo favorece a obtenção de zeólitas com diferentes características físico-químicas e possivelmente com novas topologias de poros, canais e cavidades.

Logo zeólitas contendo em suas redes cristalográficas átomos de silício com geometria tetraédrica e átomos de metais de transição com geometria octaédrica ou pentaédrica são definidos como materiais microporosos de estruturas mistas ou “OPT materials”, ou seja, as unidades monoméricas de formação destes polímeros inorgânicos são os tetraedros de silício ( $\text{SiO}_4$ ) e os octaedros ( $\text{MO}_6$ ) ou pentaédros ( $\text{MO}_5$ ) de metais de transição. Os primeiros trabalhos relacionados à síntese e caracterização dos materiais microporosos de estruturas mistas (OPT) datam do final da década de 80 início da década de 90. O principal trabalho de síntese e caracterização da classe destes materiais iniciou-se pelo titanossilicato ETS-10 e ETS-4. Dentre os materiais já conhecidos e largamente estudados na literatura podemos destacar o titanossilicato denominado como ETS-10. O primeiro material microporoso de estrutura mista, o titanossilicato ETS-10, foi preparado sinteticamente por Kuznick. No processo de síntese foram usados como fonte de titânio o  $\text{TiCl}_3$ , silicato de sódio como fonte de silício, os hidróxidos de sódio e potássio como agentes mineralizantes e como fonte dos cátions

alcalinos cloretos de sódio e potássio. O pH do gel de síntese foi de 12,2 e o mesmo foi mantido a 125°C por 7 dias em condição hidrotérmica estática<sup>3</sup>.

Após as caracterizações deste material o grande diferencial observado foi a presença de titânio em geometria octaédrica e número de coordenação 6 enquanto que a geometria comumente observada do átomo de titânio era tetraédrica com número de coordenação 4<sup>4</sup>.

O titanossilicato ETS-10 apresenta 4 diferentes estruturas que são responsáveis pela formação da topologia dos poros e canais do material. Estas estruturas são formadas por anéis de 3, 5, 7 e 12 membros, sendo que, cada membro pode ser um octaedro de titânio ou um tetraedro de silício (Figura 2(b)). A abertura de poros formada por 12 anéis dá acesso a um sistema de canais tridimensionais<sup>5</sup>.

Basicamente, a zeólita ETS-10 é formada pelo compartilhamento de tetraedros de [SiO<sub>4</sub>] e por octaedros de [TiO<sub>6</sub>]. Sendo assim, para cada titânio da estrutura a carga resultante é de -2 e essa carga é compensada pelos cátions Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup>. A representação da estrutura de poros da ETS-10 é dada na figura 2(a).

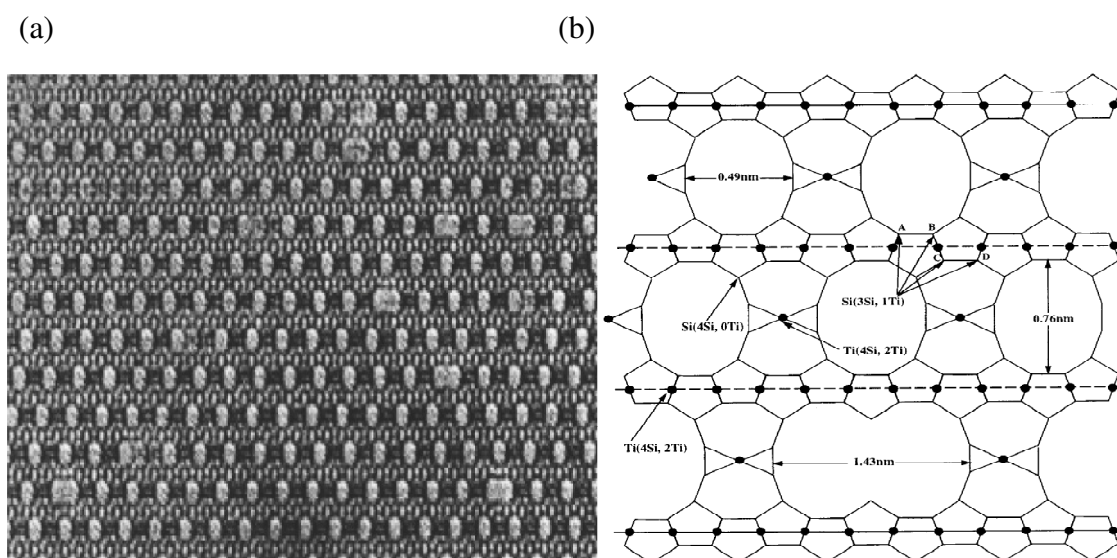


Figura 2 – Em (a) micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução da estrutura de poros do titanossilicato ETS-10. Em (b) detalhe da estrutura dos poros e canais do titanossilicato ETS-10 (b)<sup>6</sup>.

As sínteses dos materiais de estrutura mistas são geralmente realizadas em reatores, comumente chamados de autoclaves, em condições hidrotérmicas com temperaturas variando de 150 a 230°C e com tempo de envelhecimento variando de

algumas horas a 40 dias. O pH do gel de síntese na grande maioria dos casos é alto variando de 10 a 13. Em algumas ocasiões para a obtenção de uma fase pré-determinada são utilizadas sementes, uma pequena quantidade de um determinado material microporoso cristalino, no gel de síntese para iniciar e direcionar a cristalização do material desejado. As sínteses destes materiais são cineticamente controladas, apresentando fases metaestáveis sendo formadas com o tempo, ou seja, o tempo de envelhecimento, a temperatura de envelhecimento e a pressão autogerada são variáveis importantes a serem observadas para a obtenção do material desejado.

Os grupos de pesquisa que atuam nesta área tem se inspirado e se motivado pelos materiais que são encontrados na natureza. Como exemplo considera-se o mineral titanossilicato Zorita, descoberto em 1973 na Tundra de Lovozero, Rússia<sup>7</sup>. A descoberta e a elucidação estrutural do mineral Zorita se tornaram importantes, pois foi o primeiro exemplo da síntese de um titanossilicato microporoso realizado em laboratório<sup>3</sup>.

A busca e a pesquisa por novos materiais microporosos de estrutura mista contendo diferentes metais de transição como o zircônio, por exemplo, foi iniciada em 1999 com a síntese em laboratório do mineral natural gaidonnayte<sup>8</sup>. Atualmente muitos outros materiais microporosos de estruturas mistas contendo outros metais de transição como nióbio, vanádio, zircônio, estanho, tungstênio, molibdênio entre outros vem sendo preparados em laboratório mimetizando alguns minerais presentes na natureza e em outros casos esses materiais microporosos de estrutura mistas foram obtidos de forma sintética como é o caso do niobossilicato denominado AM-11<sup>9</sup>. Estes materiais possuem algumas características físico-químicas interessantes como a capacidade de troca iônica e alta estabilidade térmica que os tornam materiais bastante versáteis e que desta forma permitem que os mesmos sejam empregados em alguns processos químicos como catalisadores, separadores e trocadores de íons.

Dentre as aplicações catalíticas dos materiais de estrutura mista podemos citar a desidratação de alcoóis para a obtenção de propeno e isobuteno realizada na presença do niobossilicato AM-11 empregado como catalisador. As taxas de conversão dos alcoóis alcançaram os 99% em todos os casos. Para o teste catalítico onde se empregou o isopropanol como reagente de partida obteve-se uma seletividade a propeno da ordem de 86%, já para o teste catalítico onde se empregou o terc-butanol como reagente de partida a taxa de seletividade chegou a 99% para a obtenção de isobuteno<sup>9</sup>.

Materiais microporosos de estrutura mista contendo átomos de zircônio na rede cristalográfica foram empregados como catalisadores para a conversão de isômeros, em

específico a conversão de para-toluidina e orto-toluidina em meta-toluidina<sup>10</sup>. Sendo este processo muito interessante e utilizado na indústria química para a produção de corantes.

Materiais microporosos contendo vanádio na sua estrutura cristalográfica vem sendo utilizados como catalisadores em reações de oxidação<sup>11; 12; 13; 14</sup>. Como exemplo, podemos citar a utilização dos vanadosilicatos denominados como VS-1 e VS-2 possuindo em suas redes cristalográficas átomos de vanádio em geometria pentaédrica. Esses materiais foram empregados para a desulfurização oxidativa de óleos leves<sup>11</sup>.

## 1.2 VANADOSILICATOS

Os materiais microporosos cristalinos contendo metais de transição na sua rede cristalográfica em geometria octaédrica têm atraído o interesse dos grupos de pesquisa estimulados pelas propriedades catalíticas destes materiais. Por exemplo, o titanossilicato TS-1 vem sendo usado como catalisador para reações de epoxidação assim como para a conversão de dimetil éter, metanol ou outros alcoóis de baixa massa molecular em hidrocarbonetos<sup>6; 15[15,6]</sup>. Em contraste aos materiais microporosos que contem átomos de titânio e zircônio em geometria octaédrica, os materiais análogos contendo átomos de vanádio em geometria octaédrica são relativamente raros.

Desta forma os materiais microporosos cristalinos contendo átomos de vanádio em sua rede cristalográfica em geometria octaédrica apresentam um número relativamente baixo de trabalhos reportados na literatura<sup>16; 17; 18; 19; 20; 21</sup>. Pode-se citar dentre os materiais microporosos contendo vanádio octaedricamente coordenado na rede cristalográfica e sinteticamente preparados o vanadosilicato AM-6<sup>18</sup> que apresenta estrutura isomorfa ao titanossilicato ETS-10. Outros vanadosilicatos que possuem características estruturais semelhantes são o vanadosilicatos VSH-n<sup>19</sup>, cavansita<sup>16</sup> e pentagonita<sup>17</sup>.

Os vanadosilicatos apresentam características físico-químicas interessantes como boas estabilidade térmica e hidrotérmica, além disso, o átomo de vanádio apresenta 4 possíveis números de oxidação e de fácil acessibilidade, desta forma os vanadosilicatos podem ser utilizados como catalisadores heterogêneos efetivos em reações de oxi-redução e assim apresentando grande potencial para serem utilizados em processos químicos industriais. Entre as aplicações industriais dos vanadosilicatos podemos destacar a utilização para a reação de oxidação do dióxido de enxofre para a formação do trióxido de enxofre (anidrido sulfuroso)<sup>22</sup>.

### 1.2.1 Vanadosilicatos: síntese e catálise

O primeiro material microporoso com estrutura de poros relativamente grandes e contendo vanádio octaedricamente coordenado a rede cristalográfica foi sintetizado e caracterizado pelo grupo do Prof. Rocha e denominado como AM-6<sup>18</sup>. Este material possui estrutura cristalográfica isomorfa ao titanossilicato ETS-10, onde os átomos de titânio foram substituídos por átomos de vanádio possibilitado pela nova rota sintética implementada. Nesta rota sintética foram empregados: solução de silicato de sódio como fonte de silício, hidróxido de sódio como agente mineralizante, cloretos de potássio e sódio como fontes de metais alcalinos, e sulfato de vanadila como fonte de vanádio. Ainda no processo de química sol-gel foram adicionadas sementes do titanossilicato ETS-10 para iniciar e direcionar a cristalização do vanadosilicato AM-6. O gel de síntese foi envelhecido a 230°C por 3 dias. Recentemente novas rotas sintéticas para a obtenção do vanadosilicato AM-6 foram propostas, tendo como principal diferencial a síntese deste material na ausência de sementes do titanossilicato ETS-10. No primeiro exemplo as sementes do titanossilicato ETS-10 foram substituídas pelo agente direcionador de estrutura orgânico hidróxido de tetrametilamônio ou brometo de tetrametilamônio<sup>23</sup>. Outra rota sintética proposta para a síntese do vanadosilicato AM-6 foi o emprego de moléculas orgânicas quirais para agirem como agentes direcionadoras de estrutura, as moléculas orgânicas utilizadas foram derivadas de decahidroquinolina, cis-2,6-dimetilpiperidina, cis e trans-3,5-dimetilpiperidina e (S)-Espartênio<sup>24</sup>.

A partir da síntese e caracterização do vanadosilicato denominado AM-6 outros grupos de pesquisa propuseram e obtiveram novos sólidos microporosos como os vanadosilicatos AM-13 e AM-14<sup>25 [25]</sup> e novos métodos de sínteses foram propostos para a obtenção de vanadosilicatos<sup>26</sup>. Estes materiais microporosos cristalinos que possuem metais de transição em suas redes cristalográficas, neste caso vanádio, apresentam sistemas de canais e cavidades com dimensões da ordem de nanômetros podendo ser utilizados em um amplo intervalo de importantes aplicações, como em separações moleculares, como trocadores de íons e na área que se acredita ter maior interesse e aplicabilidade à catálise heterogênea<sup>19; 27 [27,19]</sup>.

Os materiais microporosos contendo vanádio na rede cristalográfica octaedricamente coordenados vem sendo aplicados em diversos processos catalíticos geralmente envolvendo reações de oxidação podendo se tratar de reações de oxidação

para a purificação de óleos leves<sup>11</sup>, em reações de oxidação do glicerol para produção de ácido acrílico<sup>27</sup> em reações de desidratação de alcoóis<sup>28</sup> e até mesmo serem usados como suportes enzimáticos para reações de alcólise/transesterificação<sup>29</sup>.

Dentre os trabalhos mais recentes relacionados a síntese de vanadosilicatos destaca-se a patente norte americana US 0048907 A1, onde são reportados uma série de novas rotas sintéticas para a obtenção de diferentes e novos vanadosilicatos. No trabalho citado uma nova rota sintética proposta consiste na síntese do vanadosilicato denominado SVS-1 sendo empregado como reagentes: silicato de sódio, pentóxido de vanádio, ácido oxálico, hidróxido de sódio, fluoreto de potássio, etanol e água. Mais especificamente a síntese foi dividida em duas soluções uma contendo solução silicato de sódio, água, hidróxido de sódio. A segunda solução contendo água, ácido oxálico, pentóxido de vanádio, etanol e fluoreto de potássio. Em seguida ambas as soluções foram misturadas e o gel de síntese envelhecido a 220°C por 36 horas<sup>26</sup>. A literatura da área reporta alguns trabalhos onde obtiveram-se novos materiais microporosos cristalinos contendo em sua rede cristalográfica átomos de vanádio e isomorfo a alguns aluminossilicatos conhecidos como a zeólita ZSM-5<sup>30</sup>, no processo de síntese mencionado foram empregados o tetraetilortossilicato como fonte de silício, o sulfato de vanadila tetra hidratado como fonte de vanádio, e como agente direcionador de estrutura o hidróxido de tetrabutilamônio empregando etanol e água como solventes.

Atualmente a literatura reporta um número reduzido de trabalhos relacionados a sínteses de vanadosilicatos microporosos que tenham empregado no gel de síntese agentes direcionadores de estrutura moléculas orgânicas quirais. Na grande parte dos trabalhos estes materiais são sintetizados por rotas que utilizam sais quaternários de amônio como agentes direcionadores de estrutura ou mesmo em alguns casos organocátions não quirais.

Neste trabalho propõe-se a busca pela síntese de novos vanadosilicatos microporosos cristalinos e para tal o emprego de moléculas orgânicas quirais nos géis de síntese foram utilizadas como agentes direcionadores de estrutura. Os materiais foram submetidos às caracterizações físico-químicas e subsequentemente utilizados como catalisadores para a reação de conversão do glicerol em produtos de química fina, destacando-se a obtenção de ácido acrílico.



### 1.3 GERMANOSILICATOS

A preparação e caracterização de novos germanosilicatos microporosos com estruturas cristalinas bem definidas iniciaram-se a partir dos anos 2000<sup>31</sup>. A preparação e caracterização de novos germanosilicatos para aplicações industriais se tornaram uma interessante rota, pois estes materiais exibiram alta estabilidade térmica, alta atividade catalítica e seletividade quando empregados para o refino do petróleo<sup>31</sup>. Novos materiais microporosos a base de germanosilicatos têm sido possível sintetiza-lós pelo processo de química sol-gel tanto em meio reacional contendo íons fluoreto (F<sup>-</sup>) como em meio reacional alcalino (OH<sup>-</sup>). Outro fator preponderante para a obtenção destes novos materiais microporosos a base de germanosilicatos é o emprego de agentes direcionadores de estruturas, ou seja, moléculas orgânicas que contêm átomos de nitrogênio positivamente carregados em suas estruturas (organocátions quartenários)<sup>31</sup>. Materiais microporosos a base de germanosilicatos, por conterem átomo de germânio em suas estruturas cristalográficas atraem grande interesse, pois o germânio possui praticamente o mesmo raio de Van der Waals do silício (Ge 211 pm, Si 210 pm), além do fato de poderem ser incorporados na rede cristalográfica com número de coordenação que pode em princípio variar de 4 a 6.

Atualmente alguns germanosilicatos microporosos tem sido empregados em diferentes processos industriais como descrito na patente americana US 6797254 B2. Estes materiais foram utilizados em processos de transformação e separação de compostos orgânicos na indústria petroquímica. Entre os processos onde estes materiais são utilizados podem ser citados a hidroisomerização de olefinas, alquilação de parafinas, alquilação de compostos aromáticos utilizando olefinas ou alcoóis e a alquilação do benzeno com propileno<sup>32</sup>. Além disso, estes materiais também podem ser aplicados na indústria petroquímica para o craqueamento do petróleo sendo mais especificamente utilizado no processo de alquilação dos compostos aromáticos presentes nas frações do petróleo<sup>33</sup>.

Desta forma, o átomo de germânio pode ser inserido em diferentes condições de química sol-gel existindo assim a possibilidade de sintetizar germanosilicatos com novas topologias de canais e poros, especialmente utilizando agentes direcionadores de estrutura moléculas orgânicas quirais.

Atualmente sabe-se que a junção desses dois componentes nos géis de sínteses, ou seja, o agente mineralizante  $F^-$  e o agente direcionador de estrutura orgânico propiciam a formação de novos germanosilicatos como foi reportado por Corma e colaboradores com a “família” das ITQs<sup>34; 35</sup>. Neste trabalho proposto é reportada a síntese de novos germanosilicatos microporosos empregando-se nos géis de sínteses, moléculas orgânicas quirais derivadas da cis e trans-3,5-dimetilpiperidina, cis-2,6-dimetilpiperidina e (S)-Espartênio além de derivados não quirais da molécula de Dabco em meio básico ( $OH^-$ ) e ao mesmo tempo contendo íons fluoreto ( $F^-$ ), e ainda para alguns casos a presença de íons lítio ( $Li^+$ ). As rotas sintéticas aqui apresentadas são diferentes do que são encontrados na literatura onde na grande parte dos trabalhos publicados<sup>31; 32; 33; 34; 35</sup> estes materiais são sintetizados somente em meio básico ou em meio contendo íons fluoreto ( $F^-$ ) e em alguns casos sendo facultada a presença de moléculas orgânicas.

### 1.3.1 Germanosilicatos: síntese

Atualmente a literatura científica reporta diversos trabalhos relacionados à síntese e caracterização de novos germanosilicatos<sup>36; 37; 38; 39</sup>. Na grande maioria dos casos estes materiais são sintetizados na presença de agentes direcionadores de estrutura, (SDA). Como exemplo da utilização de direcionadores orgânicos (SDA) pode-se citar a síntese e caracterização do germanosilicato designado como ITQ-21. Na síntese deste germanosilicato microporoso foram empregadas uma fonte de silício, tetraetilortossilicato, uma fonte de germânio, óxido de germânio, e uma molécula orgânica N-metil-espartênio, sendo utilizado como agente mineralizante o ácido fluorídrico. O material designado Al-ITQ-21 também foi sintetizado nas mesmas condições, porém foi utilizada uma fonte de alumínio, isopropóxido de alumínio, para a obtenção do novo material<sup>31</sup>.

O germanosilicato microporoso denominado ITQ-15 foi sintetizado a partir de uma solução alcalina de hidróxido de sódio (NaOH 0,6 ppm) contendo no gel reacional a molécula orgânica 1,3,3 – trimetiltriciclo – 6 – azono [3.2.1.4] dodecano além de uma fonte de germânio (óxido de germânio) e uma fonte de silício (tetraetilortossilicato)<sup>32</sup>.

Na patente americana US Patent 8,361,427 B2 a síntese de um novo germanosilicato denominado IZM-3 é proposta tendo como direcionador orgânico a molécula não quiral hidróxido de 1,5-bis(metilpiperidina)pentano. Nesta patente o

processo de síntese sol-gel do germanosilicato é realizado em meio ácido na presença do íon fluoreto<sup>38</sup>.

A síntese do germanosilicato SSZ-75 ocorre em meio alcalino na presença de íons fluoreto tendo como precursor o fluoreto de amônio e utilizando como agente direcionador de estrutura o di-cátion orgânico hidróxido de tetrametileno-1,4-bis-(N-metilpirrolidina) sendo esta uma molécula não quiral<sup>40</sup>. A patente americana US Patent 6723300 descreve a síntese do germanosilicato IMM-3 em presença de ácido fluorídrico e ácido bórico. Porém o pH de gel final de 9,5 foi ajustado com íons hidroxila OH<sup>-</sup> adicionados e fornecidos pelo dihidróxido de hexametônio, tendo esta molécula o papel de direcionador de estrutura como também agente mineralizante<sup>41</sup>.

Logo neste trabalho proposto a inovação tecnológica a ser apresentada esta relacionada à nova rota sintética para a obtenção de novos germanosilicatos na qual são empregados cátions de moléculas orgânicas quirais ou a mistura racêmica em presença ou ausência de íons lítio.

## 1.4 ZIRCONOSILICATOS

Os zirconosilicatos são materiais microporosos cristalinos constituídos por tetraedros de silício e octaedros de zircônio com ambas as estruturas compartilhando átomos de oxigênio e assim perfazendo a estrutura cristalográfica do material. Estes materiais possuem grande ocorrência na natureza sendo conhecidas mais de 20 estruturas diferentes. Entre essas estruturas uma pequena parte foi preparada de forma sintética<sup>42</sup>.

Os primeiros zirconosilicatos sintéticos foram preparados no final da década de 40 resultando em materiais análogos aos minerais naturais catapleiite ( $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )<sup>43</sup> e elpidite ( $\text{Na}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{15} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )<sup>44</sup>. Mais tarde, alguns interessantes aspectos sobre a química dos zirconosilicatos foram destacados por diversos pesquisadores<sup>45; 46; 47</sup>, que relataram a síntese, caracterização e propriedades de alguns zirconosilicatos sendo alguns análogos aos minerais gaidonnayite ( $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), petarasita [ $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{Cl},\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ] e AV-3 similar ao mineral petarasita.

Dentre as características reportadas cabe ser ressaltada a grande capacidade de troca iônica que os zirconosilicatos apresentam, relacionada à carga -2 do átomo de zircônio presente na rede cristalográfica do material. Os estudos mencionados na

literatura indicam que o átomo de zircônio se encontra com o número de oxidação +4 quando ligado a rede cristalográfica do material estando em geometria octaédrica e número de coordenação 6<sup>6</sup>.

Desta forma por apresentarem estas características físico-químicas os zirconsilicatos têm sido empregados em alguns processos industriais, por exemplo, o zirconsilicato AV-3 foi empregado para a remoção de íons  $\text{Hg}^{2+}$  de soluções aquosas, demonstrando assim, um potencial adsorvente a ser empregado para a remoção de  $\text{Hg}^{2+}$  em águas contaminadas<sup>48</sup>. Outro exemplo da aplicação dos zirconsilicatos como adsorvente esta reportado na patente norte americana US Patent 5,891,417. O processo descrito neste documento demonstra que materiais microporosos formados por unidades tetraédricas de silício e unidades octaédricas de zircônio apresentam grande capacidade para a captura de íons amônio presente em águas de origem industriais e domésticas<sup>49</sup>.

Os zirconsilicatos em especial os materiais conhecidos como AV-3<sup>42</sup>, AM-2<sup>42</sup> e os materiais reportados nas patentes norte americanas US 5,891,417<sup>49</sup> e US 5,888,472<sup>50</sup> por apresentarem uma grande capacidade de troca iônica podem ter suas características físico-químicas moduladas, ou seja, é possível converte-los em peneiras moleculares ácidas ou básicas dependendo do tipo de íon que se insere, como compensador de carga da rede, na estrutura cristalográfica do material. Por exemplo, a troca iônica realizada com íons de amônio em seguida o material sendo submetido ao processo de calcinação ocorrerá a formação de sítios ácidos na estrutura do material. Por outro lado a troca iônica realizada com cátions grandes como potássio e césio torna estes materiais com características básicas mais pronunciadas. Além disso, a presença do átomo de zircônio que possui diferentes estados de oxidação (+4, +3, +2, +1) preso a rede cristalográfica do material torna estes materiais interessantes catalisadores para as reações de oxirredução.

#### **1.4.1 Zirconsilicatos: síntese e catálise**

Em 1949 o primeiro zirconsilicato foi obtido sinteticamente em condições hidrotérmicas e empregando-se no gel de síntese os óxidos de silício e zircônio como respectivas fontes dos elementos Si e Zr, água como solvente e para o ajuste do pH do gel de síntese soluções de ácido clorídrico e hidróxido de sódio. O tempo de envelhecimento do gel de síntese foi de 70 h em temperatura de 400°C com pressão estimada no interior do reator por volta de 900 atms<sup>43</sup>.

A partir do final dos anos 90 e início dos anos 2000 a literatura reporta um considerável número de trabalhos que relatam o preparo e caracterização de novos zirconosilicatos obtidos sinteticamente<sup>45; 49; 50[45,49,50]</sup>, assim como a síntese em laboratório de zirconosilicatos que mimetizam os materiais encontrados na natureza como o mineral Petarasite<sup>47</sup> e os zirconosilicatos microporosos naturais Umbite, Gaidonnayite e Elpidite<sup>8</sup>. Recentemente foi reportada na literatura a síntese de um novo zirconosilicato lamelar tendo em sua rede cristalográfica tetraedros de silício e octaedros de zircônio. No processo de síntese proposto é utilizada uma solução de silicato de sódio 30% de Si, cloreto de zircônio (IV), hidróxido de sódio, água como solvente e a molécula orgânica hidróxido de tetrametilamônio como agente direcionador de estrutura<sup>51</sup>.

Como citado anteriormente estes materiais atraem grande atenção por apresentarem características físico-químicas bastante interessantes, desta forma os zirconosilicatos vêm sendo empregados como catalisadores para diferentes processos químicos, entre esses processos podemos citar a utilização de zirconosilicatos para a conversão da mistura de isômeros o- e p- toluidina em m-toluidina<sup>10</sup>. Outra aplicação dos zirconosilicatos em catálise trata-se da conversão de hidrocarbonetos sobre uma nova “família” de zirconosilicatos descrita pela patente norte americana US Patent 5,891,417<sup>49[49]</sup>. Neste processo proposto zirconosilicatos são utilizados como catalisadores na reação de hidrogenação de compostos aromáticos e também na hidrogenação de hidrocarbonetos de cadeias alifáticas insaturadas.

O zirconosilicato sintetizado e obtido em lamelas denominado ZrSil é utilizado em uma interessante rota catalítica para a obtenção de frutose. Este material catalisa a isomerização da glicose em frutose em um processo onde se obtém o 5-hidroximetilfurfural um importante intermediário para a produção de polímeros e biocombustíveis<sup>52</sup>.

Nestes casos é importante notar que os zirconosilicatos sintéticos foram preparados sem utilização de templates orgânicos e a maioria destes materiais apresentam estruturas de poros e canais relativamente pequenos, diferentemente do que acontece com o titaniosilicato ETS-10 e o vanadiosilicato AM-6. Portanto o estudo de diferentes condições de química sol-gel utilizando os templates orgânicos derivados de aminas e diaminas quirais favorecerá o direcionamento de zirconosilicatos com

tamanhos de poros e cavidades relativamente maiores. No campo da catálise o zirconosilicato foi testado como catalisador heterogêneo em reações de oxidação ou desidratação do glicerol para a produção de produtos de química fina tratando-se de mais uma inédita aplicação proposta neste trabalho.

## 2. GLICEROL

O século 21 tem sido a era da indústria petroquímica que tem fornecido a sociedade não somente a energia através dos combustíveis fósseis, mas também com um vasto número de outros produtos que tem influenciado em quase todas as faces da nossa vida moderna. A fim de manter o nosso confortável modo de vida, as sociedades humanas estão constantemente necessitando de mais energia, sendo que para o ano de 2025 é projetado um aumento na demanda energética acima de 50 %, sendo que grande parte desta demanda está relacionada com os países emergentes como Brasil, Rússia, China e Índia<sup>53; 54</sup>. Existe uma preocupação crescente em relação aos suprimentos cada vez menores de recursos fósseis e ao alto preço da energia, por outro lado as consequências deletérias causadas pela queima de combustíveis fósseis vêm agravando cada vez mais o efeito estufa. Assim a sociedade moderna busca cada vez mais um desenvolvimento científico que possa mudar a dependência em relação aos combustíveis fósseis para alternativas mais limpas e renováveis de energia.

O século 21 iniciou-se com a promessa de abrir novos caminhos para aumentar o uso de recursos renováveis na economia global. A maior parte (mais de 90%) do óleo de origem fóssil é utilizado para a produção de energia na forma de calor e na produção de combustíveis para o uso em transporte, e somente uma pequena parte deste óleo de origem fóssil é empregado para a obtenção do nafta, sendo este, matéria-prima para o fabrico de materiais e produtos químicos com valor maior valor agregado<sup>55</sup>. No entanto o nafta impressionantemente apresenta quase a metade do valor econômico gerado pela indústria do petróleo ligada a produção de combustíveis. Embora exista certo número de fontes renováveis de energia como a solar, eólica, hidroelétrica e biomassa que são utilizadas para a geração de calor e energia, somente a biomassa é uma fonte renovável que pode ser usada para a produção de combustíveis líquidos e gasosos bem como materiais e produtos químicos.

A biomassa é uma fonte de baixo custo, renovável e abundante de carbono, que é produzida em larga escala em todo o mundo, a Associação Industrial Européia da

Biomassa (EUBIA) estima que Europa, África e América Latina podem produzir 8,9; 21,4; e  $19,9 \times 10^{18}$  J de biomassa por ano<sup>56</sup>. Desta forma quando ocorrer à mudança da economia baseada no petróleo para a economia baseada na bioenergia é essencial integrar a produção de produtos de alto valor agregado, materiais e bioenergia a fim de maximizar os valores gerados juntamente com um gasto mínimo de carbono.

## **2.1 Integrando a produção de energia e compostos de maior valor agregado**

Existem diversas maneiras de coproduzir energia e produtos de alto valor agregado oriundos da biomassa. Uma tecnologia frequentemente utilizada é a gaseificação da biomassa para a produção de gás de síntese (mistura de  $H_2$ , CO,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ), utilizado como plataforma para a produção de hidrogênio, combustíveis e gasolina sintética, metanol, sendo estes utilizados como blocos de construção para um vasto número de produtos químicos<sup>57</sup>.

Esta tecnologia permite separar os componentes da biomassa e utilizá-los individualmente para a produção de bioenergia e produtos de química fina<sup>57[57]</sup>. Duas rotas podem ser seguidas para utilizar a biomassa como matéria-prima para a indústria química, uma é utilizar a estrutura da indústria petroquímica produzindo um conjunto de produtos químicos que servem de blocos de construção para produtos secundários que por sua vez podem ser utilizados para formar outros produtos para diferentes aplicações; e o outro alvo é produzir novos insumos químicos ambientalmente viáveis substituindo os derivados de petróleo. Desta forma, muitos dos derivados químicos que são produzidos pela indústria petroquímica (origem fóssil) podem ser produzidos por matérias-primas oriundas da biomassa. Assim uma das alternativas para a obtenção de insumos químicos originários da biomassa é a utilização do glicerol como molécula a ser transformada para a produção de insumos químicos com alto valor agregado. O cenário brasileiro demonstra que a utilização da molécula de glicerol como plataforma para a obtenção de insumos químicos de alto valor agregado é favorável. Atualmente o Brasil é o segundo maior produtor de biodiesel do mundo com uma produção em torno de 225 milhões de galões o que corresponde por volta de 1 bilhão de litros de biodiesel por ano, sendo que, um dos coprodutos na produção deste combustível é o glicerol. Com esta grande produção o glicerol acaba inundando o mercado brasileiro apresentando um custo muito pequeno da ordem de 20 centavos o quilo<sup>58</sup>.

Além disso, o Brasil é um dos países líderes no mundo na produção de biocombustíveis, assim esta experiência com o bioetanol dá ao Brasil uma considerável vantagem em termos de produção de energia oriunda da biomassa.

Existem várias possíveis rotas químicas para a conversão do glicerol em insumos químicos com alto valor agregado, porém o grande gargalo tecnológico é desenvolver rotas ou principalmente catalisadores que possam ser utilizados em condições viáveis industrialmente e economicamente.

## **2.2 Glicerol e seu emprego**

A conversão do glicerol em produtos de química fina com alto valor agregado é uma área de pesquisa que tem recebido grande atenção nos anos recentes. Este interesse foi despertado pelo grande aumento na produção deste coproduto da indústria do biodiesel. O glicerol (1,2,3 propanotriol ou glicerina) é um produto de custo muito baixo, abundante e apresenta propriedades químicas interessantes, pois é um importante intermediário para um vasto número de compostos usado na indústria. Diferentes processos catalíticos podem direcionar a transformação do glicerol em outros intermediários químicos valiosos, como o ácido mesoxálico (utilizado na indústria farmacêutica, droga anti-HIV), ácido glicérido (aplicação na indústria de química fina e farmacêutica), ácido hidroxipirúvico (usado para a produção de aminoácidos) e ácido acrílico (indústria de plástico e polímeros). Em geral a conversão do glicerol pode ser dividida em três classes: (1) oxidação, (2) redução ou (3) desidratação oxidativa<sup>57 [57]</sup>.

## **2.3 Oxidação do glicerol**

Por exemplo, na reação de oxidação a molécula de glicerol pode produzir diversos intermediários químicos que apresentam alto valor agregado como pode ser visto na Figura 3 a seguir.



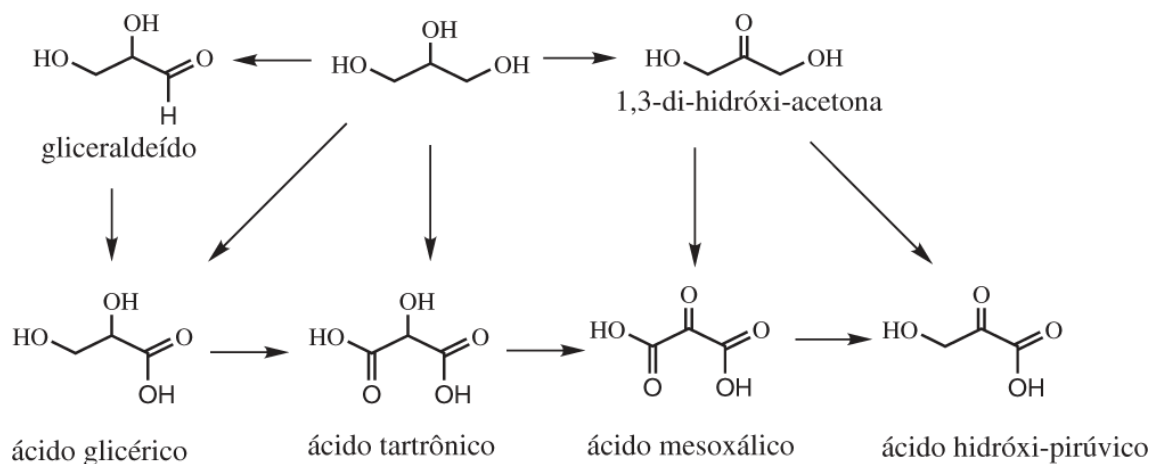


Figura 3 – Produtos da oxidação do glicerol

Na figura 3 podemos observar alguns dos produtos obtidos da oxidação do glicerol. A 1,3-di-hidróxi-acetona é utilizada na indústria farmacêutica para a produção de bronzeadores e também utilizada na indústria de polímeros. O gliceraldeído é um intermediário do metabolismo dos carboidratos, o ácido glicérico tem aplicação na indústria química e farmacêutica<sup>59</sup>. Um ponto interessante a ser destacado na reação de oxidação do glicerol é a possibilidade de utilização de zeólitas contendo metais de transição (Vanádio, Titânio e Ferro) em sua estrutura porosa, como catalisadores. Os principais produtos obtidos, independente do grau de conversão, foram ácido fórmico e formatos de glicerol. Estes resultados demonstram que estes tipos de catalisadores são muito efetivos para a oxidação do glicerol, permitindo a obtenção de produtos de clivagem da ligação C-C<sup>59</sup>.

## 2.4 Redução do glicerol

Os principais produtos da redução do glicerol são as moléculas de 1,2-propanodiol e 1,3-propanodiol<sup>60</sup>. O 1,2-propanodiol também chamado de propilenoglicol têm propriedades anticongelantes e serve como matéria-prima para a produção de produtos farmacêuticos, alimentícios, cosméticos, detergentes, tintas entre outras aplicações. Já a molécula de 1,3-propanodiol tem sua grande aplicação na produção de fibras sintéticas, principalmente um poliéster muito usado na indústria têxtil. O melhor método proposto para a produção de 1,2 – propanodiol consiste na hidrogenólise de uma solução aquosa de glicerol na presença de óxidos de cobre e zinco como catalisadores (CuO/ZnO), neste método obtém-se uma seletividade de 100%<sup>61</sup>. Em relação à produção de 1,3-propanodiol o melhor resultado se deu na presença do

solvente sulfolane (1,1 – dióxido de tetrahidrotiofeno) e com ferro dissolvido no meio reacional<sup>61</sup>. Na Figura 4 têm-se os principais produtos da redução do glicerol.

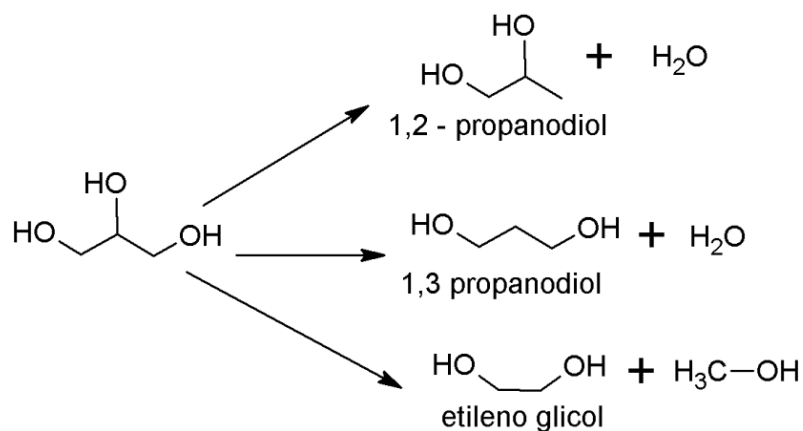


Figura 4 – Produtos da redução do glicerol

## 2.5 Desidratação oxidativa do glicerol a ácido acrílico

As reações de desidratação do glicerol são realizadas, na maioria dos casos, em condições ácidas e em temperaturas elevadas, pois se trata de reações endotérmicas<sup>62</sup>. A principal molécula obtida pela desidratação do glicerol é a acroleína, esta molécula é um importante intermediário químico para a produção de ácido acrílico e de alguns aminoácidos como, por exemplo, a metionina<sup>63</sup>.

O mecanismo de formação da acroleína se dá pela desidratação da hidroxila secundária da molécula do glicerol obtendo-se o 3-hidroxi-propanal. Na sequência, a hidroxila primária é eliminada formando a acroleína. Outras moléculas podem ser produzidas pela desidratação do glicerol entre elas a hidroxiacetona, também chamada de acetol, que é formada pela desidratação da hidroxila primária da molécula de glicerol. Além de formaldeído e acetaldeído, que são produtos obtidos do craqueamento do 3-hidroxi-propanal<sup>59</sup>.

A oxidação da acroleína produz o ácido acrílico, um importante intermediário químico utilizado como matéria-prima na fabricação de polímeros absorventes, tintas e adesivos. O Brasil inaugurou a primeira planta para a produção de ácido acrílico em 2014, que é industrialmente produzido em duas etapas a partir do propeno, um intermediário petroquímico. Em uma primeira etapa ocorre a oxidação do propeno a acroleína sobre catalisadores à base de bismuto e molibdênio e, em seguida, a oxidação da acroleína na presença de ar sobre óxidos mistos de vanádio e molibdênio. Ou seja, esta tecnologia envolve o uso de dois reatores, de condições reacionais e de

catalisadores distintos, além da formação de subprodutos oriundos de reações secundárias série-paralela e de desativação do catalisador por deposição de coque. Um desafio interessante é o desenvolvimento de um processo de transformação química do glicerol em ácido acrílico que seja competitivo com a rota petroquímica, em uma só etapa, englobando catalisadores capazes de desidratar o glicerol e oxidar a acroleína formada até ácido acrílico.

Assim um grande desafio a ser vencido é desenvolver um catalisador bifuncional capaz de desidratar e oxidar o glicerol. A tecnologia é extremamente relevante para o desenvolvimento do programa nacional de produção e uso do biodiesel, uma vez que ainda não se tem uma aplicação em larga escala para o glicerol residual da produção de biodiesel.

## **2.6 Transformação do glicerol**

Na atualidade a literatura científica reporta diversos trabalhos ressaltando a utilização do glicerol como matéria-prima para a produção de ácido acrílico<sup>64; 65; 66; 67; 68</sup>[64,65,66,67,68]. Dentre estas rotas sintéticas desenvolvidas para a conversão do glicerol em ácido acrílico, podemos citar como exemplo a utilização de um reator com leito misto e duplo, sendo o primeiro utilizado para a desidratação do glicerol formando a acroleína e subsequentemente a acroleína é oxidada no segundo leito dando origem ao ácido acrílico, neste processo a seletividade para acroleína é da ordem de 80% e para o ácido acrílico é da ordem de 30%. No trabalho citado os catalisadores utilizados para as reações de desidratação foram zeólitas modificadas como HZSM-5, HBeta, HModernita e HY. Para as reações de oxidação foram utilizados como catalisadores óxidos de Mo – V suportados em ácido silícico. Todo o processo reacional foi realizado em fase gasosa com temperaturas variando de 275 a 400°C sob atmosfera de ar e o reator sendo alimentado com solução de glicerol em água variando de 10% a 50% em massa<sup>64</sup>.

No trabalho proposto por Deleplanque e colaboradores uma mistura de óxidos como fosfatos de ferro, molibdênio e vanádio foram utilizados como catalisadores para as reações de desidratação oxidativa do glicerol para a produção de ácido acrílico em fase gasosa e atmosfera de ar sintético. O reator foi alimentado com solução de glicerol 40% em água. Nestes testes a taxa de conversão do glicerol foi em torno de 100% e a seletividade a ácido acrílico por volta de 30%<sup>65</sup>.

A zeólita beta ácida impregnada com vanádio foi testada como catalisador para a conversão do glicerol a ácido acrílico via reação de desidratação oxidativa. As reações ocorreram em fase gasosa na presença de ar. O reator foi alimentado com glicerol puro e a temperatura reacional mantida em 300°C. Nestas reações foram obtidos valores de seletividade para o ácido acrílico por volta de 25% e a taxa de conversão do glicerol em torno de 75%<sup>66</sup>.

Na patente norte americana US 7,910,771 B2<sup>67</sup> são reportadas a utilização de diversos tipos de materiais sólidos como catalisadores para realizar a reação de conversão do glicerol a ácido acrílico, dentre os sólidos usados como catalisadores pode-se destacar zeólitas ácidas, óxidos de metais como vanádio, molibdênio, tungstênio, cromo, manganês, ferro, cobalto; além de zircônias de tungstênio, zircônias sulfatadas e zircônias fosfatadas. Os testes foram realizados em fase gasosa ou líquida, porém os melhores resultados foram obtidos para a fase gasosa. Em fase gasosa o reator foi alimentado com uma solução de glicerol 20% em água, vazão de 21g.h<sup>-1</sup> e sob atmosfera de oxigênio, sendo todo sistema mantido na temperatura de 280°C<sup>67</sup>. O melhor resultado foi obtido quando utilizado como catalisadores a mistura de zircônia de tungstênio e um polióxido dos metais vanádio, tungstênio e molibdênio, nesta situação obteve-se um conversão de 100% do glicerol com uma seletividade em torno de 70% para o ácido acrílico.

Na patente japonesa WO 2005/073160 é reportada a obtenção do ácido acrílico em duas etapas na rota sintética, na primeira ocorre à desidratação do glicerol seguida por uma oxidação, ambas as reações ocorrendo em fase gasosa em presença de oxigênio e em reatores interligados em série. Na primeira reação ocorre a formação da acroleína sendo usado como catalisador alumina impregnada com ácido sulfúrico. Na segunda etapa ocorre a reação de oxidação da acroleína utilizando como catalisador alumina suportada com mistura de óxidos de Mo-V-W-Co e assim propiciando a formação do ácido acrílico. Neste processo a seletividade para ácido acrílico gira em torno de 55% a 65%<sup>68</sup>.

Assim neste trabalho proposto a inovação tecnológica a ser apresentada esta relacionada na ação do catalisador para a reação de conversão do glicerol a ácido acrílico. Diferentemente do que atualmente é apresentado na literatura, onde na grande maioria dos trabalhos para a obtenção de altos valores de seletividade a ácido acrílico,

sempre são necessários dois catalisadores para a conversão do glicerol diretamente a ácido acrílico. Nesta proposta um único catalisador é capaz de desidratar e oxidar o glicerol a ácido acrílico atingindo altos valores de conversão e seletividade, atingindo-se por volta de 100%.

## 2.7 Mecanismo de transformação do glicerol em ácido acrílico

A rota catalítica para a obtenção de ácido acrílico a partir do glicerol inicia-se primeiramente por uma reação de desidratação da molécula de glicerol. Esta etapa consiste na obtenção da molécula de 3-hidroxi-propanal como o principal produto da primeira desidratação. A subsequente desidratação da molécula de 3-hidroxi-propanal produz a molécula de acroleína. Somente a partir da oxidação da molécula de acroleína é possível obter a molécula de ácido acrílico. Nas seções seguintes serão dados maiores detalhes a respeito do mecanismo de transformação do glicerol primeiramente em acroleína através das reações de desidratação e no passo final o mecanismo de oxidação da molécula de acroleína para a obtenção da molécula de ácido acrílico.

## 2.8 Desidratação do glicerol para obtenção de acroleína

Nesta seção será apresentado um possível mecanismo de ação do catalisador heterogêneo na desidratação do glicerol para a produção de acroleína. Na Figura 5 temos a representação esquemática da reação de desidratação da molécula de glicerol. O processo de conversão do glicerol a acroleína inicia-se com a desidratação da molécula do glicerol liberando uma molécula de água e dando origem à molécula de 3-hidroxi-propanal. Em seguida o 3-hidroxi-propanal é novamente desidratado pela presença do catalisador heterogêneo e assim dando origem à molécula de propenal mais conhecida como acroleína.

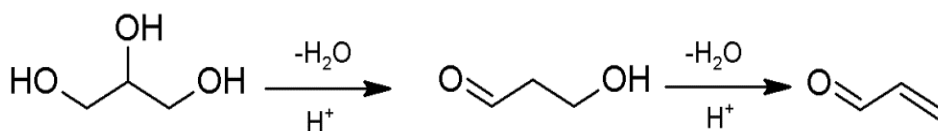


Figura 5 – Reação de desidratação oxidativa do glicerol para a obtenção do ácido acrílico<sup>69; 70</sup>.

Na Figura 6 (a-k) esta apresentado com maiores detalhes o mecanismo de desidratação do glicerol em acroleína<sup>69; 70</sup>. O processo mecanístico foi dividido em etapas para a melhor compreensão. Na etapa (1) ocorre a primeira desidratação da

molécula de glicerol. O processo de conversão inicia-se com o ataque do par de elétrons livres do oxigênio presente na hidroxila secundária da molécula de glicerol ao próton ácido presente no sítio catalítico do material (a). Neste ponto uma molécula de água é formada e liberada da molécula de glicerol e ao mesmo tempo um carbocátion é formado no carbono secundário da molécula orgânica (b). O par de elétrons livres presente em outro átomo de oxigênio vizinho ao átomo de vanádio ligado a rede cristalográfica do catalisador ataca o carbocátion e uma estrutura transiente é formada (c). Na etapa seguinte o par de elétrons livres do oxigênio ligado a rede cristalográfica do material ataca o próton ligado ao carbono primário da molécula orgânica, este próton é extraído e ligado ao oxigênio da rede do material (d-e). Com a retirada do próton o par de elétrons livres migra para serem compartilhados entre o átomo de carbono primário e secundário, forma-se uma ligação  $\pi$  (e). Os elétrons que faziam a ligação entre a molécula orgânica e o material sólido migram para o oxigênio presente na rede cristalográfica formando assim o primeiro produto do primeiro passo da desidratação do glicerol, 1-propen-1,2-diol (primeira desidratação) (e). Esta molécula por se tratar de um enol, sofre um processo de tautomerismo ceto-enólico que é acelerado pela presença do catalisador e assim favorecendo a transformação do enol em aldeído. O mecanismo proposto inicia-se com o ataque do par de elétrons livres do oxigênio presente na rede cristalográfica do material ao próton presente na hidroxila próxima a ligação  $\pi$  (f). Este próton é extraído da molécula intermediária e assim permanece ligado na estrutura do catalisador sólido, interagindo com o átomo de oxigênio mais precisamente, e o par de elétrons que é abandonado no átomo de oxigênio da molécula orgânica migra para ser compartilhado entre o átomo de oxigênio e o átomo de carbono formando uma ligação  $\pi$  (g). O par de elétrons que faz parte da ligação  $\pi$  carbono-carbono do enol, anteriormente formada na etapa (e), ataca o próton ligado ao oxigênio da rede cristalográfica do material, este próton é extraído do oxigênio ligado a rede cristalográfica do material, formando uma ligação carbono-hidrogênio e assim dando origem a molécula de 3-hidroxi-propanal (g) (tautomerização ceto-enólica). Neste mesmo processo ainda é abandonado um par de elétrons sobre o oxigênio presente na rede cristalográfica do material (f).

Na etapa seguinte o processo de interação entre a molécula de 3-hidroxi-propanal e o catalisador inicia pela ação do par de elétrons abandonado no átomo de oxigênio como citado na etapa anterior. O par de elétrons presente no oxigênio ataca o carbono primário ligado à hidroxila (h). Ocorre a formação de uma ligação momentânea

entre o catalisador e a molécula orgânica (estado de transição) (i). Em seguida o par de elétrons da ligação entre o carbono e o oxigênio da hidroxila migra para os orbitais do átomo de oxigênio esse par de elétrons faz o ataque ao próton ligado ao oxigênio da rede cristalográfica do catalisador. O próton é extraído e uma molécula de água é formada (h). Com a extração do próton um par de elétrons é abandonado no oxigênio da rede do catalisador. A partir deste par de elétrons presente no oxigênio da rede cristalográfica do material inicia-se a etapa seguinte do mecanismo proposto para a obtenção da acroleína. O par de elétrons presente no oxigênio da rede cristalográfica do catalisador ataca o próton presente no carbono secundário da estrutura momentânea formada entre a molécula orgânica e o catalisador (j). O próton é extraído e ligado a rede cristalográfica do material através do átomo de oxigênio (j-k), e assim deixando um par de elétrons no carbono secundário da estrutura orgânica. Este par de elétrons migra para ser compartilhado entre os átomos de carbono secundário e primário (j). Desta forma ocorre a formação de uma ligação  $\pi$  e o par de elétrons que mantinha ligado a estrutura transiente ao catalisador é abandonado sobre o oxigênio presente na rede cristalográfica do material e assim tornando o catalisador novamente ativo para iniciar um novo ciclo de desidratação do glicerol. Neste momento se forma a molécula de acroleína um importante intermediário que será oxidado no passo seguinte para a obtenção do ácido acrílico<sup>71</sup>.

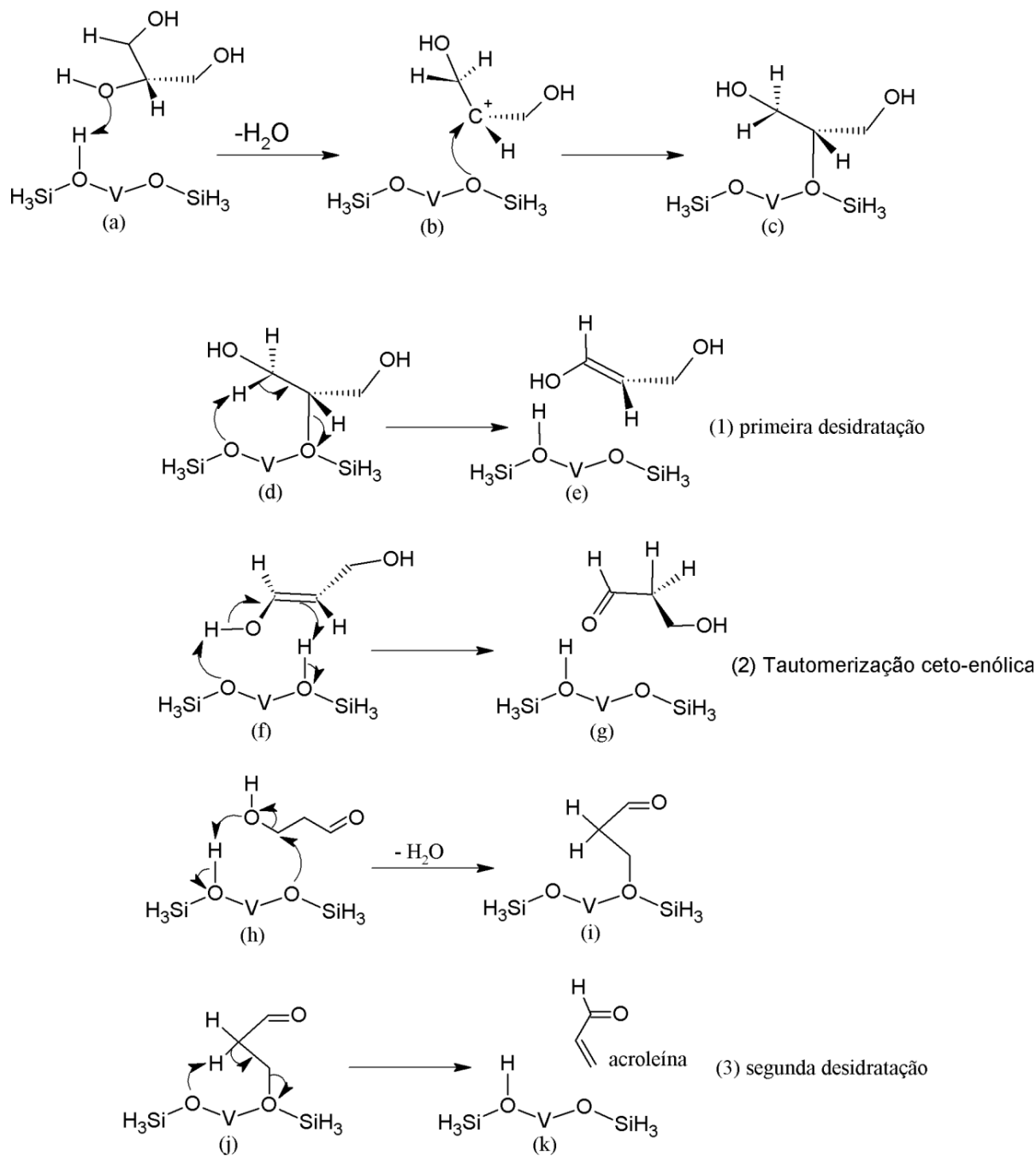


Figura 6 – Mecanismo proposto em maiores detalhes para a desidratação e conversão do glicerol em acroleína.

## 2.9 Mecanismo da oxidação do glicerol

A reação de oxidação para a transformação do glicerol em ácido acrílico ocorre após a molécula de glicerol passar por duas etapas de desidratação dando origem assim a molécula de acroleína. A oxidação da molécula de acroleína a transforma na molécula de ácido acrílico como exemplificado na Figura 7. A oxidação da molécula de acroleína



ocorre na presença de um catalisador heterogêneo e em atmosfera de saturada de oxigênio.

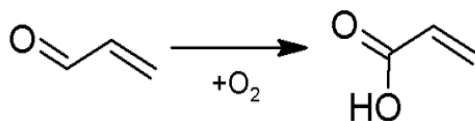


Figura 7 – Reação de oxidação simplificada para obtenção da molécula de ácido acrílico a partir da molécula de acroleína.

Na Figura 8 esta descrita com mais riqueza de detalhes as possíveis etapas de transformação da molécula de acroleína na molécula de ácido acrílico.

O mecanismo proposto<sup>71</sup> inicia-se pela interação da carbonila da molécula de acroleína com os átomos de oxigênio da rede cristalográfica do vanadosilicato como demonstrado na Figura 8 (1). Ocorre a interação do par de elétrons livres do átomo de oxigênio ligado ao catalisador com o próton do aldeído pela diferença de densidades de carga, o oxigênio apresentando densidade de carga negativa gerada pelo par de elétrons livres e o próton com densidade de carga positiva. No mesmo instante ocorre a interação do par de elétrons de outro átomo de oxigênio da rede cristalográfica com o carbono da carbonila (Figura 8 (1)). Esta interação é facilitada, pois o carbono da carbonila apresenta densidade de carga positiva por estar ligado a um átomo com maior eletronegatividade o oxigênio. Desta forma o próton acaba sendo extraído da molécula de acroleína e mantido ligado a rede do material, assim como o oxigênio da rede é extraído facilitado pela alta temperatura utilizada no processo catalítico assim como pela redução dos átomos de vanádio da rede cristalográfica do material, como demonstrado na Figura 8 (2). Nesta etapa a molécula de acroleína é oxidada dando origem a um carboxilato (Figura 8 (2)). A carga negativa presente no átomo de oxigênio do íon carboxilato ataca o próton anteriormente deixado no oxigênio da rede presente na estrutura da zeólita, o próton é extraído da estrutura do material e a molécula de ácido acrílico é formada. Assim a alta concentração de oxigênio (100%) presente na atmosfera reacional acaba regenerando o oxigênio da estrutura do material como pode ser observado na Figura 8<sup>71</sup>. Outro ponto importante para que este possível mecanismo seja favorável é a baixa diferença de energia entre os estados de oxidação do átomo de vanádio. O átomo de vanádio possui quatro possíveis estados de oxidação +2, +3, +4, +5 sendo que a diferença de energia entre cada estado é relativamente baixa como pode

ser observado no diagrama de Frost<sup>72</sup> no Esquema 1. A relativa pequena diferença de energia entre os estados de oxidação do átomo de vanádio permite que nas condições reacionais propostas neste trabalho tornem possíveis estas variações e assim favorecendo a oxidação da molécula de acroleína para a obtenção da molécula de ácido acrílico.

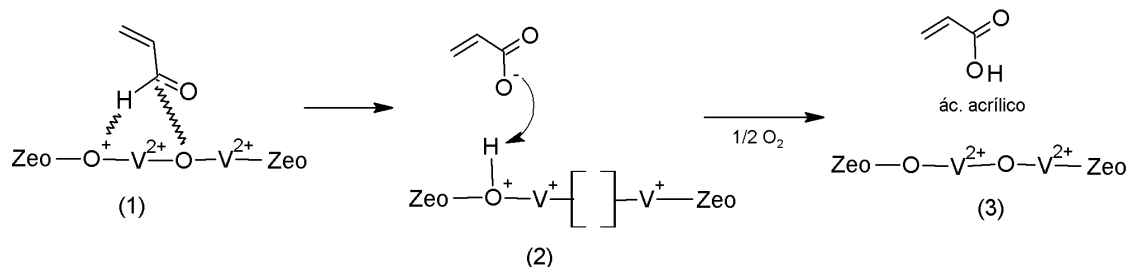
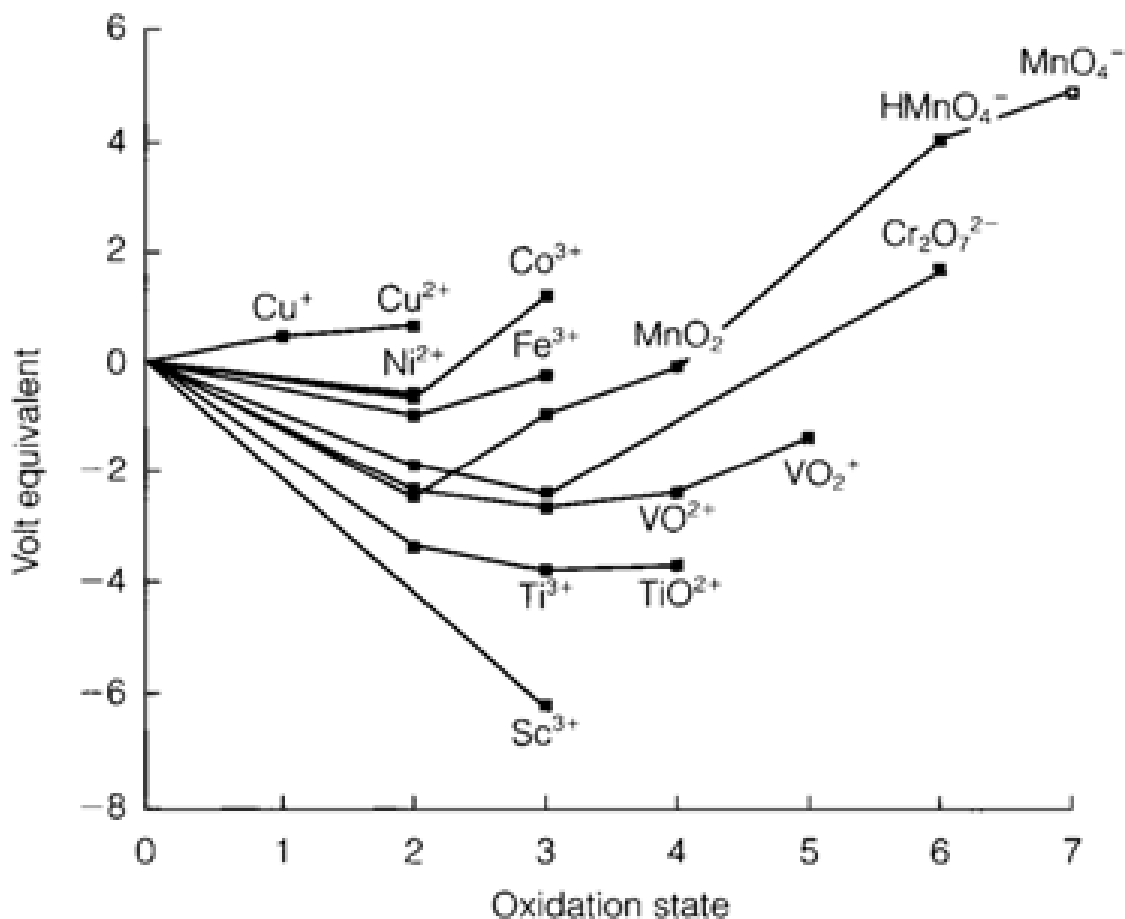


Figura 8 – Mecanismo proposto para a oxidação da molécula de acroleína e obtenção da molécula de ácido acrílico. Modificado do mecanismo de Mars-Van-Krevelen<sup>71</sup>.

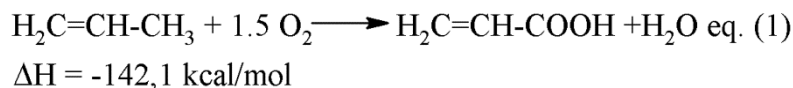


Esquema 1 – Diagrama de Frost para alguns metais de transição entre eles o átomo de vanádio<sup>72</sup>.

### 3. ÁCIDO ACRÍLICO

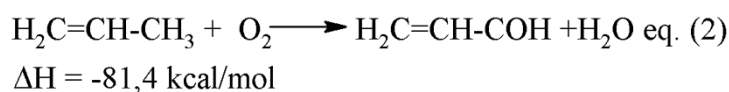
O ácido acrílico também conhecido como ácido-2-propenóico é um importante intermediário químico para a produção de diversos polímeros<sup>73</sup>. Atualmente estima-se que a produção anual de ácido acrílico gire em torno de 4,2 milhões de toneladas, colocando o ácido acrílico na 25ª posição no ranking dos produtos químicos orgânicos mais produzidos no mundo. Algumas recentes estimativas indicam que no ano de 2017 a necessidade de produção de ácido acrílico alcançará o volume de 5,9 milhões de toneladas<sup>73[73]</sup>. A maior parte da produção do ácido acrílico, seus sais e ésteres, são empregados na indústria de polímeros, dispersantes, adesivos, adsorventes, super adsorventes, tintas e têxtil<sup>74</sup>.

O ácido acrílico era convencionalmente produzido pela indústria petroquímica pela oxidação parcial do propeno, no assim chamado processo de etapa única, onde o rendimento máximo aproximava-se de 50 a 60% desta forma produzindo uma grande quantidade de resíduos. A equação química global que descreve essa reação de oxidação do propeno à ácido acrílico é demonstrada na eq. (1). Atualmente esta rota sintética que no passado foi muito utilizada já foi abandonada pela indústria petroquímica<sup>75</sup>.

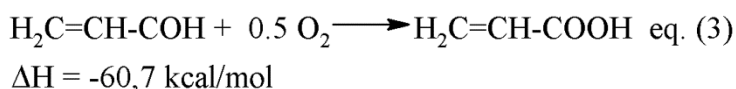


A rota catalítica atualmente utilizada para a produção de ácido acrílico consiste em um processo em duas etapas. Nesta rota a molécula de partida é o propileno ou propeno, sendo este transformado em acroleína através de uma reação de oxidação e na segunda etapa a molécula de acroleína é novamente oxidada dando origem à molécula de ácido acrílico. As duas etapas reacionais podem ser descritas em forma de equações químicas globais como na equação (2) para a formação da acroleína e a equação (3) para a obtenção do ácido acrílico.

Etapa 1:



Etapa 2:



Diversos catalisadores foram desenvolvidos para serem utilizados nestas reações de oxidação, equações (2) e (3), e todos tem alcançado excelentes níveis de seletividade e com alto nível de conversão do propeno. Como mostrado na Tabela 1, alguns catalisadores conseguem alcançar níveis de seletividade para a acroleína da ordem de 90% para a primeira etapa de reação (equação (2)). Enquanto que alguns catalisadores para a segunda etapa de reação alcançam seletividades da ordem de 97% para a produção de ácido acrílico a partir de acroleína (equação (3)).

Tabela 1 – Processos industriais utilizados por algumas empresas para a produção de acroleína e ácido acrílico, e seus catalisadores empregados.

Companhia	Catalisador	Reação	T °C	Rendimento	Ref.
Nippon Shokubai	Mo-Bi-Fe-W-Co-K-Si-O	Propeno-acroleína	320	90,2	<sup>76</sup> (79)
Ube Industries	Mo-Bi-Fe-Co-V-K-O	Propeno-acroleína	330	90,3	<sup>77</sup> (80)
Nippon Kayaku	Mo-V-Cu-Fe-Mn-Mg-P-O	Acroleína-ac. acrílico	210	97,5	<sup>78</sup> (81)
Nippon Shokubai	Mo-V-W-Cu-Sr-Al-O	Acroleína-ac. Acrílico	255	97,5	<sup>79</sup> (82)
Nippon Shokubai	Mo-W-Te-Sn-Co-O	Propeno- AC. acrílico	350	65	<sup>80</sup> (83)
Nippon Shokubai	Nb-W-Co-Ni-Bi-Fe-Mn-Si-Zn-O	Propeno- AC. Acrílico	325	73	<sup>81</sup> (84)

#### 4. JUSTIFICATIVA PARA O DESENVOLVIMENTO DESTE TRABALHO

A principal justificativa para o desenvolvimento deste projeto de pesquisa relaciona-se a grande quantidade de glicerol produzido em nosso país como um coproduto da indústria de biodiesel. A grande produção de glicerol favorece para que ocorra uma grande oferta deste produto no mercado nacional fazendo com que seu preço alcance valores relativamente baixos. Desta forma a pesquisa e desenvolvimento

de novos catalisadores heterogêneos capazes de converterem essa fonte de biomassa de baixo valor agregado em produtos de química fina com alto valor agregado foram e são o principal ponto norteador para o desenvolvimento deste projeto de pesquisa. Dentre os produtos alvos que pode ser obtido pela conversão do glicerol podemos destacar o ácido acrílico. Na tabela 2 tem-se os valores relacionados a produção e ao comércio dos dois produtos em questão, o glicerol e o ácido acrílico.

Tabela 2 – Produção anual e valores de mercado do glicerol e do ácido acrílico.

<b>Glicerol</b>	<b>Ácido acrílico</b>
Produção de 0,8 M t/ano	Produção 4,2 M t/ano
Valor: R\$ 0,20/Kg (loira)*; R\$ 2,50 /Kg	Valor: R\$ 182,70/Kg
Síntese de ésteres e resinas 18%	Acrilatos (tintas, adesivos, textil) 50%
Aplicações farmacêuticas 7%	Produtos sanitários e saúde humana 33%
Uso em cosméticos 40%	---
Uso alimentício 24%	----
Outros 11%	Outros 17%

\*Glicerina loira é o glicerol contendo impurezas.

## 5. OBJETIVOS

O desenvolvimento desta tese de doutoramento tem como objetivo a síntese e caracterização de materiais microporosos de estruturas mistas contendo metais de transição como vanádio e zircônio e o metal germânio na rede cristalográfica. No processo de síntese a ser realizado pelo método de química sol-gel serão empregadas moléculas orgânicas quirais derivadas de aminas e diaminas quirais e não quirais. Estes materiais serão caracterizados pelas técnicas de difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), ressonância magnética nuclear do estado sólido com giro no ângulo dos núcleos de silício ( $^{29}\text{Si}$ ), vanádio ( $^{51}\text{V}$ ), flúor ( $^{19}\text{F}$ ) e carbono ( $^{13}\text{C}$ ) (MAS-NMR), análises termogravimétricas (TGA), espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopia de espalhamento Raman, Espectroscopia de absorção no UV-Vis por reflectância difusa e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX). Com a etapa de caracterizações finalizada estes

materiais serão utilizados em testes catalíticos para a conversão do glicerol em produtos de química fina.

### 5.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1) Inicialmente serão sintetizados os diferentes organocátions quirais derivados das moléculas de cis e trans-3,5-dimetilpiperidina, cis-2,6-dimetilpiperidina, (S)-Espartênio e da molécula não quiral Dabco. Desta forma serão sintetizadas quatro moléculas derivadas de cis e trans-3,5-dimetilpiperidina, quatro moléculas derivadas de cis-2,6-dimetilpiperidina, um derivado da molécula de (S)-Espartênio e duas moléculas derivadas de Dabco. Após a síntese essas moléculas serão caracterizadas por ressonância magnética nuclear do estado líquido do núcleo de  $^{13}\text{C}$ .

2) No passo seguinte serão iniciadas as sínteses dos materiais com estruturas mistas contendo metais de transição inseridos na rede cristalográfica. Para tanto os organocátions anteriormente preparados serão empregados como agentes direcionadores de estruturas tendo como objetivo a síntese de possíveis novos materiais apresentando estruturas de poros e canais relativamente maiores quando comparados com os materiais já reportados na literatura<sup>8; 47[47,8]</sup>.

3) Após os processos de sínteses serem completados os materiais microporosos de estruturas mistas serão submetidos a uma série de ensaios físico-químicos para o estudo estrutural, estabilidade térmica e morfológico. Assim os materiais serão submetidos às análises de difração de raios-X, ressonância magnética nuclear do estado sólido dos átomos de  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{51}\text{V}$ ,  $^{19}\text{F}$  e  $^{13}\text{C}$ , espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), espalhamento Raman e UV-Vis por reflectância difusa para a investigação estrutural dos materiais sintetizados. A análise de microscopia eletrônica de varredura será realizada para a investigação da morfologia dos materiais e a análise termogravimétrica será utilizada para o estudo da estabilidade térmica. A espectroscopia de dispersão de raios-X (EDX) dará informações a respeito da composição química dos materiais. Para a caracterização dos sítios ácidos dos materiais será empregada a técnica de quimissorção de amônio e piridina com o monitoramento pela técnica de FT-IR.

4) Com o processo de caracterização finalizado alguns dos sólidos microcristalinos serão empregados em reações de conversão do glicerol objetivando a produção de produtos de química fina, em especial a obtenção de ácido acrílico. Os produtos obtidos das reações catalíticas serão analisados por cromatografia gasosa e os

tempos de retenção dos produtos obtidos serão analisados e comparados com as substâncias padrão.

## **6 – PARTE EXPERIMENTAL**

### **6.1 Síntese dos agentes direcionadores de estrutura (SDAs).**

#### **6.1.1 Derivados de cis e trans-3,5-dimetilpiperidina (SDAs (1 a 4)).**

Os procedimentos para a síntese dos agentes direcionadores de estrutura orgânicos foram baseados na literatura<sup>24</sup>.

A síntese dos agentes direcionadores de estrutura orgânicos foram realizadas em balões de fundo redondo de 250 mL, misturando-se 1 mol de cis e trans-3,5 dimetilpiperidina (Aldrich); 2 mols de bicarbonato de sódio (Aldrich) em 170 mL de metanol (Vetec). A mistura reacional foi mantida sob agitação e fez-se lentamente gota a gota a adição dos haletos de alquila: 1 mol de 1,5-dibromopentano para o direcionador (1) (2S,4S)-2,4-dimetil- 6- azoniaspiro[5.5] undecano e (2R,4S)-2,4-dimetil- 6- azoniaspiro[5.5] undecano; 1 mol de 1,4-dibromobutano para o direcionador (2) (7R,9S)-7,9-dimetil-5-azoniaspiro[4.5] decano e (7S,9S)-7,9-dimetil-5-azoniaspiro[4.5] decano; 2 mols de iodeto de etila para o direcionador (3) (3S,4S)-1,1-dietil-3,5-dimetilpiperidina e (3R,4S)-1,1-dietil-3,5-dimetilpiperidina; 2 mols de iodeto de metila para o direcionador (4) (3R,4S) 1,1,3,5-tetrametilpiperidina e (3S,4S) 1,1,3,5-tetrametilpiperidina (Figura 9). No passo seguinte a temperatura foi elevada e mantida sob refluxo por 72 horas. A mistura foi então resfriada à temperatura ambiente e o metanol evaporado usando sistema Buchi modelo R-210 acoplado a banho de aquecimento Buchi modelo B-491 e a bomba de vácuo Buchi modelo V-700. Com o composto sólido obtido foram efetuadas três extrações com 150, 100 e 50 mL de clorofórmio respectivamente. As três frações foram combinadas e o clorofórmio evaporado, o sólido foi recristalizado com o mínimo de isopropanol aquecido suficiente para dissolver os cristais e borrifadas de acetona como iniciador da nucleação.

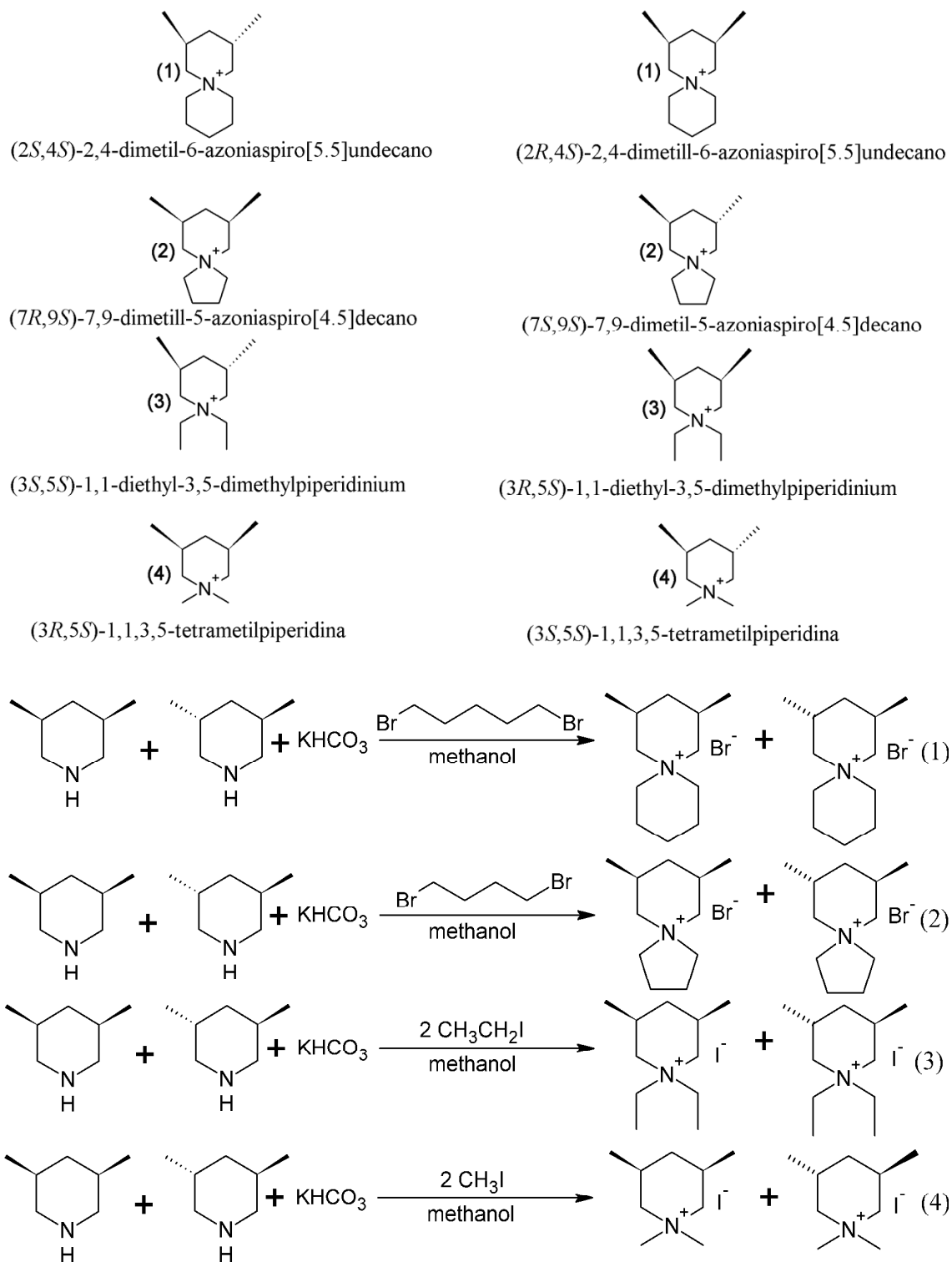


Figura 9 – Reações para a obtenção dos derivados de cis e trans-3,5-dimetilpiperidina e seus respectivos nomes IUPAC empregados como agentes direcionadores de estrutura (SDA) na síntese dos materiais de estruturas cristalográficas mistas.



### 6.1.2 Derivados de cis-2,6-dimetilpiperidina (SDAs (5 a 8)).

Os procedimentos para a síntese dos agentes direcionadores de estrutura orgânicos foram baseados na literatura<sup>24[24]</sup>.

A síntese dos agentes direcionadores de estrutura orgânicos foram realizadas em balões de fundo redondo de 250 mL, misturando-se 1 mol de cis-2,6-dimetilpiperidina (Aldrich); 2 mols de bicarbonato de sódio (Aldrich) em 170 mL de metanol (Vetec). A mistura reacional foi mantida sob agitação e fez-se lentamente gota a gota a adição dos haletos de alquila, 1 mol de 1,5-dibromopentano para o direcionador (5) (1R,5S)-1,5-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano, 1 mol de 1,4-dibromobutano para o direcionador (6) (6R,10S)-6,10-dimetil-5-azoniaspiro[4.5]decano, 2 mols de iodeto de etila para o direcionador (7) (2R,6S)-1,1-dietil-2,6-dimetilpiperidina e 2 mols de iodeto de metila para o direcionador (8) (2R,6S)-1,1,2,6-tetrametilpiperidina (Figura 10). No passo seguinte a temperatura foi elevada e mantida sob refluxo por 72 horas. A mistura foi resfriada à temperatura ambiente e o metanol evaporado usando sistema Buchi modelo R-210 acoplado a banho de aquecimento Buchi modelo B-491 e a bomba de vácuo Buchi modelo V-700. Com o composto sólido obtido foram efetuadas três extrações com 150, 100 e 50 mL de clorofórmio respectivamente. As três frações foram combinadas e o clorofórmio evaporado, o sólido foi recristalizado com o mínimo de isopropanol aquecido suficiente para dissolver os cristais e borrifadas de acetona como iniciador da nucleação.

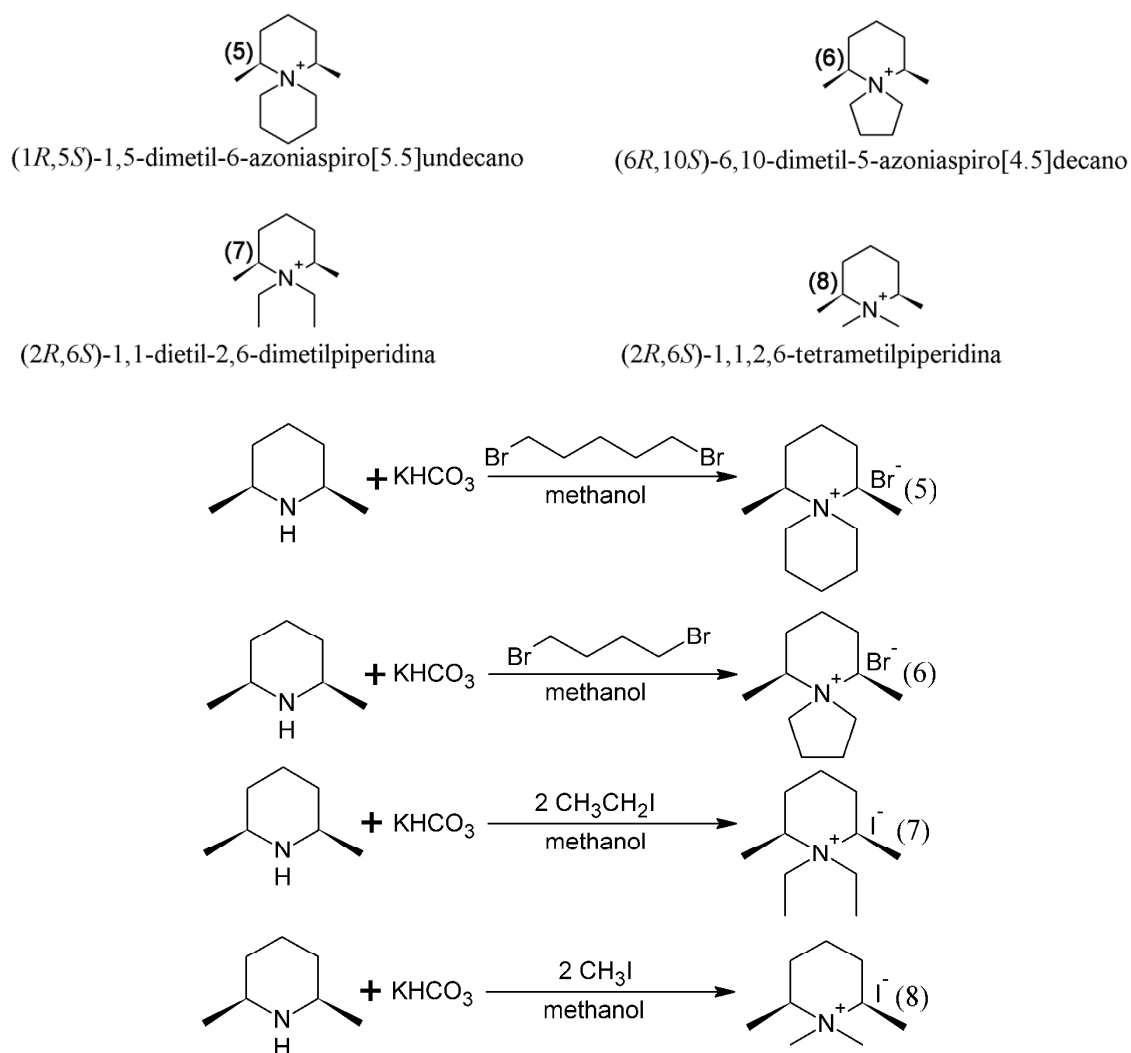


Figura 10 – Reações para a obtenção dos derivados de *cis*-2,6-dimetilpiperidina e seus respectivos nomes IUPAC empregados como agentes direcionadores de estrutura (SDA) na síntese dos materiais de estruturas cristalográficas mistas.

### 6.1.3 Derivado de (S)-Espartênio (SDA (9)).

A síntese do derivado de (S)-Espartênio foi baseada na literatura<sup>82; 83</sup>. Em um balão de 125 mL dilui-se 11,7 g de S- Espartênio em 40 mL de acetona. Em seguida sobre esta solução gotejou-se lentamente 12,2 g de iodeto de metila em temperatura ambiente. A mistura reacional foi mantida sob agitação por 48 horas na ausência de luz e em temperatura ambiente. Ao término das 24 horas adicionou-se à mistura reacional 40 mL de éter etílico, o sólido formado foi filtrado e recristalizado em 2-isopropanol. Na Figura 11 esta representada a estrutura do SDA (9) e a reação descrita anteriormente.

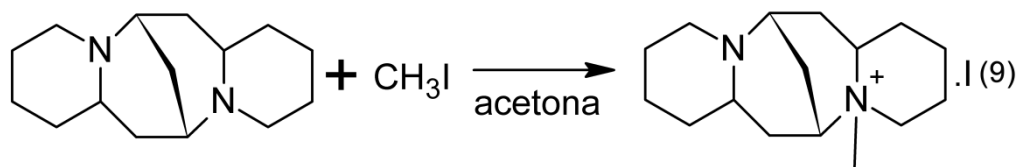


Figura 11- Reação para a obtenção do agente direcionador de estrutura orgânico derivado de (S)-Espartênio, N-metil-espartênio.

#### 6.1.4 Derivados de Dabco (SDAs 10 e 11)

As sínteses dos derivados da molécula de Dabco foram baseadas na literatura<sup>84</sup>. Para a síntese do derivado (10) metil-Dabco (1-metil-4-aza-1-azonobiciclo[2.2.2]octano) como indicado na Figura 12, dissolveu-se 50 mmol de Dabco em 200 mL de tetrahidrofurano e a esta solução adicionou-se gota a gota uma solução contendo 50 mmol de iodeto de metila em 15 mL de tetrahidrofurano. Após a adição ser completada a mistura reacional foi mantida sob agitação em temperatura ambiente por 20 horas. O sólido final obtido foi filtrado e lavado com dietil éter obtendo-se um sólido branco. Na síntese do derivado designado como (SDA11) etil-Dabco (1-etil-4-aza-1-azonobiciclo[2.2.2]octano) indicado na Figura 12, foram dissolvidos 50 mmol da molécula de Dabco em 100 mL de etanol em temperatura ambiente, agitou-se até completa dissolução. A esta solução de Dabco adicionou-se, gota a gota durante 30 minutos, uma solução de 50 mmol de iodeto de etila em 7,5 mL de etanol. Em seguida a temperatura da mistura reacional foi elevada para 50°C e mantida sob agitação por 20 horas. Ao término das 20 horas a reação foi interrompida e deixou-se em repouso por 24 horas. O sólido final obtido foi lavado com dietil éter obtendo-se um sal de coloração branca.

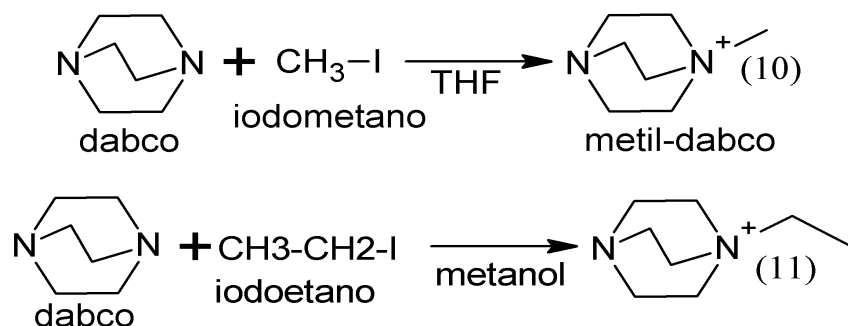


Figura 12 – Estrutura dos direcionadores de estrutura orgânicos (SDAs) derivados da molécula de Dabco sintetizados e empregados no processo de química sol-gel para o preparo dos materiais de estrutura mista.

## 6.2 Síntese dos germanosilicatos

### 6.2.1 Sínteses dos germanosilicatos na ausência de íons lítio.

O método de síntese dos germanosilicatos foi baseada na literatura com o implemento de algumas modificações<sup>18</sup>.

Inicialmente preparou-se uma solução de 3 mmol do agente direcionador de estrutura orgânico podendo ser qualquer molécula orgânica anteriormente sintetizada (Figuras 9, 10, 11, 12) e a esta solução dissolveu-se 19,4 mmols de fluoreto de potássio (Aldrich). Em outro béquer transferiu-se 130 mmols de água, 17,95 mmols de hidróxido de sódio (Merck) e 5,8 mmols de óxido de germânio (Aldrich) e agitou-se até completa dissolução. Em seguida as duas soluções foram combinadas e a elas adicionou-se 15,3 mmols de solução de silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$  8% e  $\text{SiO}_2$  27%) (Aldrich). A mistura reacional foi transferida para uma autoclave Parr e mantida a 180°C por 7 dias. Os produtos cristalinos foram resfriados, filtrados e lavados com água e acetona e secos à temperatura ambiente por 24 horas. Com esta etapa concluída as amostras foram então submetidas às caracterizações físico-químicas.

### 6.2.2 Sínteses dos germanosilicatos na presença de íons lítio.

Em um béquer preparou-se uma solução de 3 mmols do agente direcionador de estrutura orgânico podendo ser qualquer molécula orgânica sintetizada anteriormente (Figuras 9, 10, 11, 12), em seguida adicionou-se 951 mmols de água purificada, 19,4 mmols de fluoreto de potássio (Aldrich) e 24,5 mmols de cloreto de lítio (Aldrich). Em outro béquer dissolveu-se 17,95 mmols de hidróxido de sódio (Aldrich), 5,80 mmols de óxido de germânio (Aldrich) em 130 mmols de água purificada. No passo seguinte as duas soluções foram combinadas e adicionou-se 15,3 mmols de solução de silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$  8% e  $\text{SiO}_2$  27%) (Aldrich). A mistura reacional foi transferida para um reator Parr e mantido a 180°C por 7 dias. Os produtos cristalinos foram resfriados, filtrados e lavados com água e acetona e secos à temperatura ambiente por 24 horas. Com esta etapa concluída as amostras foram então submetidas às caracterizações físico-químicas.

### 6.3 Síntese dos Zirconosilicatos

#### 6.3.1 Síntese dos Zirconosilicatos na ausência de moléculas orgânicas.

As sínteses dos zirconosilicatos foram realizadas de acordo com a literatura com a implementação de algumas modificações<sup>46</sup>. Em um béquer de teflon preparou-se em uma única etapa o sol-gel de síntese, para isso, adicionaram-se na seguinte ordem os respectivos reagentes: Água purificada 7,21 g; solução silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$  8% e  $\text{SiO}_2$  27%), 5,35 g (Aldrich); hidróxido de sódio pellets 1,43 g (Merck); cloreto de sódio 2,0 g (Aldrich); cloreto de potássio 1,0 g (Aldrich); cloreto de zircônio (IV) 0,84 g (Aldrich). A cada adição de um reagente sólido a mistura reacional mantinha-se sobre intensa agitação até completa dissolução, somente em seguida um novo sólido era adicionado até a adição do cloreto de zircônio. Após a adição do último reagente a mistura reacional manteve-se sob agitação por 3h e em seguida a mistura reacional foi transferida para o reator hidrotérmico. O sistema reator/sol-gel foi colocado em estufa e mantido a 200 ou 230°C por 10 dias. Ao término dos 10 dias os produtos cristalinos foram resfriados, filtrados e lavados com água e acetona e secos à temperatura ambiente por 24 horas. Com esta etapa concluída as amostras foram submetidas às caracterizações físico-químicas.

#### 6.3.2 Sínteses dos zirconosilicatos na presença de moléculas orgânicas (SDAs)

Na síntese dos zirconosilicatos em presença das moléculas orgânicas foram empregadas as mesmas quantidades de reagentes utilizados e descritos anteriormente na seção 6.3.1. A variação no processo de síntese sol-gel ocorreu com o incremento das moléculas orgânicas derivadas de cis-2,6-dimetilpiperidina, cis e trans-3,5-dimetilpiperidina, (S)- Espartênio e Dabco. Para cada gel de síntese foram empregadas ou um par de isômeros dos derivados de cis e trans-3,5-dimetilpiperidina ou os derivados de cis-2,6-dimetilpiperidina ou o derivado de Espartênio ou os derivados de Dabco. No gel de síntese foi mantida uma relação fixa 0,02 ou de 0,2 da quantidade de SDA em relação à quantidade de silício. Neste caso a ordem de adição dos reagentes foi modificada, iniciando pela água purificada 7,21 g em seguida a molécula orgânica foi dissolvida com as massas variando por volta de 200 mg para a relação de  $\text{SDA}/\text{Si} = 0,02$  e a massa de 2,0 g para a relação de aproximadamente  $\text{SDA}/\text{Si} = 0,2$ . Em seguida a ordem de adição seguiu-se: solução silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$  8% e  $\text{SiO}_2$  27%) (Aldrich), 5,35 g (Aldrich); hidróxido de sódio pellets (Merck) 1,43 g; cloreto de sódio 2,0 g (Aldrich); cloreto de potássio 1,0 g (Aldrich); cloreto de zircônio (IV) 0,84 g (Aldrich).

A cada adição de um reagente sólido a mistura reacional mantinha-se sobre intensa agitação até completa dissolução e em seguida um novo sólido era adicionado até a adição do cloreto de zircônio. Após a adição do último reagente a mistura reacional manteve-se sob agitação por 3h e em seguida a mistura reacional foi transferida para o reator hidrotérmico. O sistema reator/sol-gel foi colocado em estufa e mantido a 230°C por 10 dias. Ao término dos 10 dias os produtos cristalinos foram resfriados, filtrados e lavados com água e acetona e secos à temperatura ambiente por 24 horas. Com esta etapa concluída as amostras foram submetidas às caracterizações físico-químicas.

#### **6.4 Sínteses dos Vanadosilicatos**

As sínteses dos vanadosilicatos foram realizadas de acordo com a literatura com o implemento de algumas modificações<sup>24 [24]</sup>. Para uma síntese típica, fez-se uma solução dos organocátions derivados de cis e trans-3,5-dimetilpiperidina e cis-2,6-dimetilpiperidina (a estrutura dos derivados podem ser observados nas Figuras 9 e 10) dissolvendo-se em torno de 2 g do SDA em 8,41 g de água purificada. Preparou-se uma segunda solução adicionando-se 3,64 g de solução silicato de sódio (27 % SiO<sub>2</sub>) (Aldrich) em 8,39 g de água purificada, 0,37 g de hidróxido de sódio (Merck) e 1,106 g de fluoreto de potássio (Dinâmica). Uma terceira solução foi preparada dissolvendo-se 2,36 g de sulfato de vanadila (Aldrich) em 8,41 g de água purificada. Após completa dissolução de cada reagente adicionado transferiram-se todas as soluções para um único béquer de teflon e manteve-se sob agitação por aproximadamente 1 hora. No gel de síntese destes materiais foi fixada a razão molar entre agente direcionador de estrutura orgânico e silício = 0,2 (SDA/Si = 0,2). Em seguida mediu-se o pH e transferiu-se a mistura reacional para o reator hidrotérmico. Manteve-se o reator com a mistura reacional sob condições estáticas em estufa na temperatura de 200°C por 7 dias. Os produtos cristalinos foram resfriados, filtrados e lavados com água e acetona e secos em temperatura ambiente por 24 horas. Com esta etapa concluída as amostras foram submetidas às caracterizações físico-químicas.

#### **6.5 Calcinações e trocas iônicas**

##### **6.5.1 Calcinação dos vanadosilicatos para eliminação dos direcionadores orgânicos de estrutura**

A rampa de aquecimento para a calcinação do vanadosilicato preparado na presença dos SDAs foi realizada da seguinte maneira:

- De 25°C a 100°C por 1 hora.
- De 100°C a 200°C por 1 hora.
- De 200°C a 300°C por 1 hora.
- Manteve-se a 300°C por 6 horas para a eliminação do SDA presente no interior do material. Em seguida os vanadosilicatos foram submetidos ao processo de troca iônica descrito a seguir.

### **6.5.2 Troca Iônica com os vanadosilicatos preparados com derivados de cis e trans-3,5-dimetilpiperidina**

Inicialmente preparou-se uma solução de cloreto de amônio 0,5 M; 5,35 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Aldrich) em 100 mL de água purificada.

Para uma garrafa de teflon transferiu-se 30 mL da solução de cloreto de amônio e 1 g do vanadosilicato calcinado. A garrafa foi hermeticamente fechada e colocada em estufa a 80°C e mantida estaticamente por 18 horas.

Ao término deste período as amostras foram filtradas a vácuo e lavadas repetidas vezes com água purificada e acetona. Em seguida a amostra foi seca a 37°C em estufa e então submetida às caracterizações físico-químicas.

### **6.5.3 Calcinação dos vanadosilicatos para eliminação da amônia e formação dos sítios ácidos para utilização como catalisadores**

A rampa de aquecimento utilizada consistiu dos seguintes estágios: Iniciou-se o aquecimento em temperatura ambiente por volta de 25°C atingindo-se a temperatura de 100°C após uma hora. Em seguida a temperatura foi mantida em 100°C por 3 horas. Na etapa seguinte a temperatura foi elevada atingindo-se 200°C após uma hora. No último estágio a temperatura foi aumentada atingindo-se os 300°C e assim mantida por 6 horas para completa eliminação da amônia e formação dos sítios ácidos.

### **6.5.4 Calcinação do zirconosilicatos para eliminação da amônia e formação dos sítios ácidos para utilização como catalisadores**

A rampa de aquecimento utilizada consistiu dos seguintes estágios: Iniciou-se o aquecimento em temperatura ambiente por volta de 25°C atingindo-se a temperatura de 100°C após uma hora. Em seguida a temperatura foi mantida em 100°C por 3 horas. Na etapa seguinte a temperatura foi elevada atingindo-se 200°C após uma hora. Na etapa seguinte a temperatura foi elevada atingindo-se 300°C após uma hora. Em seguida a temperatura foi elevada atingindo-se 400°C após uma hora. No último estágio a temperatura foi aumentada atingindo-se os 500°C e assim mantida por 6 horas para completa eliminação da amônia e formação dos sítios ácidos.

## **6.6 Testes Catalíticos para conversão do Glicerol**

Para os testes catalíticos nas reações de conversão do glicerol foi utilizado 150 mg de catalisador, um reator tubular de vidro, uma bomba de passo com vazão de 6 mL/h para levar a solução de 10% em massa de glicerol em água até o interior do reator e um sistema de avaliação catalítica composto de um forno de aquecimento envolvendo todo o reator com controle de temperatura, e uma linha de gases com controladores de fluxo mássico para alimentação de nitrogênio e oxigênio. Para os testes catalíticos desenvolvidos por um período de 6h tem-se a relação carga massa de 0,15 g de catalisador para 4,54 g de glicerol. O catalisador foi espalhado no interior do reator tubular, tendo como suporte uma camada de lã de vidro. Em seguida o reator contendo o catalisador foi conectado ao sistema de avaliação catalítica. Na parte superior do reator foi fixada a saída da bomba de glicerol e a alimentação dos gases nitrogênio e oxigênio. Além de controlar a natureza da atmosfera (oxidante ou neutra), os gases alimentados a uma vazão de 60 mL/min funcionaram como gases de arraste do glicerol, forçando a sua distribuição homogênea pelo leito catalítico. Nos testes realizados foram utilizadas 3 atmosferas distintas tendo as seguintes proporções: 20% O<sub>2</sub> e 80% N<sub>2</sub> ou 100% de O<sub>2</sub> ou 100% de N<sub>2</sub>. A temperatura do sistema utilizada nos testes catalíticos foram de 300°C ou 320°C. Na parte inferior do reator foi fixado um condensador, encamisado e mantido a 5 °C por um banho termostático com a função de condensar e recolher os produtos da reação. Após a montagem do sistema reacional o fluxo de gases e o forno que envolve todo o reator foram acionados.

Após a retirada da alíquota do condensador sua massa foi quantificada e a esta alíquota foi adicionada uma quantidade de n-butanol, padrão interno, de massa conhecida. Desta mistura de produtos e padrão interno foram retiradas duas gotas e



diluídas em um “vial” contendo isopropanol, que foi utilizado como solvente. Após diversos estudos constatou-se que o uso de um solvente melhora significativamente a reprodutibilidade das análises cromatográficas. As análises de cromatografia em fase gás foram realizadas em um cromatógrafo Shimadzu modelo GC-2014, equipado com uma coluna capilar de dimensões (Rtx-1, 30 m, 0,32 mm, 1  $\mu$ m) e sistema de detecção FID. Os tempos de retenções foram comparados com as substâncias padrões. Para os cálculos de conversão do glicerol ( $\chi_{\text{glicerol}}$ ) e a seletividade dos produtos ( $S$ ) obtidos foram utilizadas as seguintes equações:

$$\chi_{\text{glicerol}}(\%) = \frac{n_{\text{Gl}}^{\text{entrada}} - n_{\text{Gl}}^{\text{saída}}}{n_{\text{Gl}}^{\text{entrada}}} \times 100 \quad (4)$$

$$S(\%) = \frac{n_i}{n_{\text{Gl}}^{\text{entrada}} - n_{\text{Gl}}^{\text{saída}}} \times \frac{Z_i}{Z_{\text{Gl}}} \times 100 \quad (5)$$

Nas equações  $n_{\text{Gl}}^{\text{entrada}}$  e  $n_{\text{Gl}}^{\text{saída}}$  são as vazões molares do glicerol na entrada e na saída (mol/min) do reator;  $n_i$  é a vazão molar dos produtos,  $Z_{\text{Gl}} = 3$  e  $Z_i$  representam o número de átomos de carbono na molécula de glicerol e nos produtos, respectivamente<sup>85</sup>.

## 6.7 Procedimentos e condições experimentais para as caracterizações físico-químicas

**Difração de raios-X:** As análises de difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro Rigaku multiflex operando em 40kV e 40 mA utilizando um filtro de níquel e radiação de Cu – K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). As análises de difração de raios-X foram realizadas no intervalo de  $2\theta$  de 3° a 80° para os germanosilicatos e no intervalo de  $2\theta$  de 3° a 50° para os zirconosilicatos e vanadosilicatos. Em todas as análises a velocidade de varredura foi de 2°.min<sup>-1</sup>. A maior parte das análises de difração de raios-X foram efetuadas em nosso laboratório LACET-IBILCE-UNESP, porém algumas análises foram realizadas junto ao departamento de cristalografia do Instituto de Física de São Carlos-USP.

**Microscopia eletrônica de varredura:** As medidas de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas utilizando o microscópio XL30 FEG e antecipadamente a cada análise toda amostra foi coberta como uma fina camada de ouro. As análises de

microscopia eletrônica de varredura foram realizadas no laboratório de caracterização estrutural do departamento de engenharia de materiais da UFSCar e também junto ao laboratório nacional de nanociências-LNNano.

Ressonância Magnética Nuclear do Estado sólido com rotação no ângulo mágico e polarização cruzada do núcleo de  $^{13}\text{C}$ : Os espectros de  $^{13}\text{C}$ -CPMAS-NMR foram adquiridos em um espectrômetro Bruker DMX 300 NMR operando em campo magnético de 7,05 T e frequência para o núcleo de  $^{13}\text{C}$  de 75,4 MHz. Para a obtenção dos espectros foram utilizados 100 mg de cada amostra e colocadas em rotor de zircônia com tampas de Kel-F e rotacionadas com frequências variando de 10 a 13 kHz. O ângulo mágico foi configurado pela ressonância de  $^{79}\text{Br}$  do brometo de potássio (KBr). Para o experimento de polarização cruzada os espectros foram adquiridos aplicando-se dois pulsos de modulação de fase (sigla em inglês TPPM) para o desacoplamento dos prótons com 75 kHz do campo de força. Para os prótons foi utilizado pulso de  $90^\circ$  com largura de 3,6  $\mu\text{s}$  e tempo de contato de 1 ms, tempo de espera de 5 s, 20000 scans, 4096 pontos e 30 kHz de largura espectral. Os deslocamentos químicos foram referenciados em relação ao tetrametilsilano para os prótons e glicina como referência secundária para  $^{13}\text{C}$ .

Ressonância Magnética Nuclear do Estado sólido com rotação no ângulo mágico de  $^{29}\text{Si}$ : Os espectros de  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR foram adquiridos com pulso de  $90^\circ$  de 5,5  $\mu\text{s}$ , tempo de espera de 30s ( $>5T_1$ ), 8000 scans, 2048 pontos e largura espectral de 30kHz. Os deslocamentos químicos foram referenciados do tetrametilsilano utilizando um padrão externo tetraquis(tetrametilsilil)silano com deslocamento químico em -9,8 ppm para o  $^{29}\text{Si}$  como referência secundária. Para a obtenção dos espectros foram utilizados 100 mg de cada amostra e colocadas em rotor de zircônia com tampas de Kel-F de 2,5 mm e rotacionadas com frequências variando de 10 a 13 kHz.

Ressonância Magnética Nuclear do Estado sólido com rotação no ângulo mágico de  $^{51}\text{V}$ : Para a obtenção dos espectros foram utilizados 300 mg de cada amostra e colocadas em rotor de zircônia de Kel-F e 2,5 mm rotacionadas com frequências variando de 10 a 13 kHz. Para adquirir os espectros foi utilizado um simples e curto pulso de excitação de 1,5  $\mu\text{s}$  ( $\pi/2$ ) com tempo de espera de 2 s, 8000 scans, 8192 pontos e 500 kHz de largura espectral. Os deslocamentos químicos foram referenciados em

relação ao  $\text{VOCl}_3$  utilizando um padrão externo de ortovanadato de sódio ( $\text{Na}_3\text{VO}_4$ ) como referência secundária.

Ressonância Magnética Nuclear do Estado sólido com rotação no ângulo mágico de  $^{19}\text{F}$ : Os espectros de  $^{19}\text{F}$  MAS-NMR foram adquiridos em um espectrômetro Bruker Avance 400 com frequência de Larmor para  $^{19}\text{F}$  de 376,4 MHz. Empregou-se rotor de zircônia de 2,5 mm para deposição da amostra, cerca de 300 mg. Os espectros foram obtidos com a aplicação de pulso de  $90^\circ$  de duração de  $p1 = 4,0 \mu\text{s}$ , com largura do espectro de 400 MHz e tempo de espera entre cada pulso de 10s.. As análises de ressonância magnética nuclear no estado sólido foram realizadas no centro multiusuário de nosso campus, IBILCE-UNESP ( $^{13}\text{C}$  e  $^{29}\text{Si}$ ). No departamento de engenharia de materiais da universidade de Connecticut nos Estados Unidos sob a responsabilidade do Dr. Marcus Giotto ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  e  $^{51}\text{V}$ ). No departamento de química da Universidade Bar-Ilan-Israel sob a responsabilidade do Prof. Dr. Gil Goobes ( $^{29}\text{Si}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{51}\text{V}$ ). No instituto de pesquisa de materiais e testes Bam- Alemanha, sendo as análises efetuadas pelo doutorando Danilo Antônio da Silva sob orientação do Dr. Christian Jaeger ( $^{19}\text{F}$ ).

Análises termogravimétricas: As curvas do comportamento térmico dos materiais foram obtidas em um instrumento Netzsch 429. As amostras, cerca de 8 mg, foram aquecidas em corrente de ar sintético com vazão de  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e taxa de aquecimento de  $10^\circ\cdot\text{min}^{-1}$  em um intervalo de temperatura de 25 até  $1000^\circ\text{C}$ . As análises termogravimétricas foram realizadas na central analítica da Universidade de São Paulo.

Espalhamento Raman: As medidas de espalhamento Raman foram realizadas em um equipamento Bruker – RFS 100, Germany. Os espectros dos materiais foram coletados em temperatura ambiente. Como fonte de excitação foi utilizado laser de Nd:YAG com comprimento de onda de 1064 nm e potência mantida em 90 mW. As análises de espalhamento Raman foram realizadas no Instituto de Química de Araraquara.

Análises de infravermelho: As medidas de absorção da radiação infravermelha pela técnica de FT-IR foram realizadas para estudar as características estruturais dos materiais sintetizados nesse estudo. Os espectros na região do infravermelho foram coletados usando um espectrômetro da marca IRTracer-100 (Shimadzu), a preparação das amostras foram feitas pelo método de pastilhas de KBr. As medidas foram efetuadas na faixa espectral de  $400 \text{ cm}^{-1}$  e  $4000 \text{ cm}^{-1}$ , com resolução espectral de  $4 \text{ cm}^{-1}$ , e uma

média de 16 scans para cada amostra. Todas as análises de FT-IR foram realizadas em nosso laboratório no LACET-IBILCE-UNESP.

Análise de UV-Vis por reflectância difusa: Os espectros de UV-Vis por reflectância difusa foram obtidos em um espectrofotômetro de feixe duplo UV/Vis/NIR da Perkin Elmer Lambda 1050, com esfera integradora e no intervalo de varredura de 190 a 800  $\text{cm}^{-1}$ .

Análises de caracterização dos sítios ácidos pelo método de infravermelho fotoacústico: Inicialmente as amostras foram transferidas para o frasco Schelnk e aquecidas a 150°C sob vácuo por 1 h. Ao término deste período foi injetado argônio no frasco schelnk contendo as amostras para mantê-las em ambiente inerte. Em seguida cuidadosamente são retirados 70 mg da amostra e colocado em capilar de vidro, no passo seguinte a este capilar contendo a amostra foi injetado 6  $\mu\text{L}$  de piridina ou amônia. Este capilar contendo a amostra e a molécula sonda foram inseridos dentro de um forno e mantidos a 150°C por 15 minutos para que ocorra a quimissorção. Por fim, as amostras são removidas do interior do capilar de vidro e colocadas em um suporte para ser submetida as análises de FT-IR. Os espectros de infravermelho foram adquiridos em temperatura ambiente utilizando o equipamento Nicolet iS10 FTIR Spectrometer da Thermo Scientific no intervalo de número de onda de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Para a análise dos sítios ácidos foram feitos espectros da amostra antes de passar pelo tratamento com as moléculas sonda e após passar pelo tratamento com as moléculas sonda. Em seguida utilizando o software Omnic 8.1 fez-se a subtração dos espectros da amostra antes e após o tratamento com a molécula sonda para facilitar a análise da região onde estão presentes as bandas relacionadas a interação da molécula sonda com o sitio ácido do material. As análises de caracterização dos sítios ácidos dos materiais foram realizadas no Instituto de Química da Universidade Humboldt de Berlim-Alemanha sob responsabilidade do doutorando Danilo A. da Silva e sob orientação do Prof. Dr. Erhard Kemnitz.

Análises de BET: As isotermas de adsorção e dessorção foram adquiridas na temperatura de nitrogênio líquido e pressão relativa entre o intervalo de 0,001 e 0,998. As medidas foram realizadas no aparelho Micromeritics. As amostras, cerca de 300 mg, foram colocadas a vácuo e mantidas assim em temperatura de 200°C por 12 h antes de

serem iniciadas as análises. As análises de BET foram realizadas no Instituto de Química de Araraquara.

## **7. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **7.1 Agentes Direcionadores de Estrutura**

#### **7.1.1 Espectros de ressonância magnética nuclear de $^{13}\text{C}$ no estado líquido**

Na Figura 13 estão apresentados os espectros de ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  no estado líquido ( $^{13}\text{C}$  NMR) dos agentes direcionadores de estrutura derivados da mistura cis e trans-3,5-dimetilpiperidina. No espectro do SDA1 Figura 13-(a) observam-se a presença de sete deslocamentos químicos atribuídos aos carbonos que compõem a estrutura desta molécula. Alguns deslocamentos químicos adicionais são observados atribuídos a presença de possíveis subprodutos da reação e do solvente utilizado. No espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR do SDA2 Figura 13-(b) observam-se 14 deslocamentos químicos, sendo que 6 são atribuídos aos átomos de carbono que compõem a estrutura da molécula. Ao passo que os 8 deslocamento químicos adicionais são atribuídos a presença do solvente empregado no processo de síntese, a formação de subprodutos e também a presença do reagente de partida.

No Espectro do SDA3 Figura 13-(c) observa-se a presença de seis deslocamentos químicos atribuídos aos onze átomos de carbono que compõem a estrutura deste derivado. Os deslocamentos químicos centrados por volta de 7 e 17 ppm são atribuídos ao carbonos dos grupos metila. O deslocamento químico adicional localizado por volta de 49 ppm é atribuído ao carbono presente no metanol, solvente empregado para a síntese deste derivado. O espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR do SDA4 apresenta 5 deslocamentos químicos atribuídos aos nove átomos de carbono presentes na estrutura da molécula, como demonstrado na figura 13-(d). O deslocamento químico adicional centrado por volta de 49 ppm é atribuído ao átomo de carbono presente na estrutura do metanol, empregado como solvente para a síntese desta molécula. Cabe ser ressaltado que os direcionadores SDA3 e 4 foram recristalizados e obtidos de forma mais pura quando comparados com os SDAs 1 e 2 como observado nos espectros de  $^{13}\text{C}$  NMR. A atribuição dos sinais foram baseadas na literatura<sup>86</sup>.

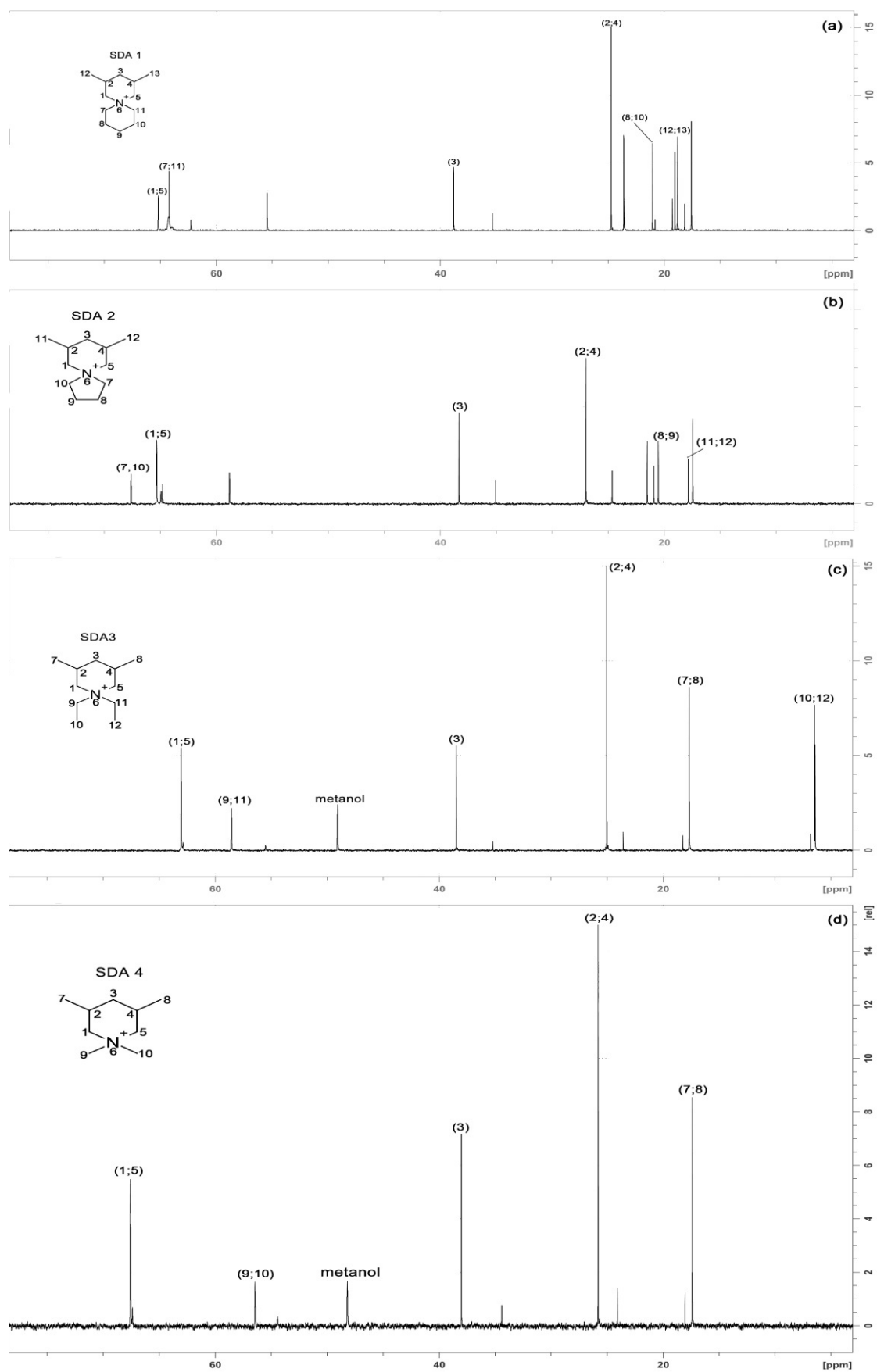


Figura 13 – Espectros de  $^{13}\text{C}$  NMR no estado líquido dos direcionadores de estruturas derivados da mistura cis e trans-3,5-dimetilpiperidina.

## 7.2 Germanosilicatos

No desenvolvimento deste trabalho de pesquisa foram testadas dezoito diferentes condições de síntese pelo processo de química sol-gel para a obtenção de germanosilicatos. As diferenças entre os dezoito métodos propostos foram o emprego de onze moléculas orgânicas de estruturas químicas distintas e para onze situações foi empregado, conjuntamente com os direcionadores de estrutura, o íon lítio.

### 7.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura dos Germanosilicatos

Nas figuras abaixo (14 e 15) são mostradas as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos germanosilicatos preparados na presença e na ausência de íons lítio. Na figura 14 estão apresentadas as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura em diferentes resoluções do germanosilicato sintetizado na presença de íons lítio e utilizando como agente direcionador de estrutura a molécula orgânica quiral (1R,5S)-1,5-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano SDA (5) em temperatura de envelhecimento de 180°C por 7 dias, pH 13 do gel de síntese e razão SDA/Si = 0,2. A estrutura desta molécula pode ser vista na Figura 10. Cabe ser ressaltado neste ponto que todos germanosilicatos sintetizados na presença de íons lítio apresentam morfologia bastante semelhantes (Anexo 1), desta forma aqui são apresentados os resultados referentes a uma amostra. Pode-se observar que a morfologia predominante deste material são as placas sobrepostas e intercrescidas.

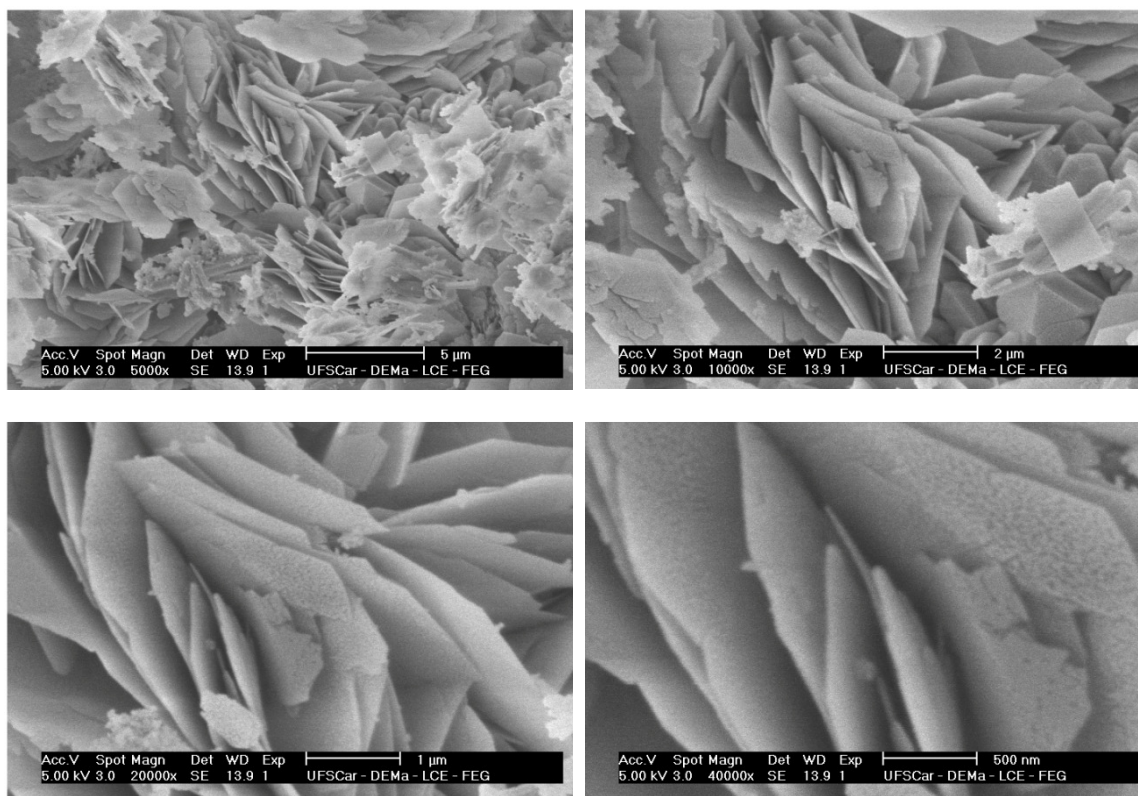


Figura 14– Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura em diferentes resoluções do germanosilicato sintetizado na presença de íons lítios e do SDA 5 em temperatura de 180°C por 7 dias, pH 13 do gel de síntese e razão SDA/Si = 0,2.

Na figura 15 estão apresentadas as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura em diferentes resoluções do germanosilicato sintetizado na ausência de íons lítio e utilizando como agente direcionador de estrutura a molécula orgânica quiral (1R,5S)-1,5-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano SDA(5) em temperatura de envelhecimento de 180°C por 7 dias, pH 13 do gel de síntese e razão SDA/Si = 0,2. A estrutura desta molécula pode ser vista na Figura 10. Cabe ser ressaltado neste ponto que todos germanosilicatos sintetizados na ausência de íons lítio apresentaram morfologia bastante semelhantes (Anexo 1), desta forma, aqui são apresentados os resultados referentes a uma única amostra. Pode-se observar que o material apresentado possui a forma de cubos intercrescidos predominando em sua morfologia. Já na micrografia obtida em resolução de 1 µm o material possui morfologia semelhante ao formato de uma couve flor.



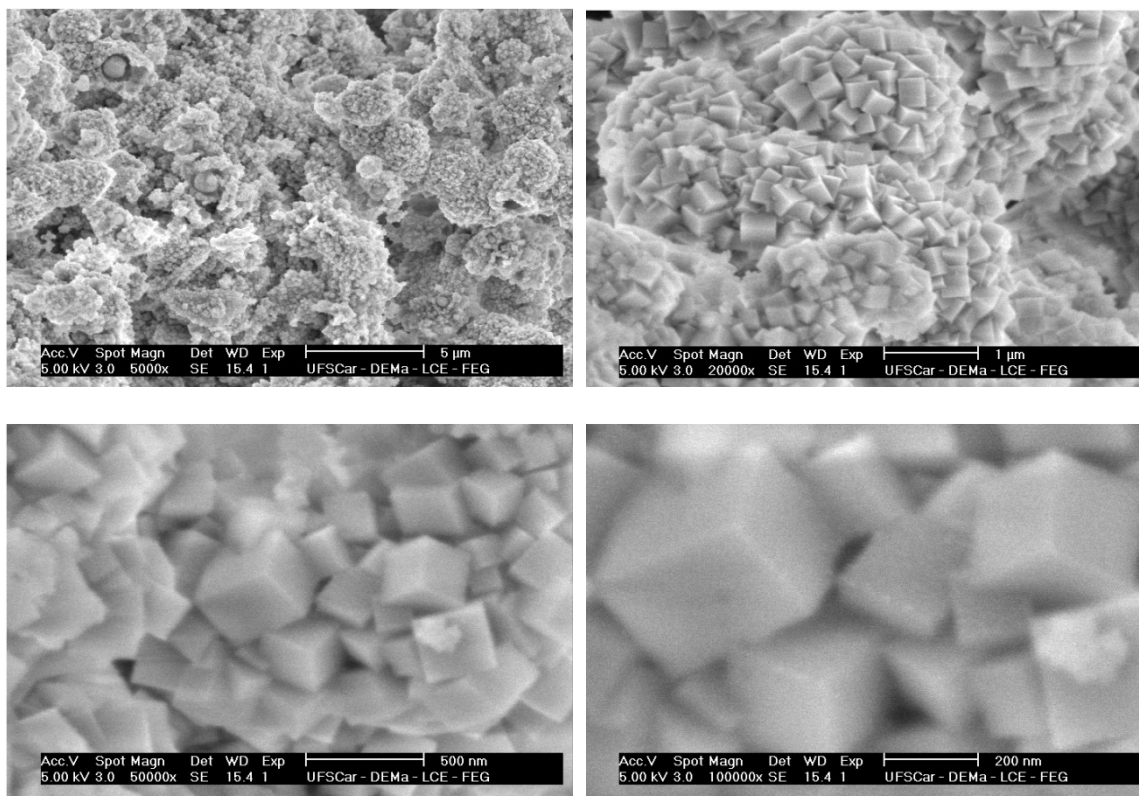


Figura 15– Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do germanosilicato sintetizado na ausência de íons lítio e na presença do SDA (5) (1R,5S)-1,5-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano em temperatura de envelhecimento de 180°C por 7 dias, pH 13 do gel de síntese e razão SDA/Si = 0,2.

### 7.2.2 Análises por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX)

Na Figura 16 apresenta-se o espectro de EDX do germanosilicato sintetizado na ausência de íons lítio e utilizando como agente direcionador de estrutura a molécula orgânica quiral SDA(5), (1R,5S)-1,5-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano. Este material foi preparado em temperatura de envelhecimento de 180°C por 7 dias, pH 13 do gel de síntese e razão SDA/Si = 0,2. Na tabela 3 encontram-se os valores em porcentagem dos elementos que constituem o germanosilicato descrito nesta seção. Observa-se que a proporção de germânio na constituição do material em relação ao silício é maior, aproximadamente 2 átomos de Ge para cada átomo de Si. Desta forma a ação do agente direcionador de estrutura (1R,5S)-1,5-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano nas condições de química sol-gel descritas favoreceu a incorporação dos átomos de germânio na rede cristalográfica do material.

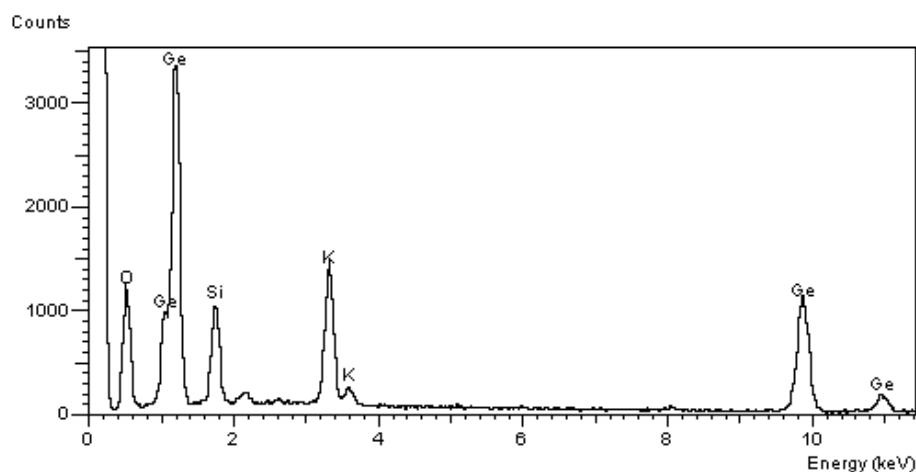


Figura 16 – Espectro de EDX do germanosilicato preparado na ausência de íons lítio.

Tabela 3 – Valores em porcentagem atômica e em peso dos elementos encontrados no germanosilicato sintetizado na presença do SDA (5) e na ausência dos íons lítio.

Elemento	(%) peso	(%) Atômica
Oxigênio	39,2	67,3
Silício	7,70	7,54
Potássio	15,5	10,8
Germânio	37,6	14,3

Na figura 17 apresenta-se o espectro de EDX do germanosilicato preparado na presença de íons lítio e utilizando como agente direcionador de estrutura a molécula orgânica quiral SDA(5), (1R,5S)-1,5-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano. Este material foi sintetizado em temperatura de envelhecimento de 180°C por 7 dias, pH 13 do gel de síntese e razão SDA/Si = 0,2. Na tabela 4 estão dispostos os valores em porcentagem dos átomos presentes no germanosilicato sintetizado. Pela análise de EDX constata-se que a constituição atômica deste material é de 1 átomo de Ge para cada 3 átomos de Si aproximadamente.

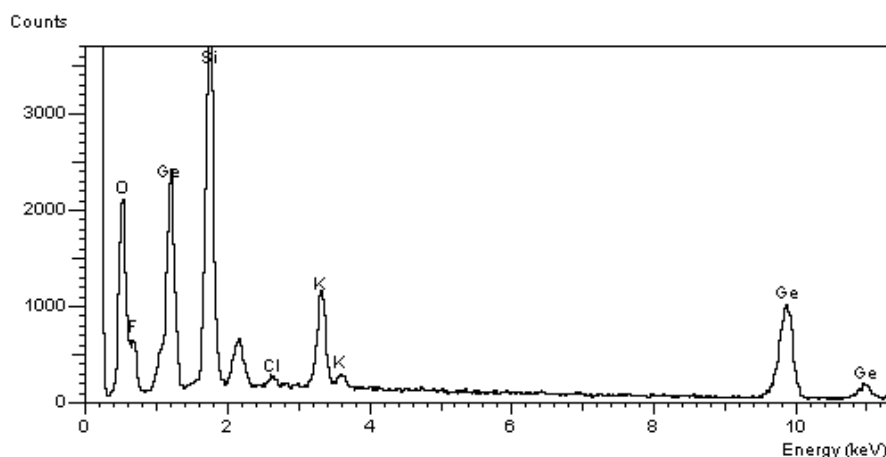


Figura 17 – Espectro de EDX do germanosilicato sintetizado na presença de íons lítio.

Tabela 4 – Valores em porcentagem atômica e em peso dos elementos encontrados no germanosilicato sintetizado na presença do SDA (5) e dos íons lítio.

Elemento	(%) peso	(%) Atômica
Oxigênio	38,5	54,6
Flúor	16,4	19,6
Silício	19,2	15,5
Cloro	0,63	0,41
Potássio	7,45	4,32
Germânio	17,7	5,54

### 7.2.3 Análises termogravimétricas

Nas Figuras 18 e 19 estão apresentadas as curvas das análises termogravimétricas dos germanosilicatos sintetizados na presença e na ausência de íons lítio. Na Figura 18 tem-se a curva do comportamento térmico do germanosilicato sintetizado na ausência de íons lítio e tendo como agente direcionador de estrutura orgânico SDA(1), constituído pela mistura de moléculas (2S,4S)-2,4-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano e (2R,4S)-2,4-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano. Na Figura 18 observa-se um pico de perda de massa por volta de 100°C atribuída a evaporação da água presente na superfície e nos sistemas de canais, poros e cavidades do material. Já o pico de perda de massa por volta de 230°C pode ser atribuído a queima e decomposição do agente direcionador de estrutura orgânico. No anexo 2 tem-se os difratogramas de raios-X do material após ser submetido ao processo de calcinação na temperatura de 550°C.

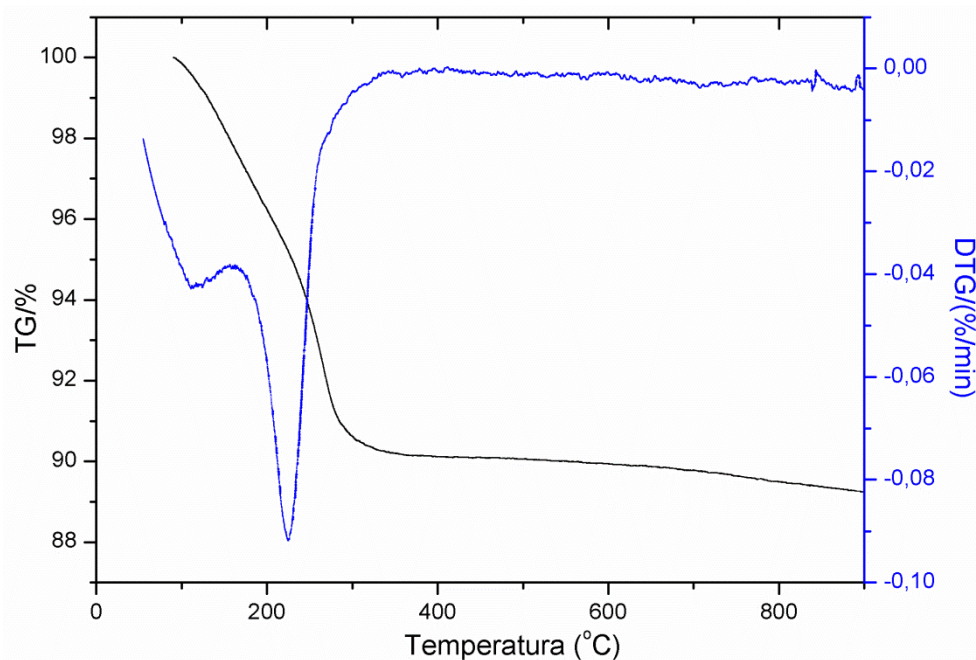


Figura 18 – Análise termogravimétrica do germanosilicato sintetizado na ausência de íons lítio e na presença do SDA(1), (2S,4S)-2,4-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano e (2R,4S)-2,4-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano.

Na Figura 19 é apresentada a curva de análise térmica do germanosilicato sintetizado na presença de íons lítio e utilizando como agente direcionador de estrutura SDA(1), formado pela mistura de moléculas orgânicas quirais (2S,4S)-2,4-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano e (2R,4S)-2,4-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano. (Estrutura destas moléculas na Figura 9). Os picos de perda de massa por volta de 50°C e 100°C são atribuídas a perda de moléculas de água que estariam adsorvidas na superfície do material e ou no sistema de canais e cavidades. O pico de perda de massa por volta de 230°C pode ser atribuído a queima e decomposição do agente direcionador de estrutura orgânico. Já o pico de perda de massa por volta de 550°C é atribuído a moléculas de água formadas pela condensação dos grupos silanóis causando modificações e possível reordenamento na estrutura cristalográfica do material podendo dar origem a um novo material com características cristalográficas diferentes do material original. O pico de perda de massa por volta de 750°C corresponde a perda de água formada a partir da condensação dos grupos silanóis que possivelmente provoca o colapso total da estrutura do material e assim causando a perda do ordenamento atômico a longo alcance. No anexo 2 está apresentado o padrão de difração de raios-X deste germanosilicato submetido ao processo de calcinação na temperatura de 450°C.

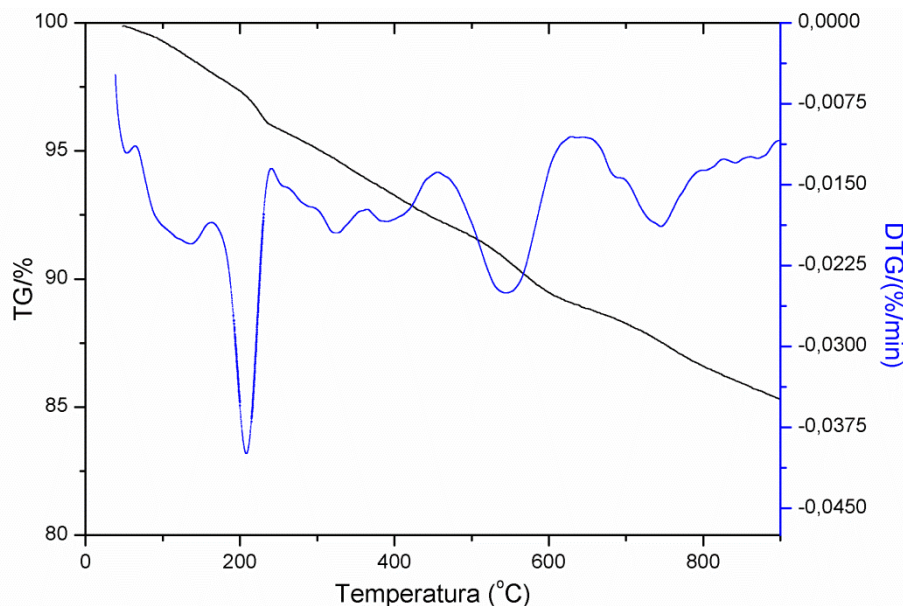


Figura 19 – Análise térmica do germanosilicato sintetizado na presença de íons lítio e do SDA (1), composto pela mistura racêmica de (2S,4S)-2,4-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano e (2R,4S)-2,4-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano.

## 7.2.4 Difração de raios-X

### 7.2.4.1 Germanosilicatos sintetizados na presença de derivados quirais de cis e trans-3,5-dimetilpiperidina

Os padrões de difração de raios-X dos germanosilicatos sintetizados na ausência de íons lítio e empregando como agentes direcionadores de estruturas os derivados quirais de cis e trans-3,5-dimetilpiperidina estão apresentados na Figura 20. No difratograma denominado como (m) na Figura 20 tem-se o material sintetizado com o SDA (1) formado pela mistura das moléculas quirais (2S,4S)-2,4-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano e (2R,4S)-2,4-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano. O padrão de difração de raios-X denominado (l) na Figura 20 é atribuído ao germanosilicato sintetizado na presença do SDA(2) formado pela mistura de moléculas orgânicas quirais (7S,9S)-7,9-dimetil-5-azoniaspiro[4.5]decano e (7R,9S)-7,9-dimetil-5-azoniaspiro[4.5]decano. Já o padrão de difração denominado como (k) na Figura 20 é atribuído ao material sintetizado com o SDA (3) formado pela mistura de moléculas orgânicas quirais (3S,5S)-1,1-dietil-3,5-dimetilpiperidina e (3R,5S)-1,1-dietil-3,5-dimetilpiperidina. As estruturas destas moléculas (SDAs) podem ser observadas na Figura 9. As sínteses dos germanosilicatos citados acima foram realizadas em

temperatura de envelhecimento de 180°C por 7 dias, em pH por volta de 13 do gel de síntese e razão molar SDA/Si = 0,2. Pela análises dos dados apresentados pode-se observar que a mistura racêmica dos três diferentes direcionadores orgânicos de estrutura agem favorecendo a cristalização de materiais com estruturas cristalográficas semelhantes. Os germanosilicatos sintetizados possuem picos de difração bem estreitos e intensos indicando a presença de fases bem definidas, ou seja, materiais com alta cristalinidade. A indexação das posições dos picos de difração de Bragg ( $2\theta$ ) e as intensidades relativas utilizando o programa TREOR 90 destes germanosilicatos mostram que os mesmos possuem parâmetros de célula unitária  $a = b = 7.61 \text{ \AA}$ ,  $c = 16.23 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , volume =  $941.31 \text{ \AA}^3$ . Os padrões de difração destes materiais foram submetidos à busca comparativa em bibliotecas de dados relacionados aos padrões de difração de raios-X de todos os materiais microcristalinos reportados na literatura e tudo indica que tratam-se de novos germanosilicatos.

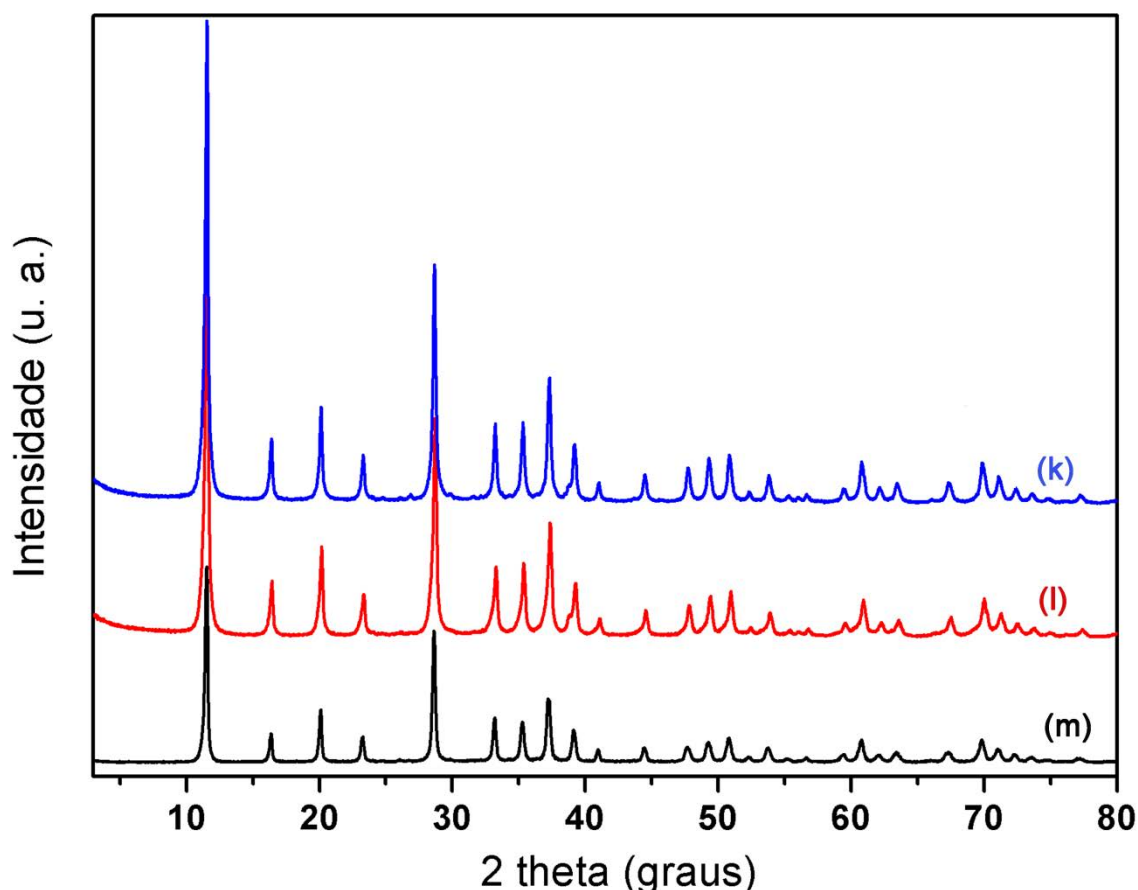


Figura 20 – Difratoograma de raios-X dos germanosilicatos sintetizados com derivados de cis e trans-3,5-dimetilpiperidina e na ausência de íons lítio.

Na tabela 5 são apresentados os dados de difração de raios-X indicando as distâncias interplanares e suas intensidades relativas do germanosilicato sintetizado na ausência de íons lítio e na presença do SDA(2) formado pela mistura das moléculas orgânicas quirais (7S,9S)-7,9-dimetil-5-azoniaspiro[4.5]decano e (7R,9S)-7,9-dimetil-5-azoniaspiro[4.5]decano em temperatura de envelhecimento de 180°C por 7 dias, pH 13 do gel de síntese e razão SDA/Si = 0,2.

Tabela 5 – Dados relacionados ao difratograma denominando como (c) na Figura 20. Distâncias interplanares e intensidades relativas do germanosilicato sintetizado na ausência de íons lítio.

d(Å)	I/I <sub>0</sub>	d(Å)	I/I <sub>0</sub>
7.67	100	1.79	11
5.40	15	1.74	3
4.40	22	1.70	7
3.81	11	1.66	3
3.31	3	1.64	2
3.11	53	1.62	3
2.99	3	1.55	4
2.83	3	1.52	10
2.78	3	1.49	4
2.69	18	1.46	5
2.61	3	1.41	2
2.54	19	1.38	5
2.47	3	1.34	10
2.41	28	1.32	7
2.29	14	1.30	4
2.19	5	1.28	3
2.06	2	1.26	2
2.03	7	1.23	3
1.84	11		

Na Figura 21 (a) são apresentados os padrões de difração de raios-X dos germanosilicatos sintetizados na presença de íons lítio e dos agentes direcionadores de estruturas derivados de cis e trans-3,5-dimetilpiperidina. As sínteses foram realizadas em temperatura de envelhecimento de 180°C por 7 dias, pH 13 do gel de síntese e razão SDA/Si = 0,2. Na Figura 21 (a) o padrão de difração descrito como (a) é atribuído ao germanosilicato sintetizado na presença do SDA(4) constituido pela mistura das moléculas (3R,5S)-1,13,5-tetrametilpiperidina e (3S,5S)-1,13,5-tetrametilpiperidina. O padrão de difração denominado como (b) na Figura 21 (a) é atribuído ao germanosilicato sintetizado na presença da mistura das moléculas orgânicas quirais

(3S,5S)-1,1-dietil-3,5-dimetilpiperidina e (3R,5S)-1,1-dietil-3,5-dimetilpiperidina, SDA(3). O padrão de difração do material em (c) na Figura 21 (a) é atribuído ao germanosilicato sintetizado na presença da mistura das moléculas orgânicas quirais (7S,9S)-7,9-dimetil-5-azoniaspiro[4.5]decano e (7R,9S)-7,9-dimetil-5-azoniaspiro[4.5]decano, SDA(2). Em (d) na Figura 21 (a) o padrão de difração é atribuído ao germanosilicato sintetizado na presença da mistura de moléculas orgânicas quirais (2S,4S)-2,4-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano e (2R,4S)-2,4-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano, SDA(1) (a estrutura destas moléculas estão apresentadas na Figura 9). Os padrões de difração de raios-X de todos os germanosilicatos sintetizados e aqui apresentados possuem picos de difração de Bragg coincidentes e localizados em  $2\theta = 8,8^\circ; 11,5^\circ; 16,3^\circ; 17,9^\circ; 18,8^\circ; 19,6^\circ; 23,2^\circ; 28,5^\circ; 33,0^\circ; 34,5^\circ; 34,9^\circ; 37,7^\circ$ . Observa-se que os germanosilicatos sintetizados na presença dos SDAs 3 e 2 assemelham-se por apresentar os mesmos picos de difração de Bragg adicionais em relação aos picos anteriormente descritos. Estes picos estão localizados em  $2\theta = 31,7^\circ; 39,8^\circ; 40,4^\circ$ . Por outro lado os germanosilicatos que geraram os difratogramas denominados como (a) e (d) na Figura 21 (a) possuem os padrões de difração de raios-X semelhantes por não apresentarem os picos de difração de Bragg centrados em  $2\theta = 31,7^\circ; 39,8^\circ; 40,4^\circ$ . Assim como descrito anteriormente o padrão de difração de raios-X destes germanosilicatos foram submetidos a uma busca comparativa em relação ao padrão de difração de raios-X de outros materiais microcristalinos reportados na literatura. Na busca realizada somente dois materiais se aproximaram do padrão de difração de raios-X dos germanosilicatos sintetizados neste trabalho como pode ser observado na Figura 21 (b). O material que mais se aproximou trata-se de um aluminossilicato denominado como LEV (código designado pela associação internacional das zeólitas (IZA)).

Outro ponto a ser ressaltado em relação a síntese destes materiais é a ação dos íons lítio em conjunto com as moléculas orgânicas favorecendo a cristalização de germanosilicatos com características cristalográficas diferentes dos germanosilicatos sintetizados na ausência dos íons lítio.



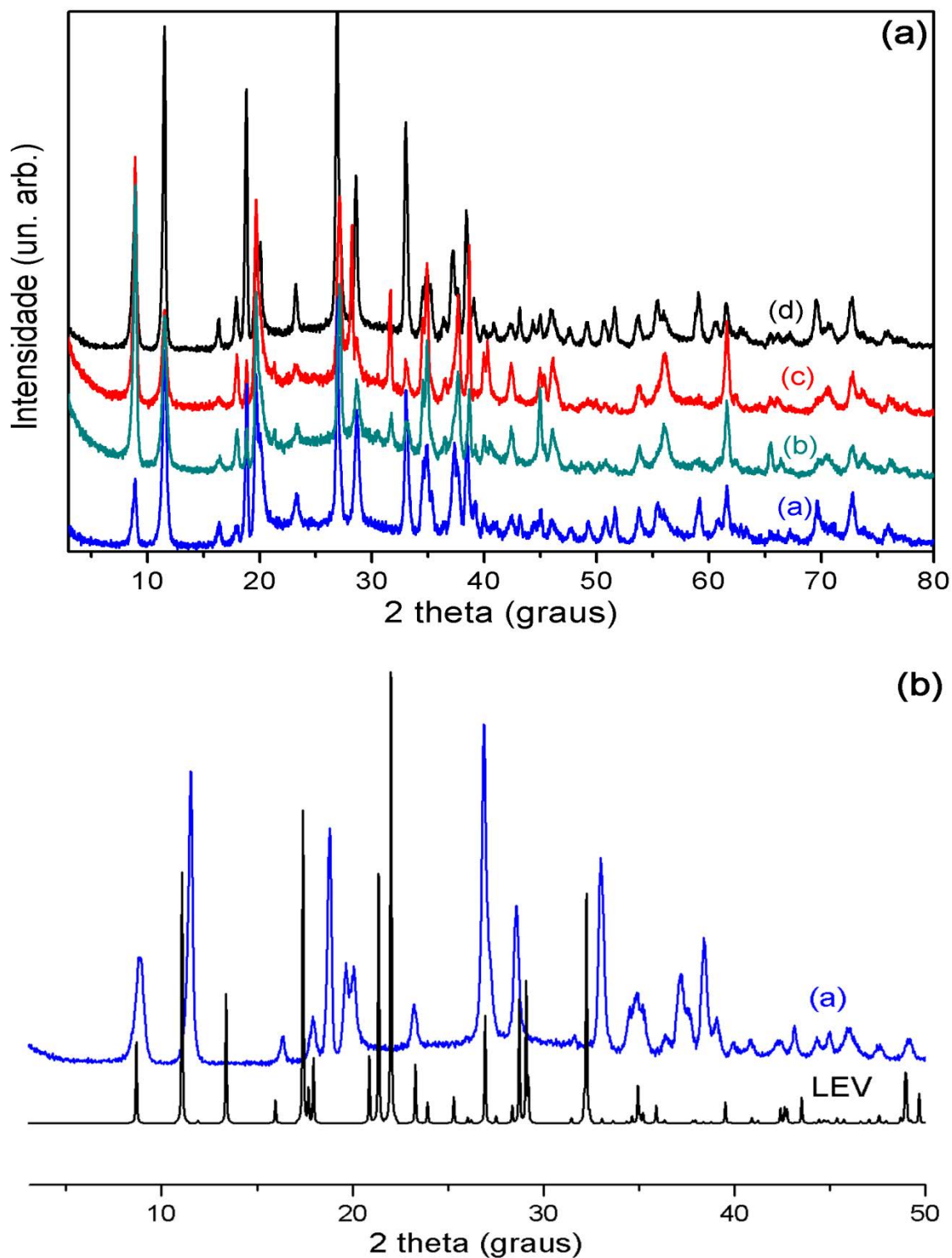


Figura 21- Em (a) difratograma de raios-X dos germanosilicatos sintetizados em presença dos íons lítio e utilizando como agentes direcionadores de estrutura moléculas orgânicas derivadas de cis e trans-3,5-dimetilpiperidina. Em (b) comparação entre os difratogramas de raios-X do germanosilicato (a) e do aluminossilicato denominado como LEV.

Na tabela 6 estão dispostos os dados relacionados ao padrão de difração de raios-X contendo as distâncias interplanares e suas intensidades relativas do germanosilicato sintetizado na presença de ions lítio e utilizando a mistura das moléculas orgânicas quirais (7S,9S)-7,9-dimetil-5-azoniaspiro[4.5]decano e (7R,9S)-7,9-dimetil-5-azoniaspiro[4.5]decano, SDA2. Difratoograma (c) na figura 21 (a).

Tabela 6 – Dados de difração de raios-X relacionados as distâncias interplanares e suas intensidades relativas do germanosilicato preparado na presença de ions lítio e utilizando a mistura de moléculas orgânicas quirais (7S,9S)-7,9-dimetil-5-azoniaspiro[4.5]decano e (7R,9S)-7,9-dimetil-5-azoniaspiro[4.5]decano, SDA2.

d(Å)	I/I <sub>0</sub>	d(Å)	I/I <sub>0</sub>
9.90	10	1.25	16
7.66	58	2.22	15
5.40	9	2.12	20
4.92	20	2.08	10
4.70	20	2.01	34
4.50	100	1.96	20
4.16	20	1.95	14
4.06	15	1.81	9
3.96	15	1.70	15
3.80	22	1.63	21
3.59	15	1.57	10
3.28	64	1.52	10
3.11	36	1.50	28
2.92	19	1.48	10
2.82	22	1.42	15
2.70	23	1.40	10
2.59	35	1.34	9
2.56	47	1.33	11
2.46	16	1.29	14
2.38	38	1.28	12
2.32	34	1.27	8
2.29	15	1.25	9

#### 7.2.4.2 Germanosilicatos sintetizados na presença de derivados quirais de cis-2,6-dimetilpiperidina

Na Figura 22 o difratograma de raios-X denominado (x) é atribuído ao germanosilicato preparado na presença da molécula orgânica (2R,6S)-1,1,2,6-tetrametilpiperidina, SDA(8). Em (y) tem-se o germanosilicato sintetizado na presença da molécula orgânica quiral (2R,6S)-1,1-dietil-2,6-dimetilpiperidina, SDA(7). Em (z)

tem-se o germanosilicato sintetizado na presença da molécula orgânica quiral (6R,10S)-6,10-dimetil-5-azoniaspiro[4.5]decano, SDA(6). Em (w) tem-se o germanosilicato sintetizado na presença da molécula orgânica quiral (1R,5S)-1,5-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano, SDA(5). A estrutura química das moléculas quirais aqui citadas podem ser observadas na Figura 10. Estes germanosilicatos foram preparados em temperatura de envelhecimento de 180°C por 7 dias, pH 13 do gel de síntese, razão SDA/Si = 0,2 e em presença dos íons lítio. Pelos padrões de difração de raios-X evidencia-se que a ação destes derivados de cis-2,6-dimetilpiperdina juntamente com os íons lítio cristalizam germanosilicatos apresentando características cristalográficas bastante semelhantes. Os quatro germanosilicatos sintetizados apresentam os mesmos picos de difração de Bragg localizados em  $2\theta = 8,8^\circ; 11,5^\circ; 16,3^\circ; 17,9^\circ; 18,8^\circ; 19,6^\circ; 20,0^\circ; 23,3^\circ; 26,8^\circ; 28,5^\circ; 33,0^\circ; 34,5^\circ; 34,8^\circ; 37,2^\circ; 37,6^\circ; 38,3^\circ$ . O germanosilicato sintetizado na presença de íons lítio e na presença do SDA(8) apresenta um único pico adicional em relação aos outros materiais sintetizados centrado em  $2\theta = 38,7^\circ$  e de alta intensidade indicando a presença de uma fase que não esta presente nos outros germanosilicatos. A literatura reporta a utilização dos derivados de cis-2,6-dimetilpiperidina como agentes direcionadores de estrutura tanto em meio básico como em meio contendo íons fluoreto favorecendo a cristalização de materiais cristalinos microporosos com mesma estrutura<sup>87; 88[87,88]</sup>. Nos trabalhos mencionados a utilização dos derivados de cis-2,6-dimetilpiperidina favoreceram nas mesmas condições de química sol-gel, meio ácido e na presença de ions fluoreto, a cristalização dos aluminossilicatos SSZ-35 e SSZ-34 e em outras condições descritas, meio alcalino e ausência de íons fluoreto, alguns derivados de cis-2,6-dimetilpiperidina direcionaram a cristalização da zeólita Beta<sup>88</sup>. Por esse motivo aqui constata-se que estas moléculas em conjunto com o íon lítio agem da mesma forma, ou melhor, direcionam a cristalização dos germanosilicatos com mesmas características estruturais.

Outro ponto a ser observado nos difratogramas de raios-X são os picos de difração de difração de Bragg em 2 theta menores. A estes picos são atribuidos as distâncias interplanares maiores e por se tratarem de materiais microporosos estas distâncias interplanares podem indicar possivelmente o diâmetro dos poros que estão presentes nas estruturas dos germanosilicatos, assim como para os demais materiais, zirconossilicatos e vanadosilicatos.

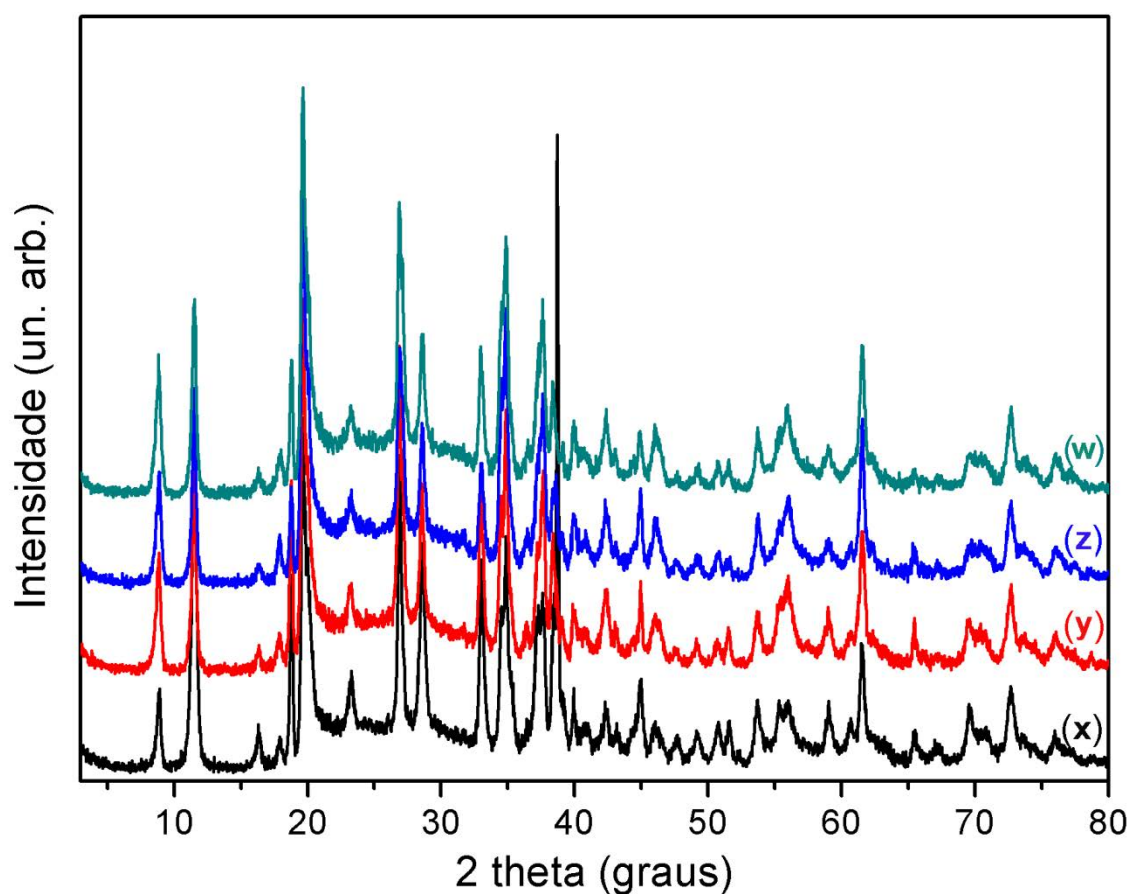


Figura 22 – Difratomogramas de raios-X dos germanosilicatos sintetizados empregando agentes direcionadores de estrutura derivados de *cis*-2,6-dimetilpiperidina e na presença de íons lítio.

Na tabela 7 estão dispostos os dados de difração de raios-X como distâncias interplanares e intensidades relativas relacionados ao germanosilicato sintetizado na presença de íons lítio e utilizando como agente direcionador de estrutura a molécula quiral (2R,6S)-1,1-dietil-2,6-dimetilpiperidina denominado como SDA(7), correspondendo ao difratograma de raios-X denominado como (y) na Figura 22.

Tabela 7 – Distâncias interplanares e intensidades relativas do germanosilicato sintetizado na presença de íons lítio e utilizando como agente direcionador de estrutura a molécula orgânica quiral (2R,6S)-1,1-dietil-2,6-dimetilpiperidina (SDA 7).

d(Å.)	I/I <sub>0</sub>	d(Å.)	I/I <sub>0</sub>
9,99	38	2,14	20
7,65	76	2,01	26
4,95	7	1,97	13
4,71	59	1,76	9
4,52	100	1,70	14
3,31	96	1,64	22
3,29	48	1,56	12
3,12	45	1,52	7
2,71	54	1,50	40
2,59	54	1,42	17
2,57	54	1,35	12
2,38	52	1,33	8
2,34	31	1,30	23

Na Figura 23 são apresentados os padrões de difração de raios-X dos germanosilicatos sintetizados na ausência de íons lítio, porém utilizando como agentes direcionadores de estruturas moléculas orgânicas quirais derivadas de cis-2,6-dimetilpiperidina. O difratograma de raios-X denominado como (q) na Figura 23 foi obtido do germanosilicato sintetizado com a molécula orgânica quiral (1R,5S)-1,5-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano, SDA(5). Na Figura 23 o padrão de difração de raios-X denominado como (p) foi obtido do germanosilicato sintetizado na presença da molécula orgânica quiral (6R,10S)-6,10-dimetil-5-azoniaspiro[4.5]decano, SDA(6). O padrão de difração de raios-X denominado como (o) na Figura 23 é atribuído ao germanosilicato sintetizado na presença da molécula orgânica quiral (2R,6S)-1,1-dietil-2,6-dimetilpiperidina, SDA(7). A estrutura química das moléculas orgânicas no texto acima citadas estão dipostas na Figura 10. Os germanosilicatos aqui apresentados foram sintetizados em temperatura de envelhecimento de 180°C por 7 dias, pH 13 do gel de síntese e razão SDA/Si = 0,2. Os germanosilicatos sintetizados na presença dos SDAs (5) e (7) apresentam as mesmas características cristalográficas com picos de difração de Bragg localizados em  $2\theta = 11,5^\circ; 16,4^\circ; 20,2^\circ; 23,3^\circ; 28,7^\circ; 33,3^\circ; 35,3^\circ; 37,3^\circ; 39,2^\circ; 41,0^\circ; 44,5^\circ; 47,8^\circ; 49,4^\circ; 50,9^\circ; 52,3^\circ; 53,8^\circ; 55,3^\circ; 56,7^\circ; 59,5^\circ; 60,9^\circ; 62,3^\circ; 63,6^\circ; 67,4^\circ; 70,0^\circ; 71,2^\circ; 72,4^\circ; 73,7^\circ$ . Por outro lado o germanosilicato sintetizado na

presença do SDA (6) favoreceu a cristalização de um material com características cristalográficas distintas em relação aos materiais sintetizados na presença dos SDAs (5) e (7). O difratograma denominado como (p) na Figura 23 não apresenta picos de difração de Bragg coincidentes em relação aos outros germanosilicatos aqui descritos. Os picos de difração de Bragg do difratograma denominado como (p) estão localizados em  $2\theta = 11,4^\circ; 16,2^\circ; 18,7^\circ; 19,9^\circ; 23,0^\circ; 25,8^\circ; 28,3^\circ; 30,9^\circ; 32,8^\circ; 34,8^\circ; 36,8^\circ; 38,2^\circ; 38,7^\circ; 40,5^\circ; 44,0^\circ; 44,5^\circ; 47,2^\circ; 48,7^\circ; 50,2^\circ; 51,6^\circ; 53,1^\circ; 54,6^\circ; 56,0^\circ; 58,7^\circ; 60,0^\circ; 61,3^\circ; 62,6^\circ; 64,7^\circ; 66,5^\circ; 69,0^\circ; 70,1^\circ; 71,4^\circ; 72,6^\circ; 73,8^\circ; 76,2^\circ$ . Alguns pontos experimentais podem ser levantados para que possa ser elucidada esta diferença no padrão de difração de raios-X. Por exemplo, a variação do pH do gel de síntese durante o processo de cristalização do material, outro fator que pode interferir nas características cristalográficas do material final obtido esta relacionado com a flexibilidade da estrutura da molécula orgânica utilizada como agente direcionador de estrutura<sup>89</sup>. Neste caso específico a variação do pH do gel de síntese entre exatamente 13,5 no início do processo de síntese e o pH 9 no final do processo de síntese indica que durante o período de envelhecimento e cristalização as mobilidades dos íons foram alterados assim como a formação e a estabilidade dos complexos de germânio e silício favorecendo desta forma a obtenção de um material com características bem distintas em comparação aos germanosilicatos (o) e (q) na Figura 23. Para os outros germanosilicatos sintetizados esta variação pronunciada do pH durante o processo de síntese não foi observado.

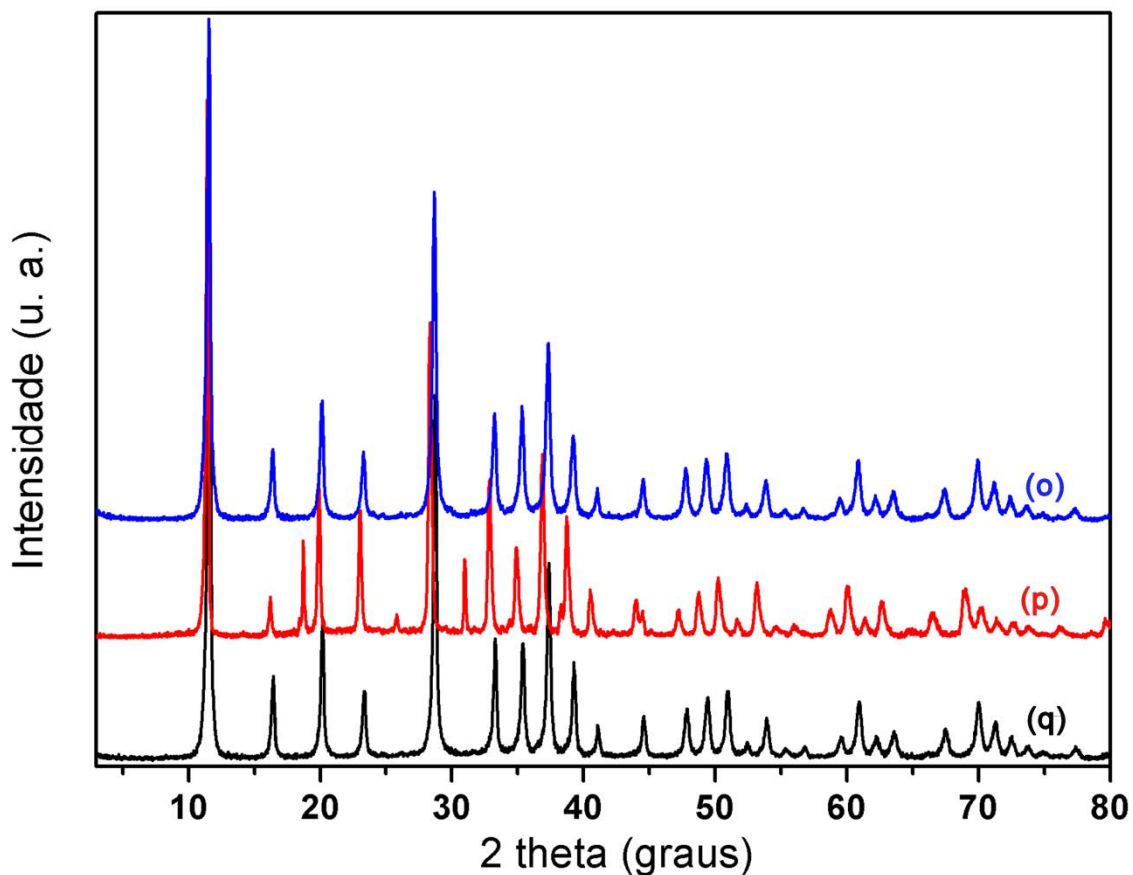


Figura 23 - Difratomogramas de raios-X dos germanosilicatos sintetizados utilizando agentes direcionadores de estrutura derivados de *cis*-2,6-dimetilpiperidina e na ausência de íons lítio.

Na tabela 8 são apresentados os dados de difração de raios-X do germanosilicato denominado como (p) na Figura 23. Os dados apresentados na tabela 8 referem-se as distâncias interplanares e as intensidades relativas do germanosilicato sintetizado na ausência de íons lítio e utilizando como agente direcionador de estrutura o cátion orgânico quiral (6R,10S)-6,10-dimetil-5-azoniaspiro[4.5]decano, SDA(6).

Tabela 8 – Distâncias interplanares e intensidades relativas do germanosilicato sintetizado na presença do SDA 6, difratograma de raios-X denominado como (p) na Figura 22.

d(Å.)	I/I <sub>0</sub>	d(Å.)	I/I <sub>0</sub>
7,73	100	1,92	4
5,46	6	1,87	8
4,74	19	1,81	10
4,45	27	1,76	3
3,86	23	1,72	9
3,44	3	1,68	1
3,15	59	1,64	1
2,88	16	1,57	4
2,72	28	1,54	9
2,61	1	1,51	3
2,57	15	1,48	6
2,43	32	1,48	4
2,35	5	1,36	9
2,32	20	1,34	5
2,22	8	1,32	2
2,06	7	1,24	1
2,03	4		

#### 7.2.4.3 Germanosilicatos sintetizados na presença N-metil-Espartênio

Os dados de difração de raios-X do germanosilicato sintetizado na presença de íons lítio e utilizando como agente direcionador de estrutura a molécula orgânica N-metil-espartênio esta apresentado na Figura 24. O germanosilicato foi sintetizado em temperatura de envelhecimento de 180°C por 7 dias, pH 13 do gel de síntese e razão SDA/Si = 0,2. A ação direcionadora causada pela presença dos íons lítio juntamente com o direcionador orgânico neste caso o N-metil-Espartênio favoreceu a cristalização do germanosilicato que possui características cristalográficas bastante semelhantes aos germanosilicatos sintetizados na presença dos íons lítio em conjunto com os SDAs derivados da molécula de cis-2,6-dimetilpiperidina. Na Tabela 9 estão dispostos os valores comparativos das posições dos picos de difração de Bragg (2 $\theta$ ) entre os germanosilicatos preparados na presença dos SDAs (5 a 7) e do germanosilicato preparado com o SDA (9), N-metil-Espartênio. Na Tabela 10 estão dispostos os dados de difração de raios-X referentes as distâncias interplanares e intensidades relativas do germanosilicato sintetizado na presença de íons lítio e do SDA(9), N-metil-Espartênio.



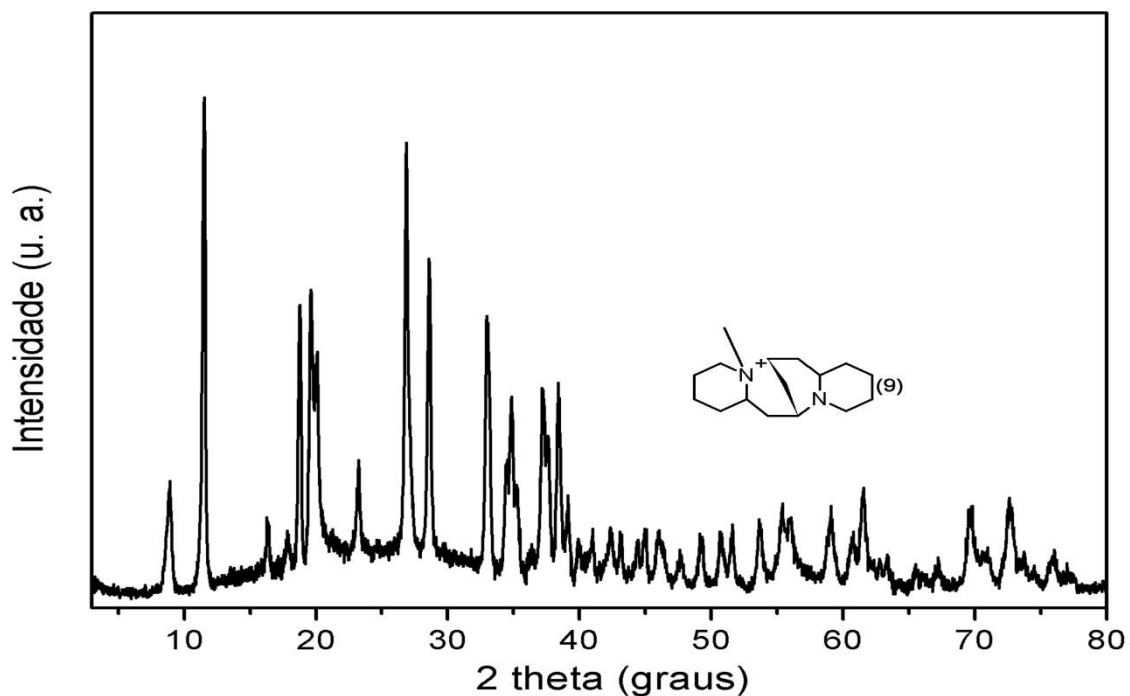


Figura 24 - Difratoograma de raios-X do germanosilicato sintetizado utilizando como agente direcionador de estrutura N-metil-espartênio na presença de íons lítio.

Tabela 9 – Dados comparativos entre as posições dos picos de difração de Bragg entre os germanosilicatos sintetizados na presença de metil-Espartênio e os derivados de cis-2,6-dimetilpiperidina.

Germanosilicato SDA9 (N-metil-Espartênio)	Germanosilicatos SDAs (5 a 7)
2θ (°)	2θ (°)
8,8	8,8
11,5	11,5
16,3	16,3
17,9	17,9
18,8	18,8
19,6	19,6
20,0	20,0
23,3	23,3
26,8	26,8
28,5	28,5
33,0	33,0
34,5	34,5
34,8	34,8
37,2	37,2
37,6	37,6
38,3	38,3
39,0	39,0

Tabela 10 – Distâncias interplanares e intensidades relativas do difratograma de raios-X do germanosilicato sintetizado na presença de íons lítio e utilizando como agente direcionador de estrutura o SDA(9), N-metil-espartênio (Figura 23).

d(Å.)	I/I <sub>0</sub>	d(Å.)	I/I <sub>0</sub>
9,94	21	2,09	10
7,66	100	2,04	7
5,44	2	2,01	10
4,96	5	1,97	9
4,72	52	1,90	5
4,52	53	1,84	9
4,41	27	1,80	11
3,82	17	1,77	11
3,31	89	1,70	15
3,11	62	1,65	17
2,71	53	1,56	12
2,60	19	1,52	8
2,57	29	1,50	18
2,54	15	1,47	4
2,41	36	1,46	4
2,39	25	1,35	14
2,34	34	1,32	5
2,29	13	1,30	16
2,13	7		

Na Figura 25 é apresentado o padrão de difração de raios-X do germanosilicato sintetizado na ausência de íons lítio e utilizando como agente direcionador de estrutura a molécula orgânica quiral derivada de (S)-Espartênio. O germanosilicato foi sintetizado em temperatura de envelhecimento de 180°C por 7 dias, pH 13 do gel de síntese e relação SDA/Si = 0,2. A ação do N-metil-Espartênio como agente direcionador de estrutura nestas condições de química sol-gel favoreceu a cristalização do germanosilicato com características cristalográficas bastante semelhantes ao sintetizado na presença dos agentes direcionadores de estrutura derivados de cis e trans-3,5-dimetilpiperidina apresentando o mesmo padrão de picos de difração como indicado na Tabela 12. Na Tabela 11 estão descritos as distâncias interplanares e as intensidades relativas do germanosilicato sintetizado na presença do N-metil-Espartênio e na ausência dos íons lítio.

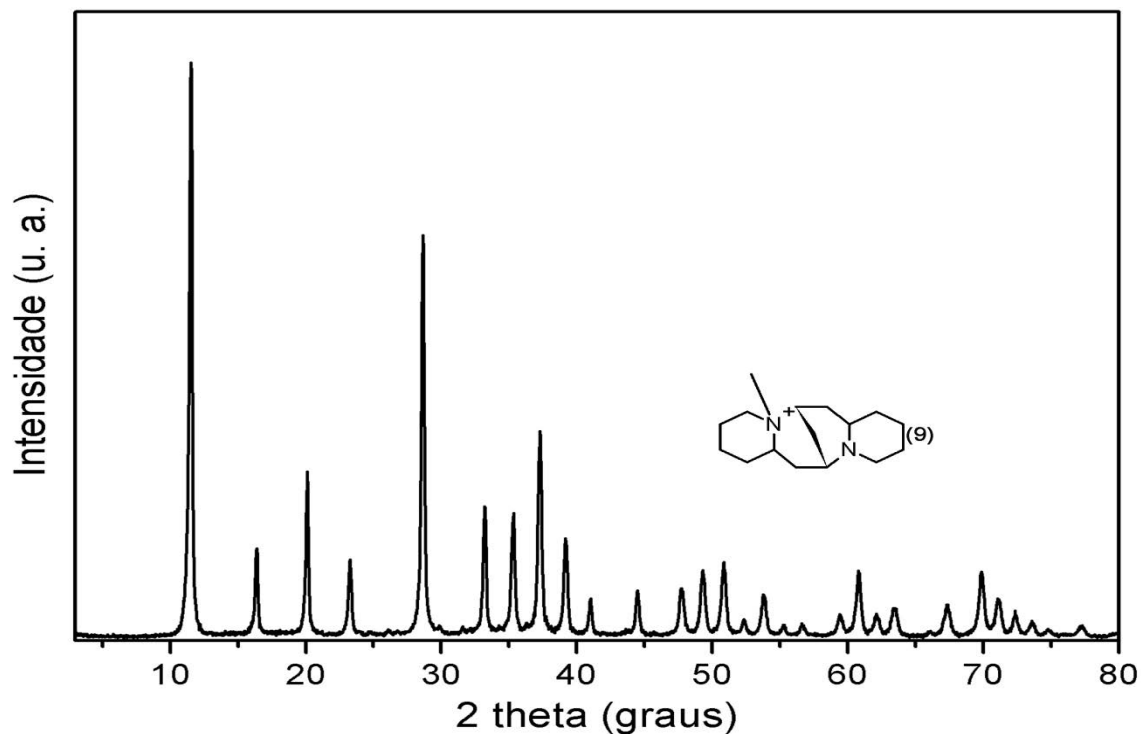


Figura 25 – Difratoograma de raios-X do germanosilicato sintetizado utilizando como agente direcionador de estrutura N-metil-espertênio (SDA 9) e na ausência de íons lítio.

Tabela 11 – Dados de difração de raios-X como distâncias interplanares e intensidades relativas do germanosilicato sintetizado na ausência de íons lítio e utilizando como agentes direcionadores de estrutura a molécula orgânica quiral N-metil-espertênio.

d(Å.)	I/I <sub>0</sub>	d(Å.)	I/I <sub>0</sub>
7,66	100	1,70	7
5,40	15	1,66	2
4,41	26	1,62	2
3,82	12	1,55	3
3,11	71	1,52	10
2,69	22	1,49	3
2,54	19	1,46	5
2,41	34	1,41	1
2,29	15	1,38	5
2,19	6	1,34	10
2,03	8	1,32	6
1,90	8	1,30	4
1,84	10	1,28	2
1,79	11	1,26	1
1,74	7	1,23	2

Tabela 12 - Dados comparativos entre as posições dos picos de difração de Bragg entre os germanosilicatos sintetizados na presença de N-metil-Espartênio e dos derivados de cis e trans-3,5-dimetilpiperidina; SDAs (1), (2), (3).

Germanosilicato SDA9 (metil-Espartênio) 2 $\theta$ (°)	Germanosilicatos SDAs (1 a 3) 2 $\theta$ (°)
11,5	11,5
16,4	16,4
20,0	20,0
23,2	23,2
28,7	28,7
33,2	33,2
35,2	35,2
37,2	37,2
39,2	39,2
40,9	40,9
44,4	44,4
47,7	47,7
49,3	49,3
50,8	50,8
52,3	52,3
53,7	53,7
55,3	55,3
56,6	56,6
59,4	59,4
60,8	60,8
62,1	62,1
63,4	63,4
67,3	67,3
69,8	69,8
71,0	71,0
72,2	72,2
73,5	73,5
74,7	74,7
77,2	77,2

#### 7.2.4.4 Germanosilicatos sintetizados na presença de moléculas orgânicas não quirais derivadas de Dabco.

Na Figura 26 são apresentados os difratogramas de raios-X dos germanosilicatos sintetizados na presença de íons lítio e utilizando como agentes direcionadores de estrutura as moléculas orgânicas não quirais derivadas da molécula de Dabco (1,4-diazobicyclo[2.2.2]octano). Os derivados de Dabco utilizados foram: SDA(10) 1-metil-4-aza-1-azonobicyclo[2.2.2]octano e SDA(11) 1-etil-4-aza-1-azonobicyclo[2.2.2]octano.

A estrutura e nomes destas moléculas podem ser observadas na Figura 12. A síntese para a obtenção destes germanosilicatos foram realizadas em temperatura de envelhecimento de 180°C por 7 dias, pH 13 do gel de síntese e razão SDA/Si = 0,2. Pela análise da Figura 24 observa-se que o SDA(10) favoreceu a cristalização do germanosilicato que apresenta características cristalográficas semelhantes aos germanosilicatos preparados na presença de íons lítio e dos SDAs derivados de cis-2,6-dimetilpiperidina. Por outro lado o germanosilicato sintetizado na presença do SDA(11) apresenta características cristalográficas bastante distintas quando comparado com o germanosilicato sintetizado na presença do SDA(10). A diferença pode ser observada pelo desaparecimento dos picos localizados nas posições de  $2\theta = 11,5^\circ$ ;  $23,2^\circ$ ;  $28,6^\circ$ . Neste caso evidencia-se que a ação do SDA (11) desfavoreceu a cristalização das fases que estão presentes em todos os germanosilicatos sintetizados na presença dos íons lítios e dos SDAs derivados de cis-2,6-dimetilpiperidina. Nas Tabelas 13 e 14 estão apresentados os dados de difração de raios-X referentes as distâncias interplanares e as intensidades relativas dos germanosilicatos sintetizados na presença dos agentes direcionadores de estrutura derivados da molécula não quirál Dabco.



Figura 26 – Difratomogramas de raios-X dos germanosilicatos sintetizados na presença de íons lítio e utilizando como agentes direcionadores de estrutura moléculas orgânicas derivadas de Dabco.

Tabela 13 – Distâncias interplanares e intensidades relativas do germanosilicato sintetizado na presença de íons lítio e utilizando como agentes direcionadores de estrutura a molécula orgânica não quiral Etil-Dabco, SDA(11).

d(Å)	I/I <sub>0</sub>	d(Å)	I/I <sub>0</sub>
9,95	77	2,25	12
4,94	17	2,13	12
4,73	11	2,01	21
4,52	100	1,97	21
3,30	99	1,70	6
2,71	18	1,64	16
2,59	33	1,50	33
2,57	51	1,48	5
2,46	8	1,32	1
2,38	30	1,30	17
2,32	24	1,28	4

Tabela 14 – Distâncias interplanares e intensidades relativas do germanosilicato sintetizado na presença de íons lítio e utilizando como agente direcionador de estrutura a molécula orgânica não quiral Metil-Dabco, SDA (10).

d(Å)	I/I <sub>0</sub>	d(Å)	I/I <sub>0</sub>
9,97	35	2,34	29
7,65	40	2,13	16
4,93	9	2,01	18
4,71	44	1,96	12
4,51	100	1,79	5
3,32	74	1,76	9
3,11	25	1,70	5
2,71	39	1,50	37
2,60	38	1,35	8
2,57	39	1,30	20
2,38	36	1,28	4

### 7.2.5 Espectroscopia de absorção no infravermelho dos germanosilicatos

O espectro de absorção no infravermelho do germanosilicato preparado na presença de íons lítio e do SDA(1) formado pela mistura de (2S,4S)-2,4-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano e (2R,4S)-2,4-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano é apresentado na Figura 27. A síntese deste material foi realizada em temperatura de envelhecimento de 180°C por 7 dias, pH 13 do gel de síntese e razão SDA/Si = 0,2. No espectro do material preparado na presença dos íons lítio (Figura 27 a) podem ser

observadas 13 bandas de absorção no infravermelho centradas em 435, 454, 512, 531, 600, 717, 739, 824, 846, 919, 954, 981, 1087, 1486, 3548  $\text{cm}^{-1}$ . A banda centrada em 3548  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída as vibrações das ligações do tipo O–H encontradas nos grupos silanóis presentes nas extremidades da estrutura cristalográfica do material. Já a banda de baixa intensidade localizada em 1486  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento vibracional das ligações C–H do grupo metila presente na estrutura do agente direcionador de estrutura orgânico<sup>90; 91</sup>. Na Figura 27 (b) encontra-se o espectro da região do infravermelho onde ocorrem as absorções das ligações presentes na rede cristalográfica do material. As três primeiras bandas assinaladas e centradas em 435, 454, 512  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas ao estiramento das ligações Si–O presentes na rede cristalográfica do germanosilicato, a banda em 1087  $\text{cm}^{-1}$  também é atribuída ao estiramento das ligações do tipo Si–O encontradas na estrutura do tipo Si–O–Si<sup>90</sup>. As bandas centradas em 600  $\text{cm}^{-1}$  e 846  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento vibracional das ligações do tipo Ge–O encontrada na estrutura do tipo Ge–O–Ge e presentes na rede cristalográfica do material. A banda intensa centrada em 981  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída as vibrações das ligações do tipo Si–O presente na estrutura Si–O–Ge e também presentes na rede cristalográfica do germanosilicato<sup>91</sup>. As bandas centradas em 919  $\text{cm}^{-1}$  e 954  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas aos estiramentos vibracionais das ligações do tipo Ge–O com o átomo de germânio em geometria pentaédrica e tetraédrica respectivamente<sup>91</sup>. As bandas de baixas intensidades centradas em 717  $\text{cm}^{-1}$  e 739  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas ao estiramento da ligação do tipo Ge–O com o átomo de germânio em geometria octaédrica<sup>91</sup>.

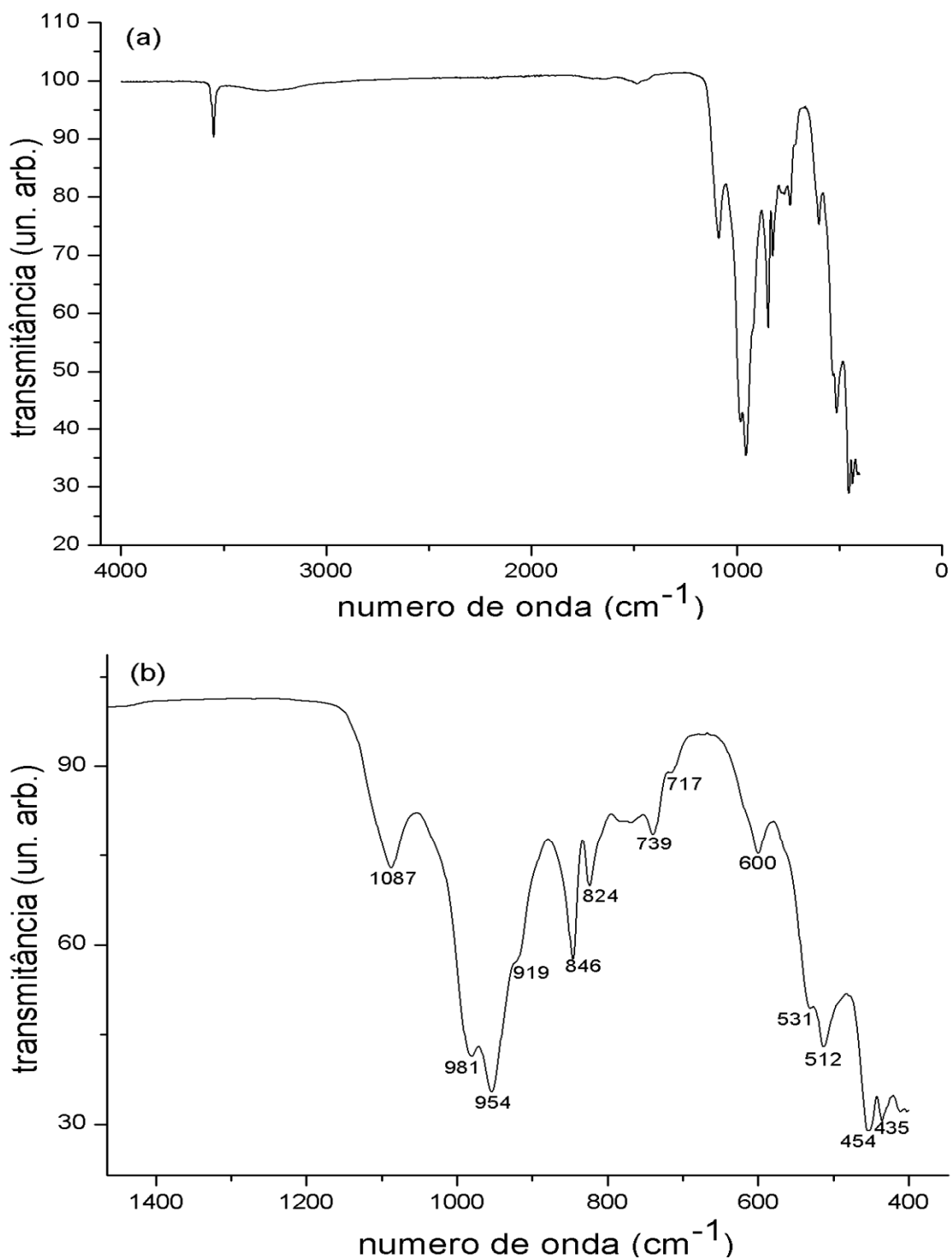


Figura 27 – Espectro de infravermelho (FT-IR) do germanosilicato sintetizado com o SDA(1) formado pela mistura das moléculas (2*S*,4*S*)-2,4-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano e (2*R*,4*S*)-2,4-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano) em temperatura de 180°C por 7 dias, pH 13 do gel de síntese, razão SDA/Si = 0,2 e na presença de íons lítio. Em (a) espectro completo, em (b) região do espectro onde ocorrem as absorções das ligações que fazem parte da rede cristalográfica do material.



O espectro de absorção no infravermelho do germanosilicato preparado na ausência de íons lítio e utilizando o SDA(1) formado pela mistura de (2S,4S)-2,4-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano e (2R,4S)-2,4-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano é apresentado na Figura 28(a). A síntese deste material foi realizada em temperatura de envelhecimento de 180°C por 7 dias, pH 13 do gel de síntese e razão SDA/Si = 0,2. No espectro do material preparado podem ser observadas 11 bandas de absorção no infravermelho centradas em 422, 476, 598, 760, 815, 889, 961, 1652, 1709, 3219 e 3517  $\text{cm}^{-1}$ . A banda de absorção centrada por volta de 3219  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída a vibração da ligação do tipo O–H presentes nos grupos silanois (Si–OH) e a banda de pequena intensidade em 3517  $\text{cm}^{-1}$  pode ser possivelmente atribuída a vibração dos grupos do tipo O–H presente na estrutura do tipo Ge–OH. A banda de absorção centrada em 1652  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao estiramento da ligação O–H presente na molécula de água, evidenciando a presença de água adsorvida na superfície do material<sup>51</sup>. Na Figura 28(b) encontra-se a região do espectro no infravermelho onde ocorrem as absorções das ligações que fazem parte da rede cristalográfica do germanosilicato. As bandas em 422 e 476  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento vibracional das ligações do tipo Si–O. A banda de baixa intensidade localizada em 815  $\text{cm}^{-1}$  é assinalada para o estiramento simétrico da ligação do tipo Si–O–Si<sup>92</sup>. Em 760  $\text{cm}^{-1}$  encontra-se uma banda de média intensidade podendo ser atribuída ao estiramento da ligação do tipo Ge–O com o átomo de germânio em geometria octaédrica<sup>92</sup>. As vibrações assimétricas e simétricas das ligações do tipo Ge–O, presentes na estrutura do tipo Ge–O–Ge são responsáveis pelas bandas de absorção localizadas em 889 e 598  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente. Em 961  $\text{cm}^{-1}$  encontra-se a banda de absorção atribuída ao estiramento vibracional do grupo Si–O presente na estrutura do tipo Si–O–Ge<sup>92</sup>.

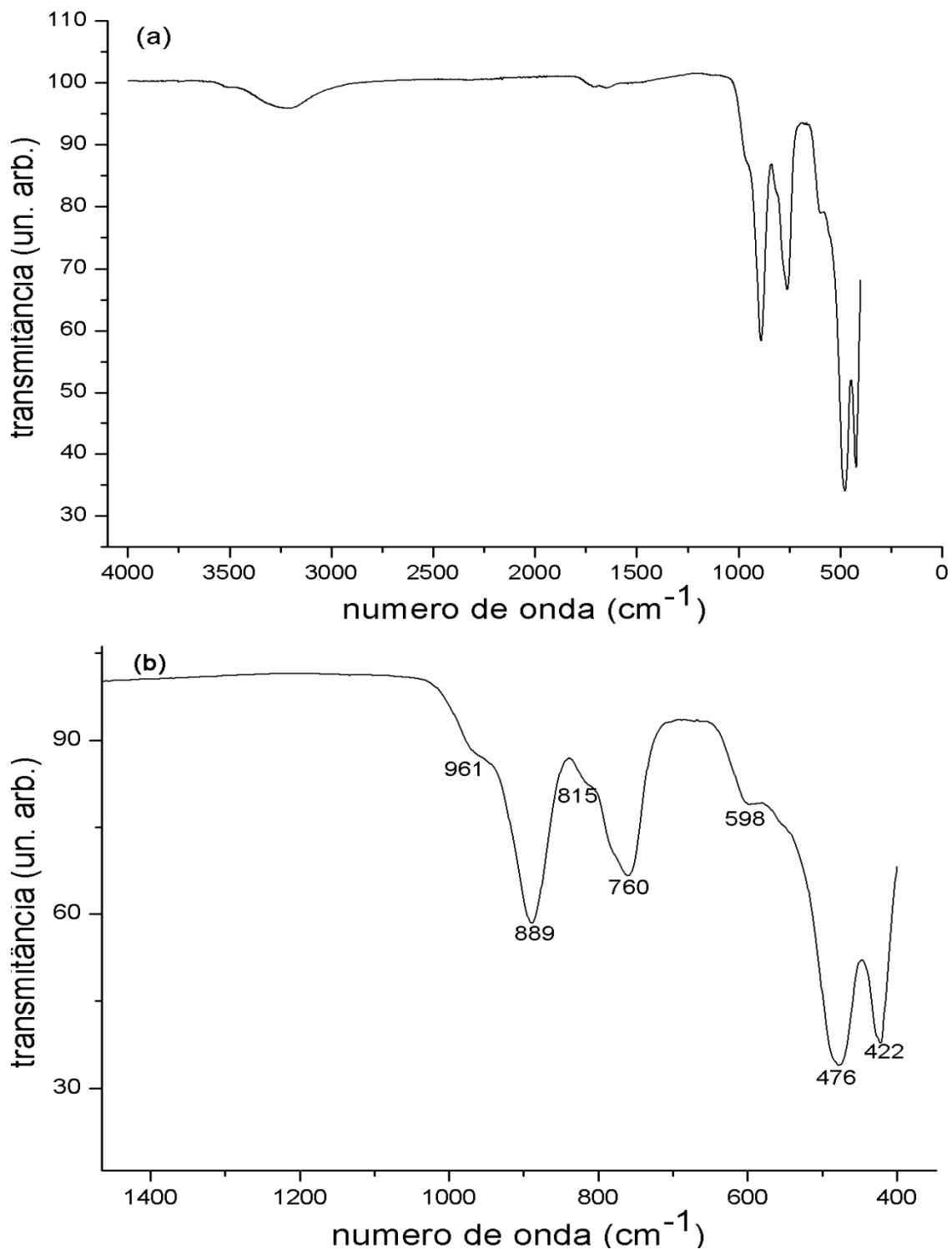


Figura 28 – Espectro de infravermelho (FT-IR) do germanosilicato sintetizado com o SDA(1) formado pela mistura das moléculas (2*S*,4*S*)-2,4-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano e (2*R*,4*S*)-2,4-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano) em temperatura de 180°C por 7 dias, pH 13 do gel de síntese, razão SDA/Si = 0,2 e na ausência de íons lítio. Em (a) espectro completo, em (b) região do espectro onde ocorrem as absorções das ligações que fazem parte da rede cristalográfica do material.

### 7.2.6 Análise de fisissorção de nitrogênio

Com o intuito de investigar as características texturais dos germanosilicatos como a área superficial e a porosidade foram realizadas as análises de fisissorção de nitrogênio pelo método de BET. Nas Figuras 29 e 30 estão apresentadas as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio dos germanosilicatos sintetizados na presença e na ausência de íons lítio e utilizando o mesmo agente direcionador de estrutura orgânico, composto pela mistura das moléculas orgânicas quirais (2S,4S)-2,4-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano e (2R,4S)-2,4-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano, SDA (1). Pela análise das isotermas (Figuras 29 e 30) observa-se que os perfis das mesmas não se enquadram em nenhum dos seis possíveis perfis descritos na literatura<sup>93; 94</sup>. O principal desvio no comportamento das isotermas apresentadas relaciona-se com os valores negativos dos volumes de nitrogênio adsorvido e dessorvido. Tal fato pode ser atribuído a possíveis erros durante a realização do experimento, ao comportamento do material em contato com o nitrogênio ou mesmo a perda de cristalinidade do material quando submetido ao pré-tratamento analítico. Tratando-se do desenvolvimento do experimento, o primeiro ponto a ser observado foi a massa empregada para a análise, neste caso a quantidade inferior a 300 mg não enquadra-se no mínimo requerido para realizar a análise (300 mg), neste caso cabe ser ressaltado que para materiais não porosos o emprego de quantidades maiores de massa faz-se necessário por se tratar de um material mais denso. Outro ponto a ser observado é a possibilidade do material ter em sua superfície algum gás adsorvido, já que a superfície do germanosilicato possui muitos grupos Si-OH e Ge-OH que podem interagir com os gases atmosféricos. Para evitar esse possível problema seria necessário realizar um pré-tratamento com o material em altas temperaturas para possível eliminação de adsorbatos e após manter o germanosilicato em atmosfera inerte até o momento de realizar o teste de fisissorção. Por outro lado o pré-tratamento em altas temperaturas poderia causar a desestruturação do material e assim desmontando a rede cristalográfica do material e extinguindo o sistema de poros, canais e cavidades do material. Desta forma com esses resultados obtidos para a análise de fisissorção não é possível fazer qualquer inferência em relação ao tamanho de poros do material tanto como em relação a área superficial dos materiais.

Para a completa elucidação em relação a estes dados apresentados seria necessário refazer as medidas realizadas. Porém como o acesso a este tipo de equipamento é bem restrito e com longos tempos de espera para realização das análises não haveria tempo hábil para a repetição das análises e a inclusão destes dados.

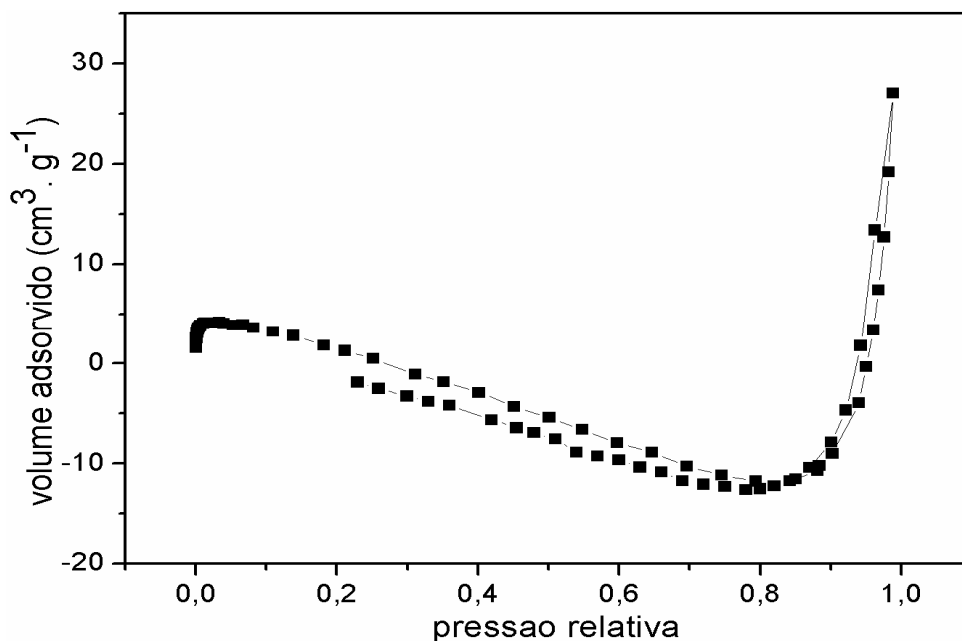


Figura 29 – Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio do germanosilicato sintetizado na presença de íons lítio e utilizando a mistura de moléculas (2S,4S)-2,4-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano e (2R,4S)-2,4-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano, SDA(1) como agente direcionador de estrutura.

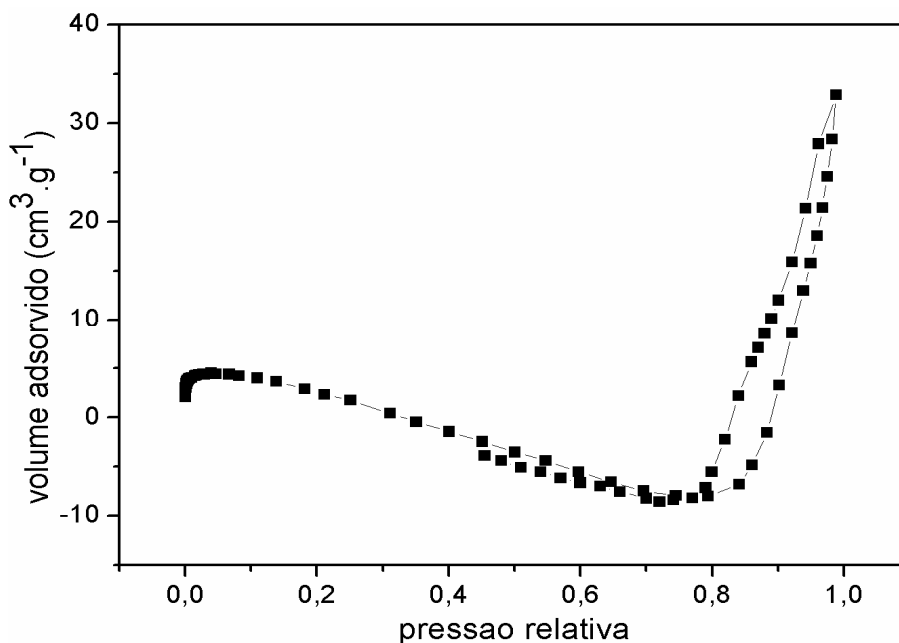


Figura 30 – Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio do germanosilicato sintetizado na ausência de íons lítio e utilizando a mistura de moléculas (2S,4S)-2,4-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano e (2R,4S)-2,4-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano, SDA(1) como agente direcionador de estrutura.

## 7.2.7 Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido

### 7.2.7.1 Espectros de $^{29}\text{Si}$ CPMAS-NMR

Na Figura 31 estão apresentados os espectros de ressonância magnética no estado sólido com giro no ângulo mágico e polarização cruzada do núcleo  $^{29}\text{Si}$  ( $^{29}\text{Si}$ -CPMAS-NMR) dos germanosilicatos sintetizados na presença e na ausência de íons lítio e empregando o SDA (1) formado pela mistura de (2*S*,4*S*)-2,4-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano e (2*R*,4*S*)-2,4-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano) como agente direcionador de estrutura. As sínteses destes germanosilicatos foram realizadas em temperatura de envelhecimento de 180°C por 7 dias, pH 13 do gel de síntese e razão SDA/Si = 0,2. O germanosilicato sintetizado na ausência de íons lítio apresentou maior incorporação de átomos de germânio na sua rede cristalográfica como foi constatado pela análise de EDX (Figura 16) demonstrando uma proporção de 2 átomos de germânio para cada átomo de silício. Esta informação é constatada pelo espectro de  $^{29}\text{Si}$ -CPMAS-NMR. No espectro da Figura 31 o deslocamento químico centrado em -80,5 ppm pode ser atribuído ao sítio de silício Si(2Si, 2Ge)<sup>95</sup>. Neste mesmo espectro observa-se um “ombro” com o deslocamento químico centrado por volta de -78,9 ppm atribuído ao sítio de silício Si(1Si, 3Ge). Desta forma comprovando a eficiente incorporação de átomos de germânio na estrutura cristalográfica deste material.

O germanosilicato sintetizado na presença de íons lítio incorporou quantidade menor de átomos de germânio na estrutura cristalográfica quando comparado com o germanosilicato sintetizado na ausência de íons lítio como foi constatado nas análises de EDX (Figura 17 e tabela 3). Novamente esta informação corrobora com os dados obtidos pela espectroscopia de  $^{29}\text{Si}$ -CPMAS-NMR do germanosilicato sintetizado na presença de íons lítio. No espectro apresentado na figura 31 observa-se dois deslocamentos químicos centrados em -89,5 ppm e -92,4 ppm atribuídos ao sítio de silício Si(3Si, 1Ge). As diferenças dos deslocamentos químicos são atribuídas a torção do tetraedro de silício quando ligado ao germânio em geometria diferente da tetraédrica provocando a mudança no deslocamento químico para -89,48 ppm. Índícios desta possível variação na geometria do átomo de germânio foram observadas no espectro de infravermelho com as bandas de absorção por volta de 717-739  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas ao estiramento das ligações do tipo Ge-O com o átomo de germânio em geometria octaédrica<sup>92</sup> (Figura 27). Todavia o deslocamento químico em -92,41 ppm é atribuído ao sítio de silício em geometria tetraédrica não distorcida<sup>95</sup>.

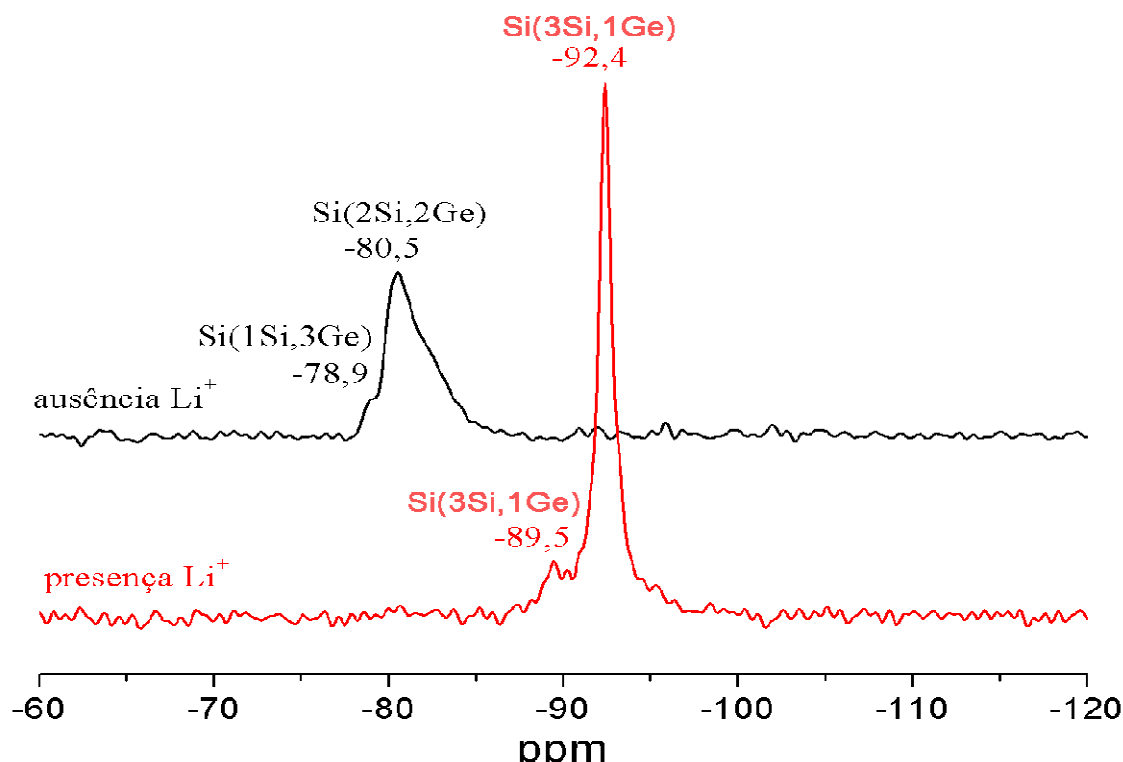


Figura 31 – Espectro de  $^{29}\text{Si}$ -CPMAS-NMR dos germanosilicatos preparados na ausência e presença de íons lítio e utilizando o mesmo direcionador de estrutura, SDA(1).

### 7.2.7.2 Espectro de $^{13}\text{C}$ CPMAS-NMR

Na Figura 32 é apresentado o espectro de ressonância magnética nuclear com giro no ângulo mágico e polarização cruzada do núcleo de  $^{13}\text{C}$  do germanosilicato sintetizado na presença de íons lítio e utilizando como agente direcionador de estrutura a mistura de moléculas orgânicas quirais (2S,4S)-2,4-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano e (2R,4S)-2,4-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano, SDA(1). A presença dos deslocamentos químicos no espectro de  $^{13}\text{C}$  do germanosilicato sintetizado na presença do SDA(1) é um forte indício que essas moléculas orgânicas foram mantidas e conservadas mesmo após o processo de síntese hidrotérmica, 180°C por 7 dias em pH 13. A atribuição dos deslocamentos químicos aos respectivos núcleos de  $^{13}\text{C}$  foram realizadas embasando-se nos trabalhos reportados na literatura<sup>86; 96</sup>. Desta forma os deslocamentos químicos localizados em 20 e 19 ppm foram atribuídos aos grupos metila ligados ao anel de seis membros. Neste mesmo anel onde os grupos metila estão presentes os átomos de carbono ligados ao átomo de nitrogênio produzem o deslocamento químico em 62,1 ppm. Neste mesmo anel, o átomo de carbono mais afastado do átomo de nitrogênio gera o sinal em 43,2 ppm. Os átomos de carbonos ligados ao anel e ligados aos grupos metila produzem o sinal por volta de 31,2 e 31,8

ppm. No anel onde não estão ligados os grupos metila os carbonos ligados ao átomo de nitrogênio produzem o sinal em 59,4 ppm. O átomo de carbono mais afastado do núcleo de nitrogênio produz o sinal em 40,1 ppm. Os outros dois átomos de carbono restantes que fazem parte do anel geram os deslocamentos químicos em 28,0 e 24,4 ppm. Essas pequenas diferenças nos deslocamentos químicos dos átomos de carbono que estão ligados no anel onde não estão presentes os grupos metila podem ser explicadas por variações conformacionais.

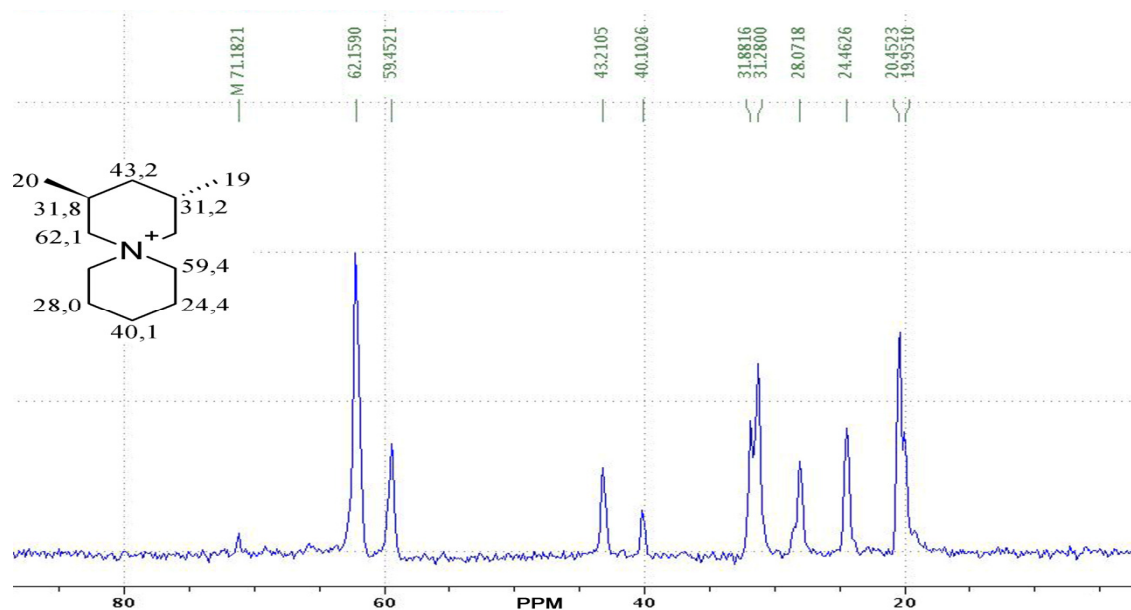


Figura 32 – Espectro de  $^{13}\text{C}$ -CPMAS-NMR do germanosilicato sintetizado na presença de íons lítio e empregando o SDA1.

### 7.2.7.3 Espectros de $^{19}\text{F}$ MAS-NMR

Na figura 34 tem-se o espectro de ressonância magnética nuclear com giro no ângulo mágico do núcleo de  $^{19}\text{F}$  ( $^{19}\text{F}$ -MAS NMR) do germanosilicato sintetizado na ausência de íons lítio e utilizando como agente direcionador de estrutura a molécula derivada de cis-2,6-dimetilpiperidina denominada (1R,5S)-1,5-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano, SDA5. A técnica de ressonância magnética nuclear no estado sólido de  $^{19}\text{F}$ -MAS NMR é utilizada para avaliar o tamanho da cavidade ou gaiola de uma zeólita assim como a presença e ou ausência de núcleos de germânio ligados a rede cristalográfica do material em questão, sendo estas informações retiradas de acordo com o deslocamento químico do núcleo de  $^{19}\text{F}$ . Assim para materiais que são constituídos somente de átomos de silício em suas estruturas cristalográficas os deslocamentos químicos do núcleo de  $^{19}\text{F}$  podem estar presentes no intervalo de -30 a -80 ppm. Esta variação dos deslocamentos químicos do núcleo de  $^{19}\text{F}$  é uma indicação que este íon

pode estar ocluído em gaiolas grandes, menores deslocamentos químicos, ou gaiolas pequenas, maiores deslocamentos<sup>97</sup>. Desta forma quando o núcleo de  $^{19}\text{F}$  apresenta deslocamentos químicos em baixo campo da ordem de -30 a -40 ppm é uma indicação que o íon  $\text{F}^-$  esta ocluído dentro de uma cavidade de volume relativamente pequeno. Por outro lado a presença de deslocamentos químicos do núcleo de  $^{19}\text{F}$  em campo alto da ordem de -60 a -80 ppm indica que o íon  $\text{F}^-$  esta ocluído em cavidades de volume relativamente maiores compostos somente por núcleos de silício.

Comparativamente um silicato puro apresentando um sistema de gaiolas do tipo D4R ou  $4^6$  (Figura 33), ou seja, seis anéis formados por 4 tetraedros de silício e tendo o íon  $\text{F}^-$  ocluído nesta gaiola apresentará deslocamento químico do núcleo de  $^{19}\text{F}$  por volta de -38 ppm. Porém quando um destes tetraedros de silício que compõem a estrutura da gaiola é substituído por um tetraedro de germânio o deslocamento químico do núcleo de  $^{19}\text{F}$  migra para -14 ppm. Todavia a presença de deslocamentos químicos da ordem de -40 a -50 ppm assinala para a presença de íons  $\text{F}^-$  ocluídos em cavidades relativamente maiores contendo núcleos de germânio na rede cristalográfica do material<sup>97</sup>. Desta forma o deslocamento químico em -56 ppm apresentado na Figura 34 pode ser atribuído ao núcleo de  $^{19}\text{F}$  ocluído em uma gaiola do tipo  $[4^15^46^4]$  (Figura 33) formada por um anel contendo 4 tetraedros, quatro anéis contendo 5 tetraedros e quatro anéis contendo seis tetraedros e que em um destes tetraedros existe um átomo de germânio ligado a rede cristalográfica. Na tabela 14 estão apresentados alguns dados da literatura relacionando o sistema de anéis e os respectivos números de tetraedros que compõem a gaiola presente na estrutura do material, juntamente com o deslocamento químico dos íons fluoretos ocluídos em materiais contendo átomos de germânio incorporados a rede cristalográfica.

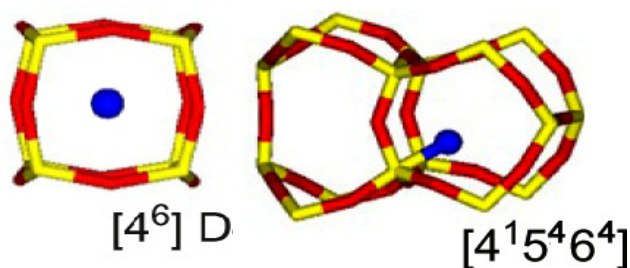


Figura 33 – Nomenclatura e estrutura das gaiolas contendo o íon fluoreto ocluído em seu interior. Na figura estão representadas as gaiolas constituídas somente por átomos de silício e oxigênio.



Tabela 14 – Valores dos deslocamentos químicos do íon fluoreto presente em materiais contendo átomos de germânio ligados a rede cristalográfica<sup>97</sup>.

Tipo de gaiola	Deslocamento químico <sup>19</sup> F (ppm)	Tipo de material contendo Ge
[4 <sup>3</sup> 5 <sup>4</sup> ]	-46	Beta
[4 <sup>1</sup> 5 <sup>4</sup> 6 <sup>2</sup> ]	-55	ITQ-13
[4 <sup>2</sup> 5 <sup>4</sup> ], [4 <sup>2</sup> ,6 <sup>2</sup> ]	-52	ITQ-14

O deslocamento químico centrado em -106 ppm presente na Figura 34 pode ser atribuído a interação dos íons fluoretos com os átomos de carbono presente na estrutura da molécula orgânica empregada como agente direcionador de estrutura<sup>98</sup>. Como observado na Figura 32 às moléculas orgânicas são mantidas e conservadas mesmo após o processo de síntese hidrotérmica.

O deslocamento químico centrado em -127 ppm é atribuído a presença de íons fluoreto funcionando como contra íons possivelmente de íons amônio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)<sup>99</sup>.

O deslocamento químico de maior intensidade observado no espectro e centrado por volta de -122 ppm pode ser atribuído a formação de ligações do tipo Ge – F – Ge, indicando para a possível incorporação de átomos de flúor ou formação de pontes na estrutura cristalográfica do material<sup>100</sup>.

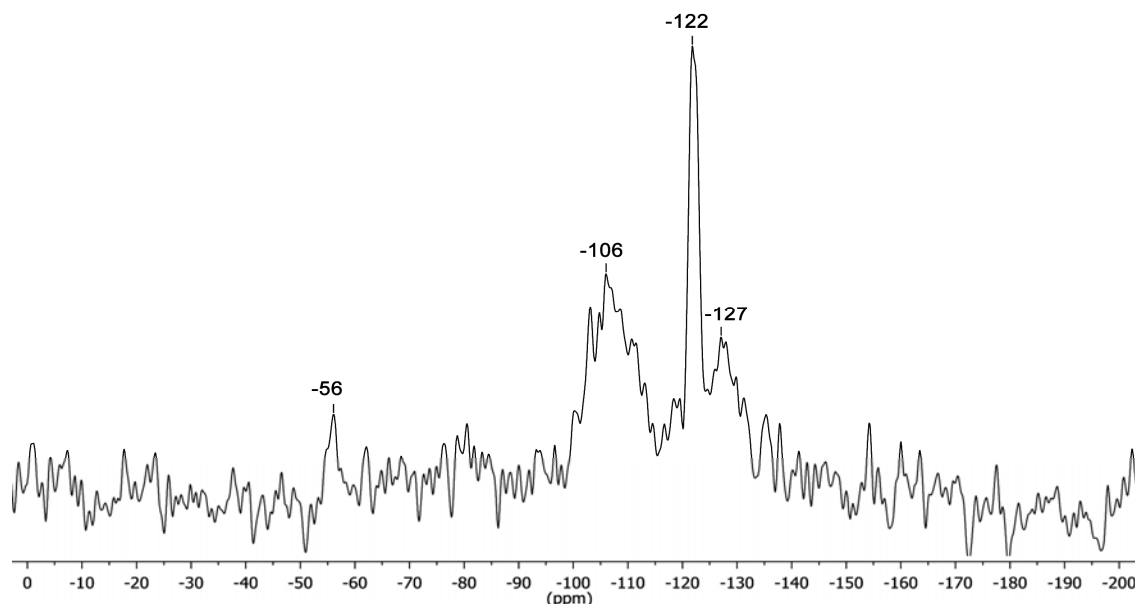


Figura 34 – Espectro de <sup>19</sup>F-MAS NMR do germanosilicato sintetizado na ausência de íons lítio e tendo como agente direcionador de estrutura (1R,5S)-1,5-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano (SDA5).

Na figura 35 tem-se o espectro de ressonância magnética nuclear com giro no ângulo mágico do núcleo de  $^{19}\text{F}$  do germanosilicato sintetizado na presença de íons lítio e empregando como agente direcionador de estrutura a molécula quiral(1R,5S)-1,5-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano, SDA5. No espectro observa-se a presença do deslocamento químico centrado em -203 ppm atribuído a interação dos íons fluoretos com os átomos de germânio em geometria tetraédrica ( $\text{Ge}_{\text{tetraédrico}}-\text{F}$ ) presentes na rede cristalográfica do material<sup>98</sup>.



Figura 35 – Espectro de  $^{19}\text{F}$ -MAS NMR do germanosilicato sintetizado na presença de íons lítio e tendo como agente direcionador de estrutura (1R,5S)-1,5-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano, SDA(5).

### 7.2.8 Considerações a respeito dos germanosilicatos sintetizados e caracterizados

Na tabela 15 é apresentado um resumo dos difratogramas de raios-X dos germanosilicatos sintetizados na presença e ausência de íons lítio e as respectivas moléculas orgânicas utilizadas como agentes direcionadores de estrutura. Pela análise da tabela evidencia-se que a presença dos íons lítio no gel de síntese destes materiais altera drasticamente as características cristalográficas dos germanosilicatos sintetizados quando comparado com os materiais sintetizados na ausência de íons lítio. Além disso, como observado nos espectros de EDX (Figuras 16 e 17) e de  $^{29}\text{Si}$  CPMAS-NMR

(Figura 31) a presença dos íons lítio desfavorecem na inserção dos núcleos de germânio na estrutura cristalográfica do material. Isto posto pode-se observar que o lítio age juntamente com a molécula orgânica direcionando a cristalização do germanosilicato, favorecendo na obtenção de novas estruturas. A ação do cátion lítio como agente direcionador de estrutura de novos materiais zeolíticos e materiais de estruturas mistas, embora não completamente elucidada já foi reportada na literatura<sup>101; 102</sup>. Na literatura o caso mais clássico trata-se da síntese das zeólitas SSZ-24 e CIT-5. Nas condições de química sol-gel reportadas a presença de íons lítio leva a cristalização da zeólita CIT-5, ao passo que a ausência de íons lítio favorece a cristalização da zeólita SSZ-24. Embora ainda não tenham sido realizadas a completa caracterização estrutural dos germanosilicatos podemos afirmar categoricamente que o íon lítio desempenha ação direcionadora, na cristalização destes materiais, conjuntamente com as moléculas orgânicas.

Tabela 15 – Germanosilicatos sintetizados em duas condições distintas, na presença o u ausência de íons lítio, mantendo-se constante a temperatura, pH, razão Si/SDA e tempo de envelhecimento.

SDA	Difratogramas de raios-X (na presença de Li <sup>+</sup> )	Difratogramas de raios-X (na ausência de Li <sup>+</sup> )
		Não realizada
		Não realizada
		Não realizada
		Não realizada

Com as caracterizações concluídas uma varredura detalhada na literatura foi realizada e existem fortes indícios que estes germanosilicatos obtidos por esta nova rota sintética, com o emprego do íon lítio e moléculas orgânicas quirais, apresentam estruturas cristalográficas ainda não descritas na literatura.

Para tanto uma busca de anterioridades foi realizada baseando-se nos trabalhos reportados na literatura que descrevem as sínteses de germanosilicatos em três condições distintas: a) meio reacional contendo íons flúor, b) meio reacional básico com

íons hidroxilas c) meio reacional contendo íons lítio. Na tabela 16 são apresentados os germanosilicatos sintetizados e patenteados nas 3 condições especificadas acima. Os dados reportados em todas as patentes citadas claramente indicam que em nenhuma das condições de sínteses mencionadas, o íon lítio e as moléculas orgânicas quirais aqui estudadas, foram usadas ou exploradas na química sol-gel para obtenção de materiais a base de germanosilicatos. Logo neste trabalho ressalta-se a inovação e o ineditismo da utilização destas moléculas orgânicas quirais e dos íons lítio empregados concomitantemente como agentes direcionadores de estrutura para a obtenção de novos germanosilicatos.

Tabela 16 – Busca de anterioridade de germanosilicatos preparados em 3 diferentes condições de química sol-gel.

Material	F <sup>-</sup>	OH <sup>-</sup>	Li <sup>+</sup>	Molécula orgânica	Ref.
SSZ-75	X	-	-	tetrametileno-1,4-bis(N-metilpirrolidina)	40
ITQ-22	-	X	-	di-hidróxido 1,5-bis(metilpirrolidina)pentano	33
ITQ-21	X	-	-	N-metil-espartênio	31
ITQ-17	-	X	-	Hidróxido 1-metil-4-aza-1-azoniobiciclo[2.2.2]octano	35
ITQ-15	X	-	-	1,3,3-tri-metilciclo-6-azônio[3.2.1.4]dodecano	32
IZM-3	X	-	-	di-hidroxico de 1,5-bis(metil piperidina)pentano	38
IMM-1	X	-	-	di-hidróxido de hexametônio	41
IM-10	X	-	-	hidróxido de hexametônio	39
IM-13	X	-	-	1,6-diaminohexano	103
IM-18	X	-	-	4-dimetilaminopiridina	104

### 7.3 Zirconosilicatos

No desenvolvimento deste trabalho de pesquisa foram testadas quinze diferentes condições de síntese pelo processo de química sol-gel para a obtenção de zirconosilicatos. As diferenças entre as quinze sínteses propostas foram o emprego de nove moléculas orgânicas de estruturas químicas distintas, sendo que para três casos empregou-se uma quantidade maior de moléculas orgânicas, também foram variados os pHs reacionais entre 11, 12 e 13, além disso duas temperaturas de envelhecimento distintas foram testadas a 200°C e 230°C. Porém para a utilização como catalisador heterogêneo foi escolhido o zirconosilicatos que fora sintetizado na ausência de agentes direcionadores de estrutura em pH 11 e temperatura de envelhecimento de 230°C. Nas seções seguintes serão apresentadas as caracterizações físico-químicas e os testes catalíticos destes materiais.

### 7.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Figura 36 são apresentadas as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do zirconosilicato sintetizado na ausência de moléculas orgânicas (SDAs). O zirconosilicato foi sintetizado com tempo de envelhecimento de 10 dias a 230°C e pH 11,0 do gel de síntese. Observa-se que a forma de placas sobrepostas são predominantes na morfologia deste zirconosilicato. Por outro lado nas Figuras com escalas de 3 e 5 µm observa-se algumas pequenas impurezas na morfologia.

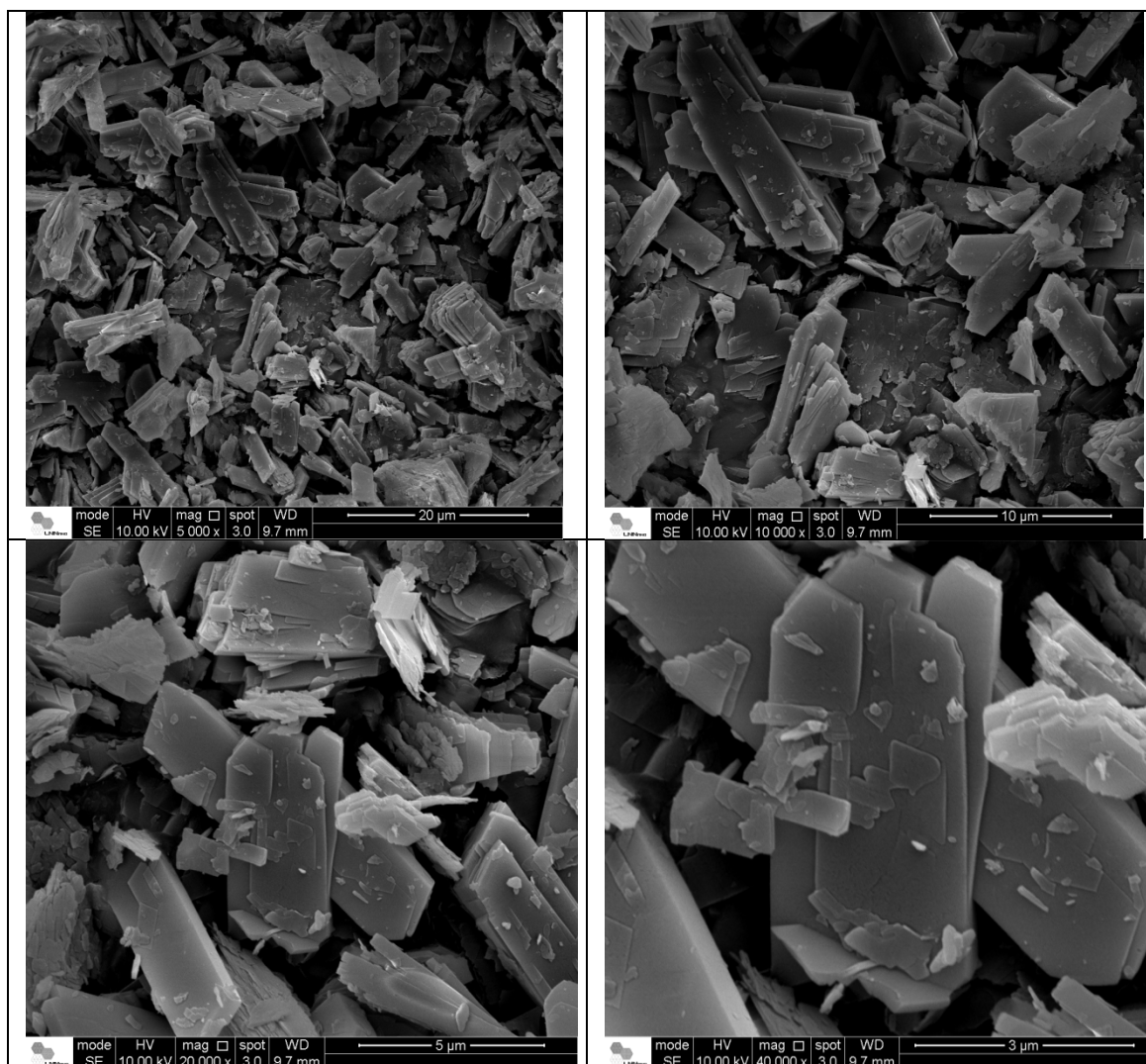


Figura 36 – Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do zirconosilicato sintetizado na ausência de direcionadores orgânicos de estrutura em diferentes escalas.

Na Figura 37 estão apresentadas as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do zirconosilicato sintetizado na presença do direcionador orgânico de estrutura metil-Dabco, SDA10, em temperatura de envelhecimento de

230°C por um período de 10 dias; pH do gel 13,1 e relação SDA/Si = 0,2. A morfologia do material apresenta-se indefinida com diversas partículas amorfas e em diferentes tamanhos.

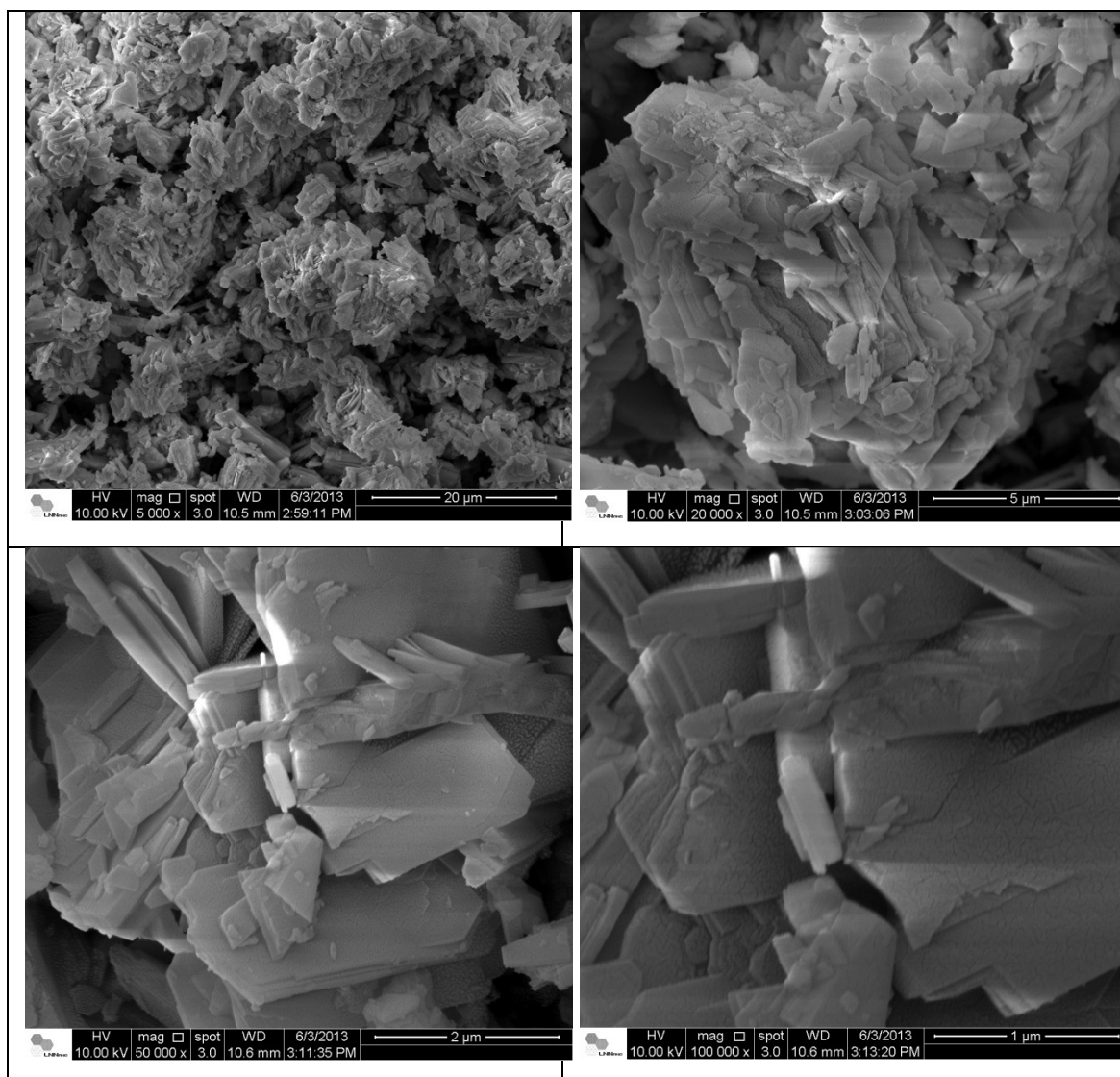


Figura 37 – Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do zirconosilicato preparado na presença do direcionador orgânico de estrutura metil-Dabco, SDA(10) em diferentes escalas.

Na Figura 38 esta apresentado as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do zirconosilicato sintetizado na ausência de moléculas orgânicas em temperatura de 200°C, pH = 13 e tempo de envelhecimento de 10 dias. Observa-se a presença de placas sobrepostas com características lamelares corroborando com o padrão de difração de raios-X apresentado por este material (Figura 39).

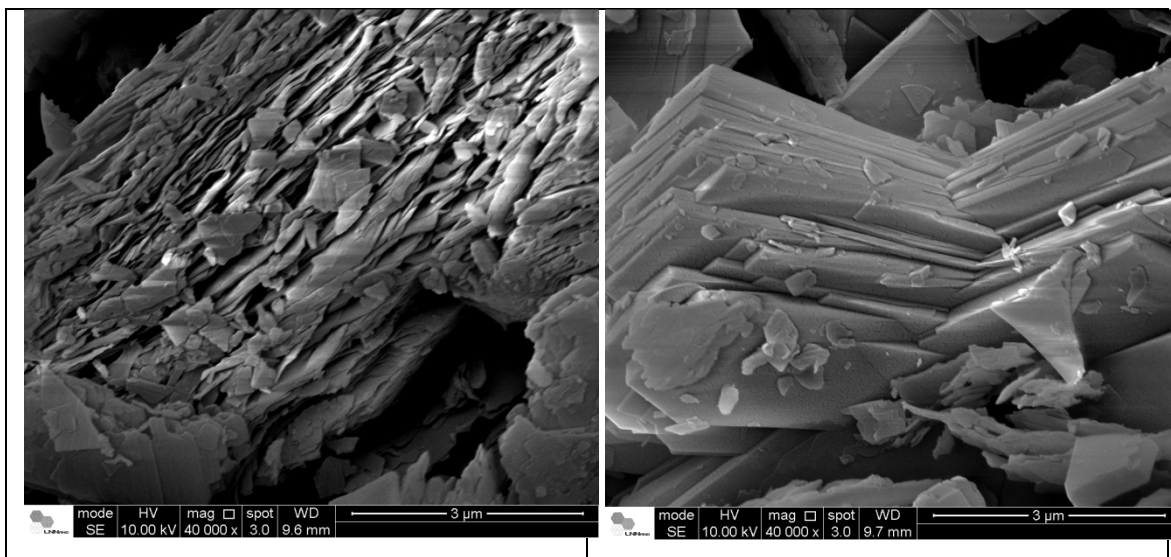


Figura 38 – Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do zirconosilicato sintetizado na ausência de moléculas orgânicas e em temperatura de envelhecimento de 200°C por um período de 7 dias e pH=13.

### 7.3.2 Difração de raios-X

#### 7.3.2.1 Zirconosilicatos sintetizados em temperatura de envelhecimento de 200°C

Os difratogramas de raios-X dos zirconosilicatos sintetizados na ausência de agentes direcionadores de estrutura orgânicos em temperatura de envelhecimento de 200°C por um período de 10 dias estão dispostos na Figura 39. Pelo padrão de difração de raios-x assim como pela morfologia do material apresentado na Figura 38 e apoiando-se na análise baseada na literatura<sup>51</sup> pode-se inferir que os zirconosilicatos sintetizados nestas condições apresentam estrutura lamelar. O principal indício para esta afirmação pode ser atribuído ao pico de difração de alta intensidade relativo centrado por volta de  $2\theta = 7^\circ$ . Outro ponto importante a ser observado em relação às diferenças entre os padrões de difração de raios-X dos zirconosilicatos sintetizados nas mesmas condições de temperatura e tempo de envelhecimento pode ser atribuído aos diferentes pHs de sínteses destes materiais. Observa-se que o zirconosilicato preparado com o gel de síntese de pH 12 apresenta número maior de picos de difração centrados em  $2\theta = 12,7^\circ; 14,6^\circ; 21,7^\circ; 27,6^\circ; 29,4^\circ; 30,5^\circ$ ; indicando a formação de novas e diferentes fases quando comparado com o zirconosilicato preparado com o gel de síntese de pH 13. Na literatura existem alguns trabalhos que reportam a importância do controle do pH do gel de síntese e seus efeitos nas características cristalográficas do material final obtido<sup>105; 106</sup>. Os mecanismos de formação destes materiais tais como zeólitas, zeólitas com estruturas mistas e peneiras moleculares são muito complexos devido ao grande número



de espécies químicas que participam da reação, além disso, das variações no equilíbrio químico e das variações nas solubilidades das espécies que ocorrem durante o processo de formação e cristalização do material<sup>105; 106</sup>. Desta forma a diferença de pH nos géis de síntese pode alterar a solubilidade das espécies químicas, assim como as estabilidades dos complexos formados alterando as mobilidades destas espécies que de alguma forma irá alterar as características cristalográficas do material ao término do processo<sup>107</sup>.

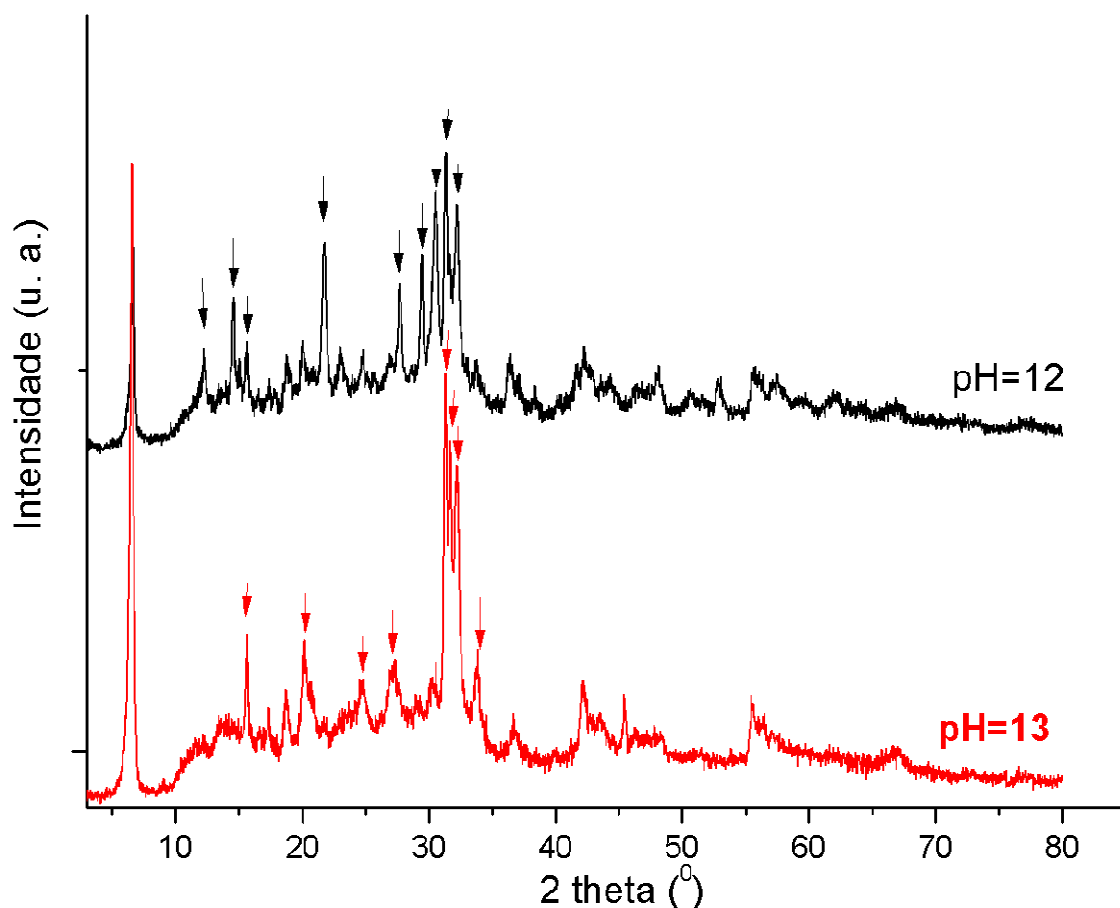


Figura 39 – Difratoograma de raios-X dos zirconosilicatos sintetizados em diferentes pHs, envelhecidos na temperatura de 200°C por 10 dias e na ausência de agentes direcionadores de estrutura orgânicos (SDAs).

Na tabela 17 estão dispostos as distâncias interplanares e intensidades relativas, referente ao zirconosilicato sintetizado na ausência de agentes direcionadores de estrutura orgânicos e em gel de síntese com pH 13.

Pela análise da tabela pode-se observar que o primeiro pico de difração localizado em  $2\theta = 6,6^\circ$  apresenta uma distância interplanar relativamente grande em torno de 13 Å indicando a distância interlamelar do zirconosilicato<sup>108</sup>.

Tabela 17 – Distâncias interplanares e intensidades relativas do zirconosilicato sintetizado na ausência de SDAs, com tempo de envelhecimento de 10 dias a 200°C e pH do gel de síntese igual a 13,0. Corresponde ao difratograma de cor vermelha da Figura 39.

d(Å.)	I/I <sub>0</sub>	d(Å.)	I/I <sub>0</sub>
13,3	100	2,77	63
7,22	20	2,47	17
6,10	39	2,34	6
4,44	19	2,13	15
4,01	60	1,89	12
3,86	13	1,80	6
3,21	41	1,73	13
3,02	54	1,65	11
2,92	75	1,39	4
2,85	91		

Na Figura 40 estão dispostos os padrões de difração de raios-X dos zirconosilicatos sintetizados na presença do SDA(4) formado pela mistura das moléculas (3R,4S) 1,1,3,5-tetrametilpiperidina e (3S,4S) 1,1,3,5-tetrametilpiperidina e do SDA(3) formado pela mistura das moléculas (3S,4S)-1,1-dietil-3,5-dimetilpiperidina e (3R,4S)-1,1-dietil-3,5-dimetilpiperidina (estruturas presentes na Figura 9). As condições de síntese para o preparo dos zirconosilicatos foram temperatura de envelhecimento de 200°C por um período de 10 dias, pH 13,8 do gel de síntese e relação molar entre as moléculas do agente direcionador de estrutura orgânico e silício igual a 0,02 (SDA/Si = 0,02). A ação dos pares de isômeros como agentes direcionadores de estrutura favoreceram a cristalização de zirconosilicatos apresentando características cristalográficas bastante semelhantes, principalmente por apresentarem seus padrões de difração de raios-X com picos de alta intensidade localizados nas mesmas posições de  $2\theta = 6,6^\circ; 12,2^\circ; 14,5^\circ; 15,7^\circ$ . Estes agentes direcionadores de estrutura derivados de cis e trans-3,5-dimetilpiperidina já foram empregados na síntese de aluminossilicatos e ambas as estruturas orgânicas favoreceram a cristalização da mesma estrutura zeolítica denominada como MEL<sup>88</sup>.

O uso de agentes direcionadores de estrutura orgânicos (SDAs) tem sido intensivamente utilizado nas sínteses de novas zeólitas, principalmente quando se visa a síntese de zeólitas com canais e cavidades maiores<sup>109</sup>. Embora ainda não exista um

consenso entre os pesquisadores sobre o mecanismo envolvendo a interação entre as espécies inorgânicas e orgânicas, acredita-se que o agente direcionador de estrutura orgânico forme durante o processo de cristalização clatratos que com o crescimento dos cristais preenchem os vazios da estrutura. Outros fatores tais como o controle da temperatura, composição molar do gel, pH, tempo de envelhecimento, aquecimento e agitação influenciam na forma do material final obtido.

Outra variável que pode influenciar na estrutura do material final obtido é a flexibilidade do agente direcionador de estrutura orgânico (SDA). Esta flexibilidade da molécula orgânica pode fornecer um grande número de conformações afetando na dinâmica da cristalização do material, deste modo interferindo na formação dos poros, canais e cavidades<sup>110</sup>. Além disso, uma importante informação constatada empiricamente indica que, para uma molécula orgânica ser utilizada e ter uma ação efetiva como agente direcionador de estrutura (SDA), esta deve apresentar uma razão entre os átomos de carbono e nitrogênio que constituem sua estrutura, um valor na faixa de 6 a 12 ( $6 < C/N < 12$ ). Esta relação permite que moléculas que possuem esta razão sejam mais solúveis no meio sol-gel e permita uma melhor transferência de massa no sistema reacional<sup>110</sup>.

Desta forma os pares de SDAs empregados na síntese destes zirconosilicatos apresentam estruturas químicas bastante semelhantes variando a razão de carbono/nitrogênio de 9 para 11 de uma molécula para outra, tendo assim solubilidades no sol-gel de síntese bastante semelhantes e além disso, estas estruturas apresentam flexibilidade relativamente parecidas, o anel de 6 átomos não permite que estas moléculas tenham flexibilidade distintamente diferentes.

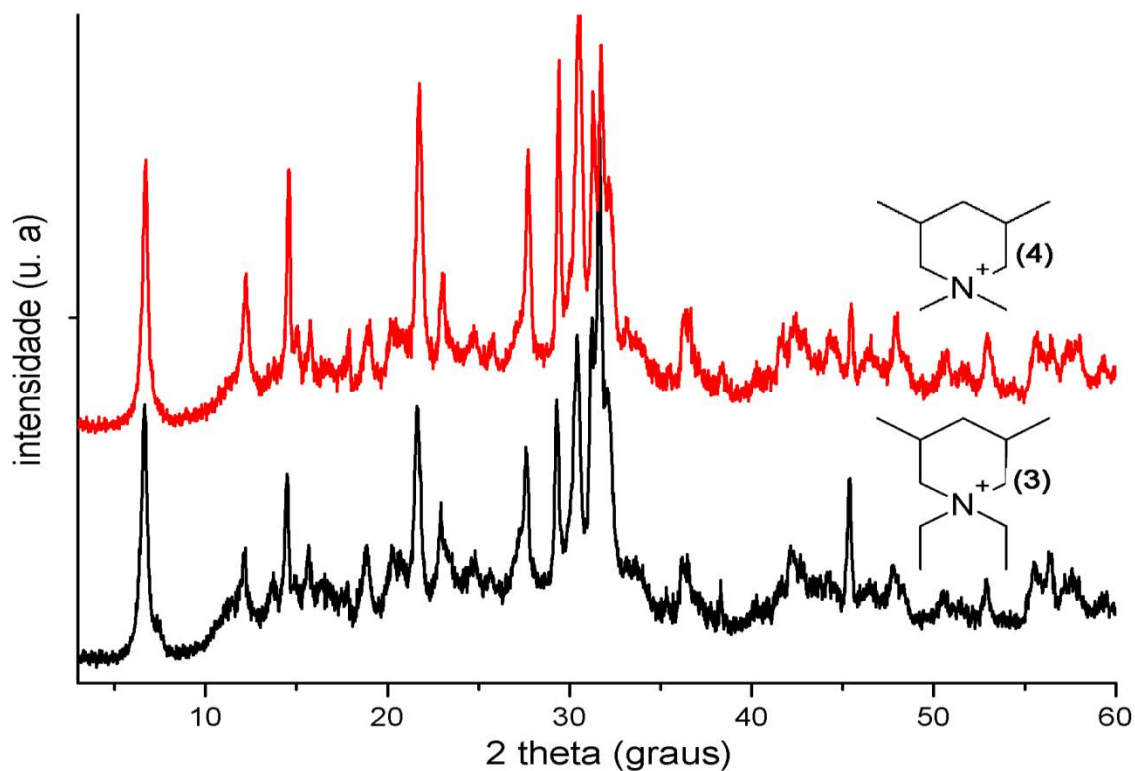


Figura 40 – Difractogramas de raios-X dos zirconsilicatos sintetizados na presença dos SDAs 3 e 4 com temperatura de envelhecimento de 200°C por 10 dias.

Na tabela 18 estão dispostos as distâncias interplanares e intensidades relativas do zirconsilicato sintetizado na presença do SDA 3 formado pela mistura de (3S,4S)-1,1-dietil-3,5-dimetilpiperidina e (3R,4S)-1,1-dietil-3,5-dimetilpiperidina.

Tabela 18 – Distâncias interplanares e intensidades relativas do zirconsilicato sintetizado utilizando as moléculas (3S,4S)-1,1-dietil-3,5-dimetilpiperidina e (3R,4S)-1,1-dietil-3,5-dimetilpiperidina (SDA3) em pH 13,8; a 200°C por 10 dias.

d(Å.)	I/I <sub>0</sub>	d(Å.)	I/I <sub>0</sub>
11,53	25	2,93	61
7,71	16	2,86	36
7,26	19	2,82	100
6,44	13	2,78	43
6,09	27	2,67	9
5,92	5	2,45	13
5,24	16	2,14	9
4,67	27	2,03	5
4,27	8	1,99	37
4,09	51	1,73	9
3,84	40	1,65	14
3,22	36	1,62	17
3,04	48	1,59	11

### 7.3.2.2 Zirconosilicatos sintetizados em temperatura de envelhecimento de 230°C

Na Figura 41 estão dispostos os padrões de difração de raios-X dos zirconosilicatos sintetizados na ausência dos agentes direcionadores de estrutura orgânicos em temperatura de envelhecimento de 230°C por 10 dias e pH 11,0 do gel de síntese. Foram realizadas diversas sínteses para o efeito de reprodutibilidade e todas as amostras sintetizadas apresentaram os mesmos padrões de difração e aqui estão dispostos dois difratogramas de raios-X das amostras sintetizadas nas mesmas condições. Pode-se observar que ambas as amostras apresentam picos de difração coincidentes e localizados em  $2\theta = 12,1^\circ$ ;  $14,5^\circ$ ;  $15,0^\circ$ ;  $17,8^\circ$ ;  $18,9^\circ$ ;  $21,6^\circ$ ;  $23,0^\circ$ ;  $25,7^\circ$ ;  $27,7^\circ$ ;  $29,3^\circ$ ;  $30,5^\circ$ ;  $31,2^\circ$ ;  $31,8^\circ$ . Todos estes picos de difração coincidem com o padrão de difração de raios-X do mineral natural conhecido como Petarasita<sup>111</sup>, sendo que, este mineral natural foi obtido sinteticamente em 1998 pelo grupo do Prof. Rocha<sup>47</sup>. Porém a única inconsistência em relação aos padrões de difração de raios-X do mineral Petarasita e os materiais sintetizados nas condições acima citados é a presença de um pico de difração de Bragg em  $2\theta = 7,7^\circ$  atribuído a alguma impureza ou a formação de outra fase como pode ser visto na Figura 41.

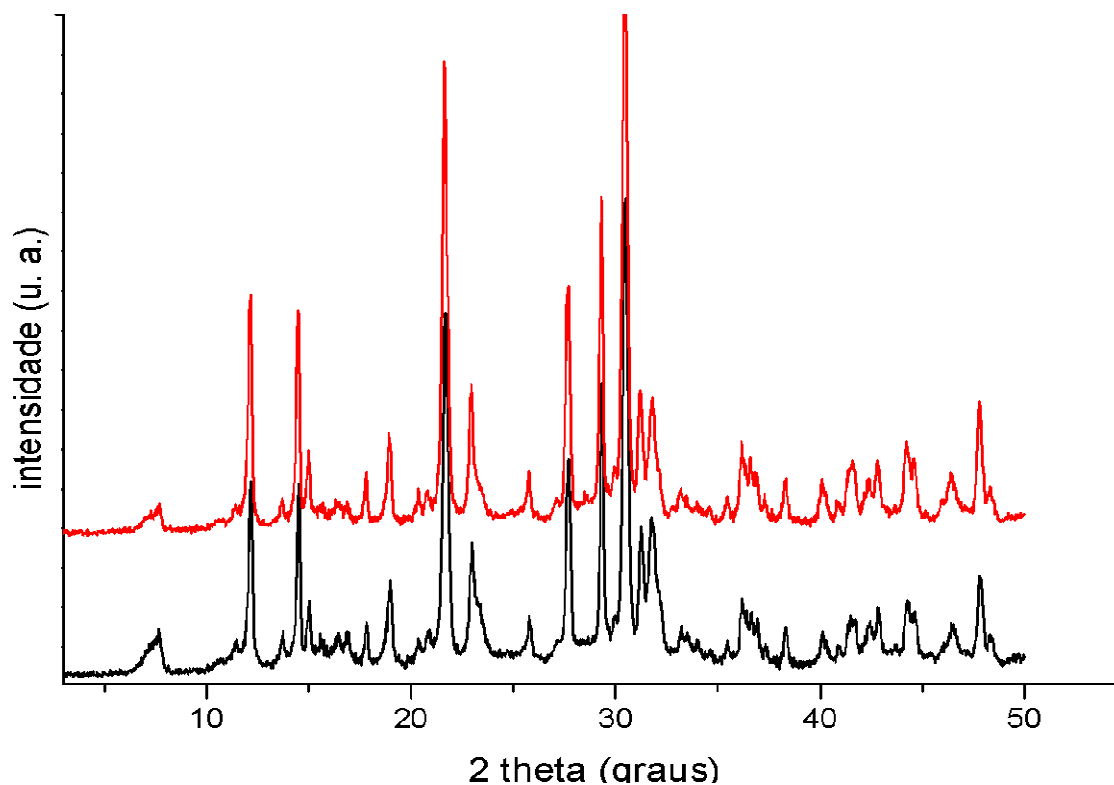


Figura 41 – Difratogramas de raios-X dos zirconosilicatos envelhecidos a 230°C por 10 dias na ausência de direcionadores orgânicos de estrutura.

As distâncias interplanares e as intensidades relativas do zirconosilicato sintetizado na ausência de agentes direcionadores de estrutura e envelhecidos a 230°C por 10 dias e pH 11,0 estão apresentadas na Tabela 19.

Tabela 19 – Distâncias interplanares e intensidades relativas do zirconosilicato sintetizado na ausência de agentes direcionadores de estrutura em pH 11,0 e temperatura de envelhecimento de 230° por 10 dias.

d(Å.)	I/I <sub>0</sub>	d(Å.)	I/I <sub>0</sub>
11,5	8	2,93	100
7,27	37	2,86	24
6,45	5	2,81	26
6,08	37	2,48	9
5,90	10	2,45	8
5,38	3	2,34	8
5,24	5	2,24	6
4,96	4	2,17	9
4,66	15	2,13	6
4,25	4	2,10	11
4,10	74	2,04	11
3,88	19	1,95	6
3,44	8	1,90	23
3,21	44	1,88	6
3,04	61		

Os padrões de difração de raios-X dos zirconosilicatos sintetizados na presença do SDA(3) formado pela mistura de (3S,4S)-1,1-dietil-3,5-dimetilpiperidina e (3R,4S)-1,1-dietil-3,5-dimetilpiperidina e do SDA(4) formado pela mistura de (3R,4S) 1,1,3,5-tetrametilpiperidina e (3S,4S) 1,1,3,5-tetrametilpiperidina estão apresentados na Figura 42 (a) (as estruturas dos direcionadores orgânicos encontram-se na Figura 9). No processo de preparo destes materiais as condições de síntese foram temperatura de envelhecimento de 230°C por 10 dias, pH 13,4 para o gel de síntese e a relação SDA/Si = 0,02.

Os materiais sintetizados na presença dos agentes direcionadores de estrutura orgânicos apresentam padrões de difração de raios-X semelhantes, em ambos os zirconosilicatos ocorrem picos de difração de Bragg centrados nos mesmos valores de  $2\theta = 7,7^\circ; 11,5^\circ; 12,3^\circ; 13,7^\circ; 14,5^\circ; 19^\circ; 28^\circ; 29^\circ; 30,5^\circ; 31,3^\circ$ , desta forma podemos afirmar que a ação das duas diferentes misturas de agentes direcionadores de estrutura favoreceram a cristalização de zirconosilicatos com características cristalográficas similares. Porém quando se comparam os padrões de difração de raios-X com os

zirconosilicatos preparados na ausência dos agentes direcionadores de estrutura no qual foram apresentados na Figura 42 (b) observa-se que a ação das moléculas orgânicas de alguma forma desfavoreceu a cristalização das fases que são encontradas no zirconosilicato Petarasita. Os picos de difração de Bragg se apresentam com menores intensidades e alguns picos desapareceram indicando a perda de alguma fase do material. Por outro lado a ação destas moléculas intensificaram relativamente o pico de difração de Bragg localizado em  $2\theta = 7,7^\circ$  favorecendo na cristalização desta fase. Além disso, estas moléculas orgânicas provocaram a diminuição nos parâmetros de célula unitária deste material observado pelos deslocamentos dos picos de difração para valores maiores de  $2\theta$  quando comparado com o zirconosilicato sintetizado na ausência de SDAs (Figura 42 (b))<sup>106</sup>.

Na tabela 20 estão dispostos os valores de distâncias interplanares e intensidades relativas do zirconosilicato sintetizado empregando a mistura de moléculas (3R,4S)-1,1,3,5-tetrametilpiperidina e (3S,4S)-1,1,3,5-tetrametilpiperidina como agentes direcionadores de estrutura (SDA 4) com temperatura de envelhecimento de 230°C por 10 dias, pH 13, 4 para o gel de síntese e razão SDA/Si = 0,02. O primeiro pico de difração encontrados nos difratogramas pode ser atribuído a possivelmente ao tamanho de poros presente na estrutura destes materiais.

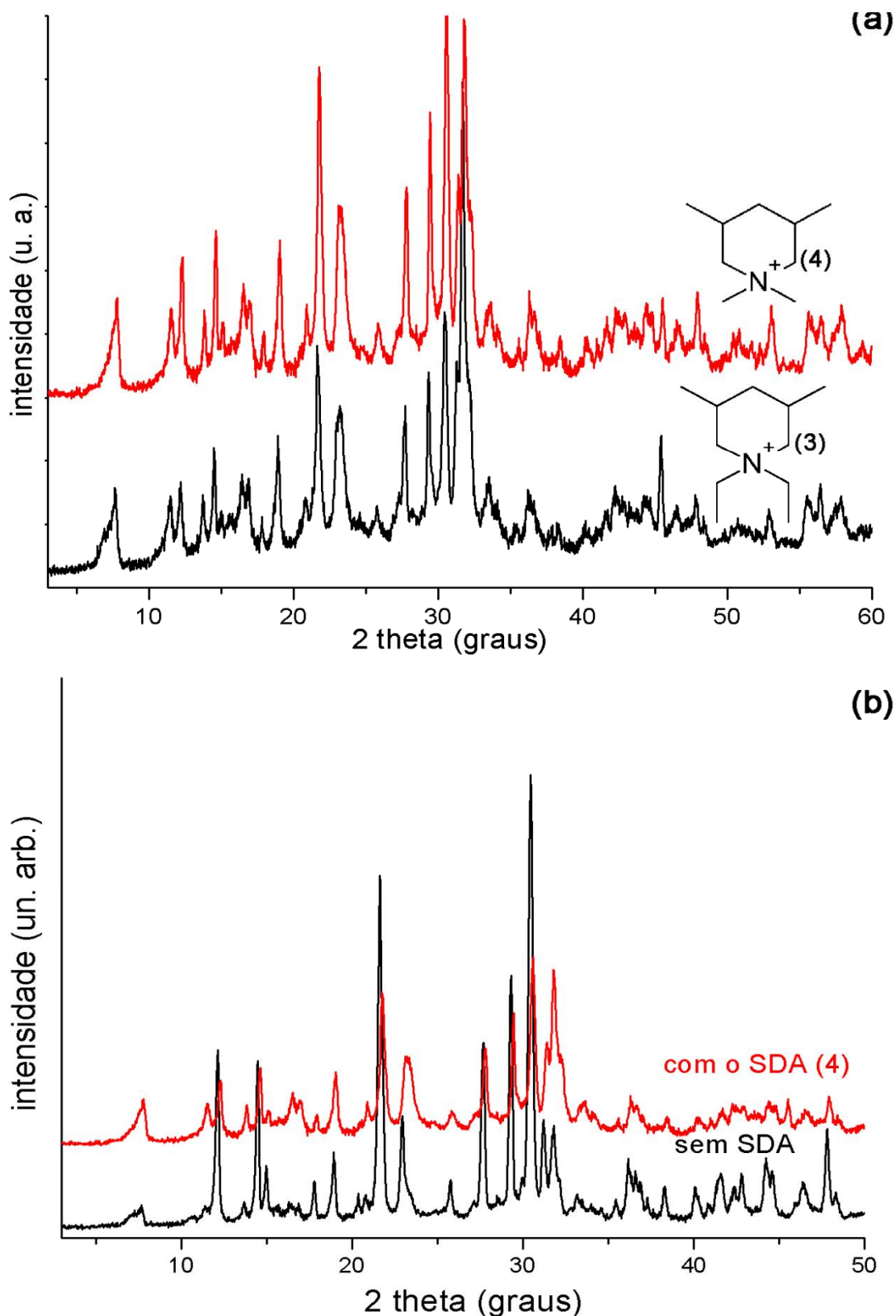


Figura 42 – Em (a) difratograma de raios-X dos zirconsilicatos sintetizados na presença dos SDAs 3 e 4 com temperatura de envelhecimento de 230°C por 10 dias, pH 13,4 para o gel de síntese e razão SDA/Si = 0,02. Em (b) difratogramas dos zirconsilicatos preparados na presença e na ausência dos SDAs.



Tabela 20 – Distâncias interplanares e intensidades relativas do zirconosilicato sintetizado empregando a mistura de moléculas (3R,4S)-1,1,3,5-tetrametilpiperidina e (3S,4S)-1,1,3,5-tetrametilpiperidina como agentes direcionadores de estrutura, SDA(4).

d(Å.)	I/I <sub>0</sub>	d(Å.)	I/I <sub>0</sub>
11,3	23	2,84	44
7,67	18	2,81	82
7,21	34	2,77	36
6,39	15	2,66	11
6,04	39	2,47	17
5,90	7	2,33	8
5,35	14	2,16	3
5,21	17	2,04	7
4,94	9	1,99	4
4,64	33	1,95	7
4,25	13	1,89	18
4,08	89	1,80	6
3,83	45	1,75	8
3,44	9	1,72	15
3,20	51	1,65	14
3,03	68	1,62	12
2,92	100	1,59	13

Os padrões de difração de raios-X dos zirconosilicatos sintetizados na presença dos agentes direcionadores de estruturas derivados de cis e trans-3,5-dimetilpiperidina, mais especificamente a mistura de moléculas, (2S,4S)-2,4-dimetil- 6- azoniaspiro[5.5] undecano e (2R,4S)-2,4-dimetil- 6- azoniaspiro[5.5] undecano, correspondendo ao par de estruturas (1) na Figura 9; e a mistura (7R,9S)-7,9-dimetil-5-azoniaspiro[4.5] decano e (7S,9S)-7,9-dimetil-5-azoniaspiro[4.5] decano, correspondendo ao par de estruturas (2) na Figura 9, estão dispostos na Figura 43. A síntese destes materiais foram realizadas sob temperatura de envelhecimento de 230°C, pH 13,5 e relação molar entre agente direcionador de estrutura e silício (SDA/Si = 0,02). Pela análise dos difratogramas da Figura 43 evidencia-se que os zirconosilicatos sintetizados com as duas diferentes misturas de agentes direcionadores de estrutura orgânicos apresentam características cristalográficas bastante semelhantes, pois apresentam picos de difração de Bragg nas mesmas posições de  $2\theta = 6,7^\circ; 7,7^\circ; 11,5^\circ; 12,2^\circ; 13,7^\circ; 14,5^\circ; 15^\circ$ . Um ponto a ser ressaltado em relação aos demais difratogramas dos zirconosilicatos apresentados anteriormente é o aparecimento das duas fases responsáveis pelos picos de difração centrados em  $2\theta = 6,7^\circ$ ; e  $7,7^\circ$ . Desta forma a ação destes agentes

direcionadores de estruturas orgânicos favoreceram a cristalização destas duas fases, podendo ser atribuído a diminuição nas solubilidades destas moléculas no meio reacional já que a relação carbono/nitrogênio na estrutura destas moléculas são 11 e 12<sup>110</sup>. Outro ponto a ser analisado relaciona-se a flexibilidade estrutural destas moléculas, por apresentarem dois anéis em suas estruturas o grau de liberdade conformacional é restringido quando comparados com as estruturas dos SDAs 1 e 2.

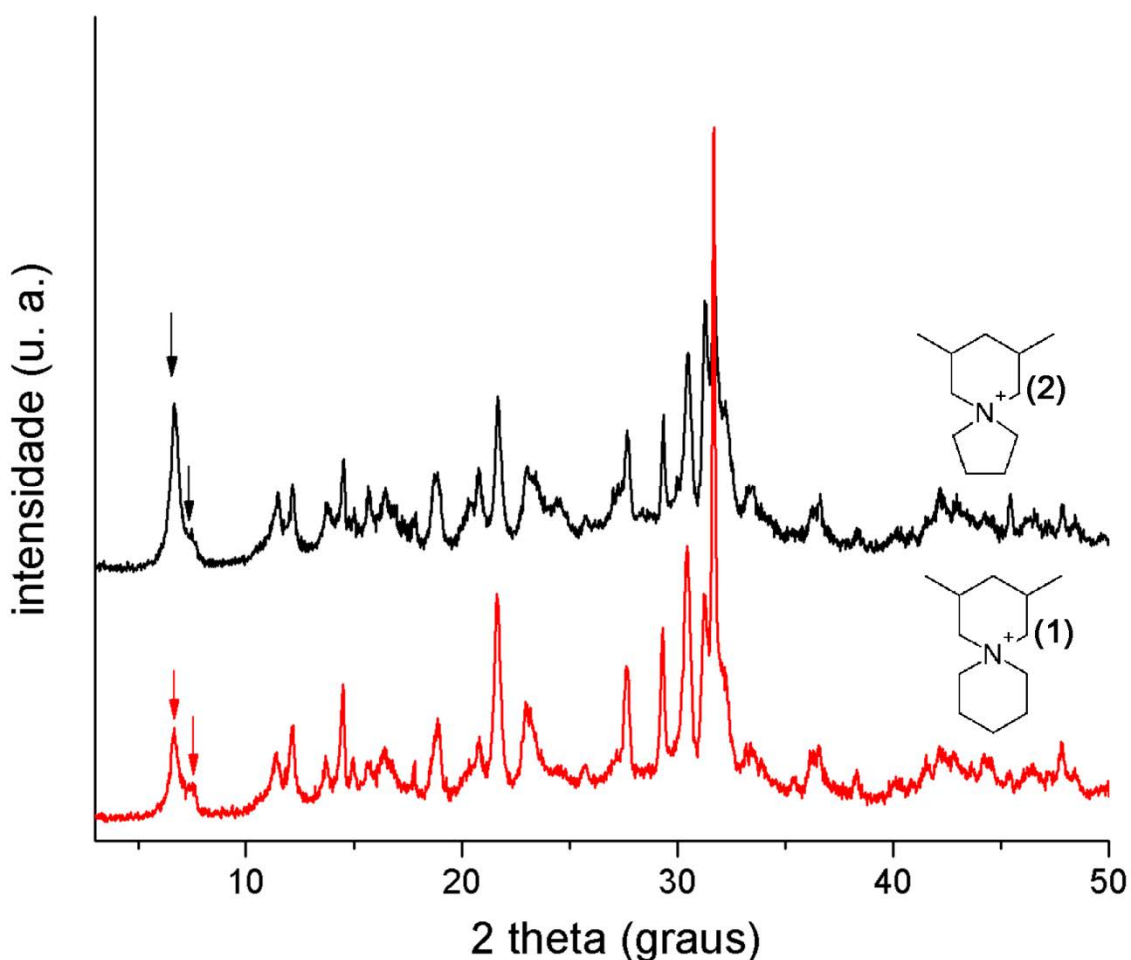


Figura 43 – Difrátogramas de raios-X dos zirconosilicatos sintetizados na presença dos direcionadores de estruturas orgânicos derivados de cis e trans-3,5-dimetilpiperidina, com temperatura de envelhecimento de 230°C por 10 dias.

Na Tabela 21 estão dispostos os dados de difração de raios-X como distâncias interplanares e intensidades relativas do zirconosilicato sintetizado na presença do agente direcionador de estrutura (1), como indicado na Figura 43.

Tabela 21 – Distâncias interplanares e intensidades relativas do zirconosilicato sintetizado empregando a mistura de moléculas (2S,4S)-2,4-dimetil- 6- azoniaspiro[5.5] undecano e (2R,4S)-2,4-dimetil- 6- azoniaspiro[5.5] undecano como agentes direcionadores de estrutura, SDA 1.

d(Å.)	I/I <sub>0</sub>	d(Å.)	I/I <sub>0</sub>
13,3	13	3,22	19
7,76	7	3,04	24
7,30	12	2,93	34
6,46	4	2,86	23
6,10	15	2,82	100
5,92	4	2,78	15
5,67	3	2,68	3
5,41	4	2,48	6
4,68	10	2,34	4
4,26	5	1,90	7
4,10	28	1,87	3
3,87	11		

Os padrões de difração de raios-X dos zirconosilicatos sintetizados na presença dos agentes direcionadores de estrutura orgânicos derivados de cis-2,6-dimetilpiperidina em temperatura de envelhecimento de 230°C por 10 dias, pH 13 e relação SDA/Si = 0,02 estão apresentados na Figura 44. Os nomes designados pela IUPAC destes derivados são (2R,6S)-1,1-dietil-2,6-dimetilpiperidina SDA(7) e (2R,6S)-1,1,2,6-tetrametilpiperidina SDA(8). Pela análise dos difratogramas de raios-x da Figura 44 pode-se observar que os zirconosilicatos sintetizados possuem picos de difração de Bragg localizados nas mesmas posições de  $2\theta = 6,7^\circ$ ;  $12,2^\circ$ ;  $14,5^\circ$ ;  $21,7^\circ$ ;  $23^\circ$ ;  $27,7^\circ$ ;  $29,3^\circ$ ;  $30,5^\circ$ ;  $31,3^\circ$ ;  $31,7^\circ$ . Por outro lado se pôde constatar que o agente direcionador de estrutura orgânico SDA(8) desfavoreceu o processo de cristalização de algumas fases do material evidenciado pelos relativos alargamentos e diminuições das intensidades de alguns picos de difração, principalmente os picos localizados em  $2\theta = 27,7^\circ$  e  $29,3^\circ$ , quando comparado com o zirconosilicato preparado na presença do agente direcionador de estrutura 7, SDA(7). Porém ambos os agentes direcionadores de estrutura favoreceram a cristalização da fase na qual o pico de difração de Bragg localiza-se em  $2\theta = 6,7^\circ$ .

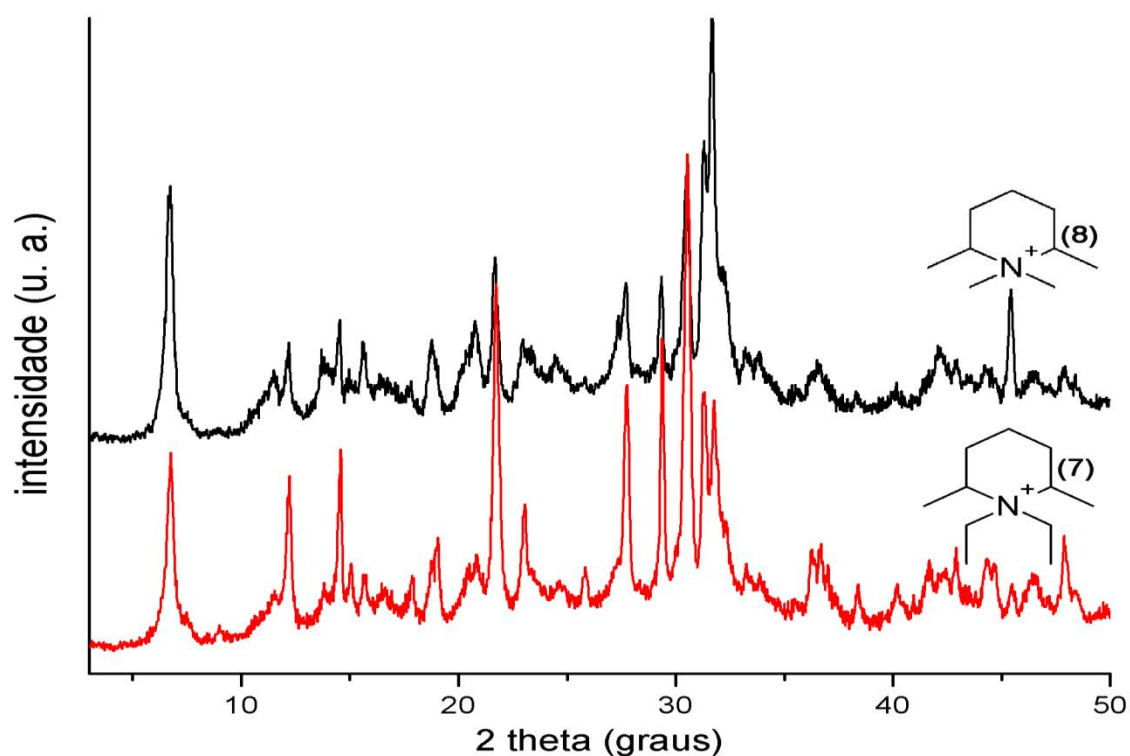


Figura 44 – Difratoogramas de raios-X dos zirconosilicatos sintetizados na presença dos SDAs 7 e 8, em temperatura de envelhecimento de 230°C por 10 dias.

Na Tabela 22 estão dispostos os dados de difração de raios-X como distâncias interplanares e intensidades relativas do zirconosilicato sintetizado em temperatura de envelhecimento de 230°C por 10 dias, pH 13 e na presença do agente direcionador de estrutura (2R,6S)-1,1,2,6-tetrametilpiperdina SDA(8) como indicado na Figura 44.

Tabela 22 – Distâncias interplanares e intensidades relativas do zirconosilicato sintetizado empregando o SDA(8) como indicado na Figura 44.

d(Å.)	I/I <sub>0</sub>	d(Å.)	I/I <sub>0</sub>
13,1	88	3,21	28
7,64	14	3,04	38
7,24	22	2,92	67
6,45	11	2,86	75
6,09	23	2,82	100
5,67	17	2,76	23
5,39	4	2,45	14
4,72	21	2,14	13
4,26	23	2,04	7
4,09	46	1,99	22
3,85	14	1,90	7
3,62	8		

Na Figura 45 (a) está apresentado o padrão de difração de raios-X do zirconosilicato sintetizado na presença do agente direcionador de estrutura orgânico SDA(5), (1R,5S)-1,5-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano. Este zirconosilicato foi preparado sob temperatura de envelhecimento de 230°C por 10 dias, pH 13 do gel de síntese e relação agente direcionador de estrutura/silício (SDA/Si = 0,02). Pode-se observar na Figura 45 (a) que o difratograma de raios-X deste zirconosilicato apresenta picos de difração de Bragg estreitos e localizados em  $2\theta = 6,7^\circ$ ;  $12,1^\circ$ ;  $14,5^\circ$ ;  $21,6^\circ$ ;  $27,7^\circ$ ;  $29,3^\circ$ ;  $30,5^\circ$ ;  $31,2^\circ$ ;  $31,7^\circ$  indicando a presença de fases cristalinas. Nota-se que algumas destas fases são exatamente as mesmas encontradas no zirconosilicato sintetizado a 230°C e na ausência de agentes direcionadores de estrutura orgânicos. Os picos de difração coincidentes em ambos os materiais estão centrados em  $2\theta = 12,1^\circ$ ;  $14,5^\circ$ ;  $21,6^\circ$ ;  $27,7^\circ$ ;  $29,3^\circ$ ;  $30,5^\circ$ ;  $31,2^\circ$ ;  $31,7^\circ$ , porém no zirconosilicato sintetizado na presença do SDA 5 esta presente um pico de difração bem definido localizado em  $2\theta = 6,6^\circ$ , como indicado na Figura 45 (b). Nesse caso o SDA 5 mesmo apresentando dois anéis em sua estrutura não favoreceu a cristalização da fase adicional em  $2\theta = 7,7^\circ$  como foi observado nos zirconosilicatos preparados na presença dos derivados de cis e trans-3,5-dimetilpiperdina (Figura 43). A evidência mais clara que possa indicar esta diferença na cristalização dos zirconosilicatos quando comparados os SDAs utilizados é a mistura de isômeros que formam os SDAs 1 e 2 diferentemente do que acontece com o SDA 5.

Na Tabela 23 são apresentados os dados de difração de raios-X do zirconosilicato sintetizado na presença do agente direcionador de estrutura orgânico (1R,5S)-1,5-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano, SDA(5) em temperatura de envelhecimento de 230°C por 10 dias, pH 13 do gel de síntese e relação SDA/Si = 0,02.

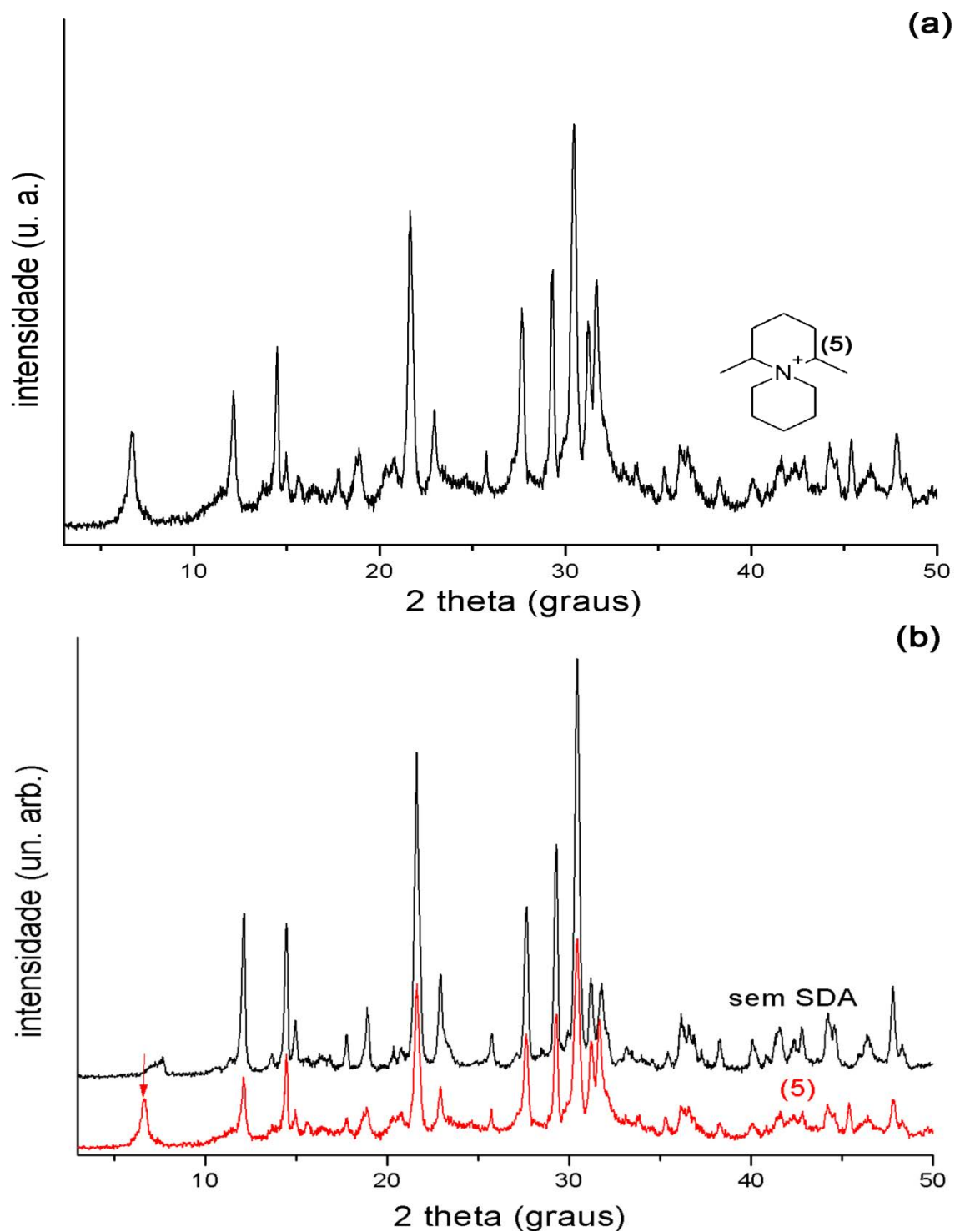


Figura 45 – Em (a) Difratoograma de raios-X do zirconosilicato sintetizados na presença do SDA 5 derivado de cis -2,6-dimetilpiperidina, em temperatura de envelhecimento de 230°C por 10 dias, pH 13 e SDA/Si = 0,02. Em (b) comparação entre os difratogramas de raios-X do zirconosilicato sintetizado na ausência de agentes direcionadores de estrutura e o zirconosilicato sintetizado na presença do SDA (5).

Tabela 23 - Distâncias interplanares e intensidades relativas do zirconosilicato sintetizado empregando o SDA (5) como indicado na Figura 45.

d(Å.)	I/I <sub>0</sub>	d(Å.)	I/I <sub>0</sub>
13,2	24	2,93	100
7,28	25	2,86	40
6,11	28	2,82	46
5,91	9	2,48	12
5,67	5	2,17	7
4,97	6	2,12	5
4,69	11	2,10	7
4,39	5	2,05	10
4,28	6	2,02	6
4,10	68	1,99	16
3,88	20	1,95	5
3,45	9	1,90	17
3,22	48	1,88	5
3,04	58		

### 7.3.2.3 Zirconosilicatos sintetizados com temperatura de envelhecimento de 230°C e razão molar SDA/Si= 0,2.

Na Figura 46 (a) é apresentado o padrão de difração de raios-X do zirconosilicato sintetizado na presença do agente direcionador de estrutura formado pela mistura de (3R,4S)-1,1,3,5-tetrametilpiperidina e (3S,4S)-1,1,3,5-tetrametilpiperidina correspondendo ao SDA(4). Para a síntese deste material a temperatura de envelhecimento manteve-se em 230°C por 10 dias, pH 13,2 para o gel de síntese e razão SDA/Si = 0,2. O zirconosilicato sintetizado nestas condições descritas apresenta 12 picos de difração de Bragg de alta intensidade localizados em  $2\theta = 6,7^\circ; 12,2^\circ; 14,8^\circ; 21,7^\circ; 27,7^\circ; 29,3^\circ; 29,8^\circ; 30,5^\circ; 31,3^\circ; 31,7^\circ$ . Os picos centrados no valor de  $2\theta = 12,2^\circ; 21,7^\circ; 27,7^\circ; 29,3^\circ; 30,5^\circ; 31,3^\circ$  e  $31,7^\circ$  coincidem com os picos encontrados no mineral petarasita<sup>111</sup>. No entanto a utilização desta mistura de agentes direcionadores de estrutura e com razão maior SDA/Si = 0,2 favoreceu o aparecimento de três novos picos de difração de Bragg localizados em  $2\theta = 6,7^\circ; 14,8^\circ$  e  $29,8^\circ$  quando comparados com o material sintetizado na ausência do SDA (Figura 46 (b)). Estes picos adicionais são atribuídos a novas fases formadas pela ação destas moléculas orgânicas empregadas em maior concentração no gel de síntese deste zirconosilicato. Na Tabela 24 estão apresentados os dados de difração de raios-X como distâncias interplanares e intensidades relativas do difratograma de raios-X do zirconosilicato apresentado na Figura 46 (a).

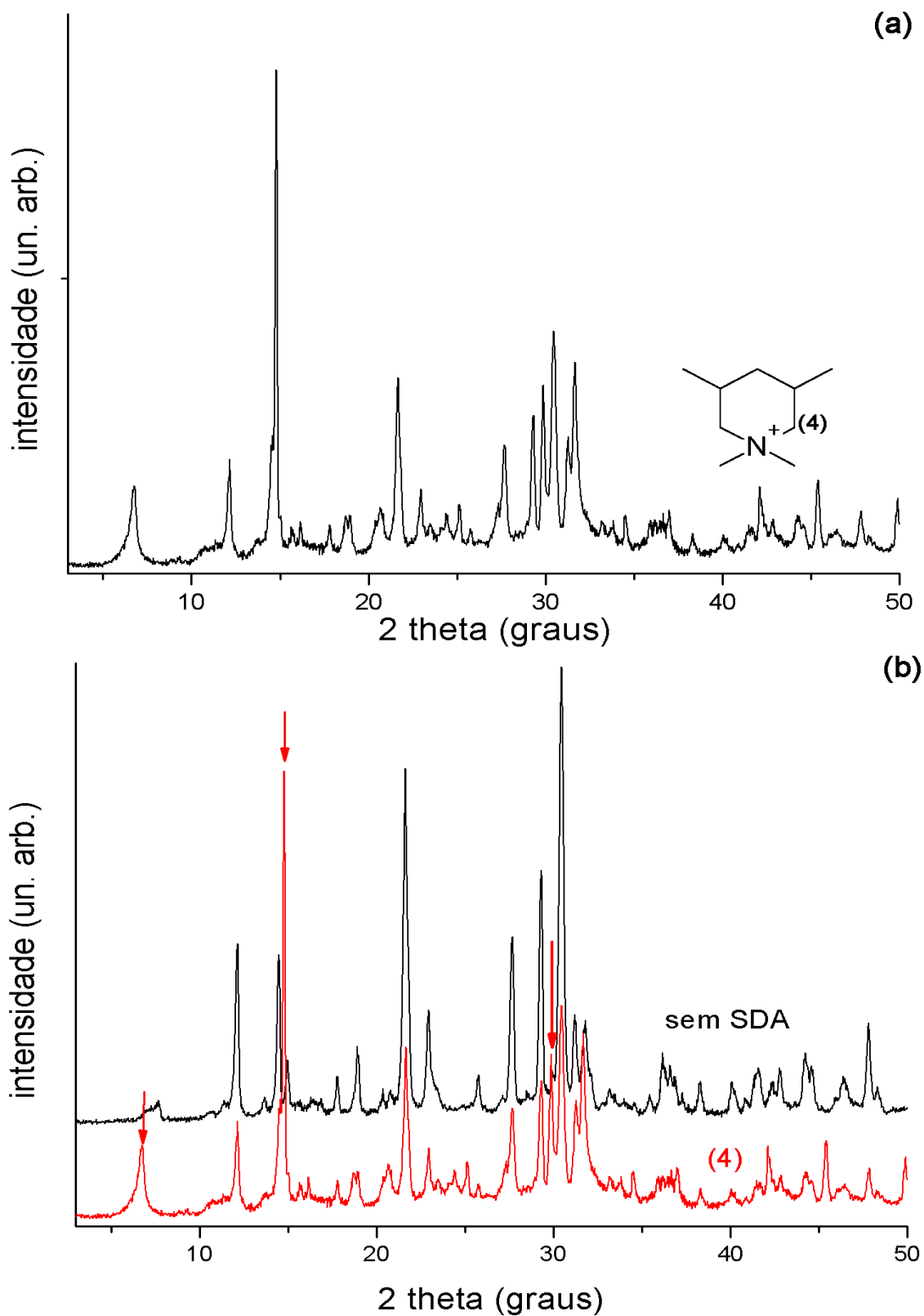


Figura 46 – Em (a) difratograma de raios-X do zirconosilicato sintetizado na presença da mistura do SDA (4) a 230°C por 10 dias, pH 13,2 e SDA/Si = 0,2. Em (b) comparação entre os difratogramas de raios-X do zirconosilicato sintetizado na ausência de SDAs com o material sintetizado na presença do SDA (4).



Tabela 24 - Dados de difração de raios-X como distâncias interplanares e intensidades relativas do zirconosilicato sintetizado empregando o agente direcionador de estrutura orgânico (4) como indicado na Figura 46.

d(Å.)	I/I <sub>0</sub>	d(Å.)	I/I <sub>0</sub>
13,1	15	2,93	40
7,28	15	2,86	16
6,09	17	2,82	28
5,98	100	2,60	7
5,65	3	2,49	4
5,49	5	2,42	4
4,98	4	2,35	3
4,68	6	2,25	2
4,30	6	2,14	12
4,10	30	2,11	5
3,87	1	2,04	5
3,78	3	2,03	3
3,63	4	1,99	16
3,53	7	1,95	2
3,26	5	1,90	7
3,22	18	1,88	2
3,04	23	1,82	11
2,99	29		

Porém quando os zirconosilicatos foram sintetizados nas mesmas condições de síntese empregando o SDA 4 em temperatura de envelhecimento de 230°C por 10 dias, pH do gel 13,4 e variando somente a razão molar SDA/Si de 0,02 para 0,2 ocorreu uma relativa mudança nos padrões de difração de raios-X como indicado na Figura 47. O zirconosilicato sintetizado com a razão SDA/Si = 0,2 apresenta deslocamento dos picos de difração para valores de  $2\theta$  menores quando comparados com o zirconosilicato sintetizado com razão molar SDA/Si = 0,02. Essa mudança nas posições dos picos de difração de Bragg para valores menores pode ser atribuída a expansão dos parâmetros de célula unitária do zirconosilicato sintetizado com a razão SDA/Si = 0,2<sup>112</sup>. A diferença mais pronunciada entre os padrões de difração dos dois materiais são os picos centrados em  $2\theta = 6,6^\circ$  para o zirconosilicato sintetizado na razão SDA/Si = 0,2 e em  $2\theta = 7,7^\circ$  para o zirconosilicato sintetizado na razão SDA/Si = 0,02. Na tabela 25 estão apresentados de forma comparativa os valores de  $2\theta$  de ambos os zirconosilicatos sintetizados em razões de SDA/Si = 0,02 e 0,2.

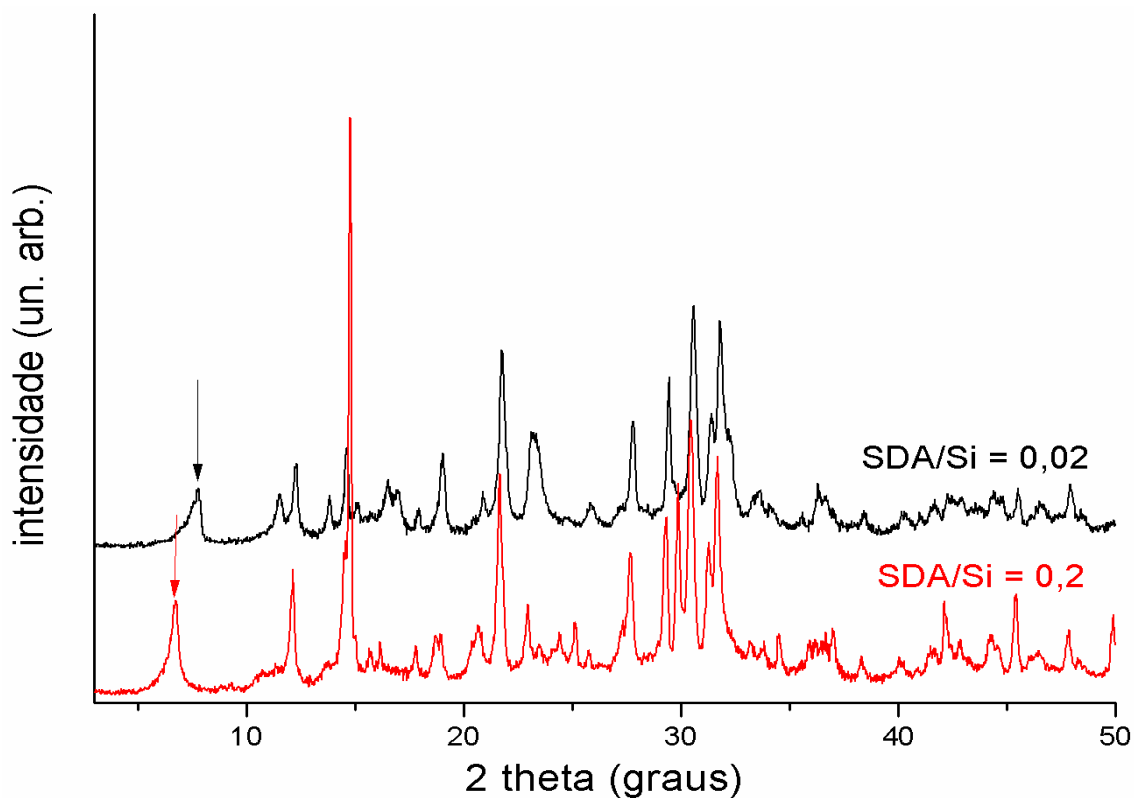


Figura 47 – Padrões de difração de raios-X dos zirconosilicatos sintetizados nas mesmas condições de síntese somente sendo variadas as razões de SDA/Si.

Tabela 25 – Posições dos picos em  $2\theta$  dos zirconosilicatos sintetizados nas mesmas condições empregando o mesmo agente direcionador de estrutura (SDA 4) variando-se somente a razão SDA/Si.

SDA/Si = 0,2 $2\theta$ (°)	SDA/Si = 0,02 $2\theta$ (°)
6,6	7,7
---	11,5
12,1	12,3
---	13,8
14,5	14,6
14,8	---
15,0	15,1
16,1	16,5
---	17,0
17,8	17,9
18,7	---
18,9	19,0
20,6	20,9
21,6	21,8
22,9	23,2
24,4	---
25,1	---
25,8	25,9
27,3	27,3
27,7	27,8
29,3	29,5
29,9	---
30,5	30,6
31,3	31,4
31,7	31,8
---	32,3

Na Figura 48 (a) é apresentado o difratograma de raios-X do zirconosilicato sintetizado na presença do agente direcionador de estrutura N-metil-Espartênio, SDA(9). Para a síntese deste material a temperatura de envelhecimento manteve-se em 230°C por 10 dias, pH 13,2 para o gel de síntese e a relação molar entre SDA/Si = 0,2. O padrão de difração deste material apresenta picos de Bragg localizados em  $2\theta = 6,7^\circ$ ;  $11,4^\circ$ ;  $12,2^\circ$ ;  $13,7^\circ$ ;  $14,5^\circ$ ;  $14,8^\circ$ ;  $15,7^\circ$ ;  $17,8^\circ$ ;  $18,7^\circ$ ;  $20,7^\circ$ ;  $21,7^\circ$ ;  $22,5^\circ$ ;  $22,9^\circ$ ;  $24,5^\circ$ ;  $25,7^\circ$ ;  $27,3^\circ$ ;  $27,7^\circ$ ;  $29,3^\circ$ ;  $29,9^\circ$ ;  $30,4^\circ$ ;  $31,3^\circ$ ;  $31,7^\circ$ ;  $34,6^\circ$ ;  $45,4^\circ$ . Dentre estes picos de difração alguns apresentam as mesmas posições de  $2\theta$  em relação ao zirconosilicato sintetizado na ausência de agentes direcionadores de estrutura orgânicos e em temperatura de envelhecimento de 230°C (Figura 48 (b)). Os picos coincidentes estão localizados em  $2\theta = 14,5^\circ$ ;  $17,8^\circ$ ;  $18,9^\circ$ ;  $25,7^\circ$ ;  $27,7^\circ$ ;  $29,3^\circ$ . O emprego do agente direcionador de estrutura N-metil-Espartênio propiciou a cristalização de possíveis novas fases evidenciada pelo aparecimento de novos picos de difração de Bragg quando comparado com o zirconosilicato sintetizado na ausência de SDA e temperatura de envelhecimento de 230°C como assinalados na Figura 48 (b). Na tabela 26 encontram-se os valores de distâncias interplanares e intensidades relativas do zirconosilicato sintetizado na presença do SDA(9).

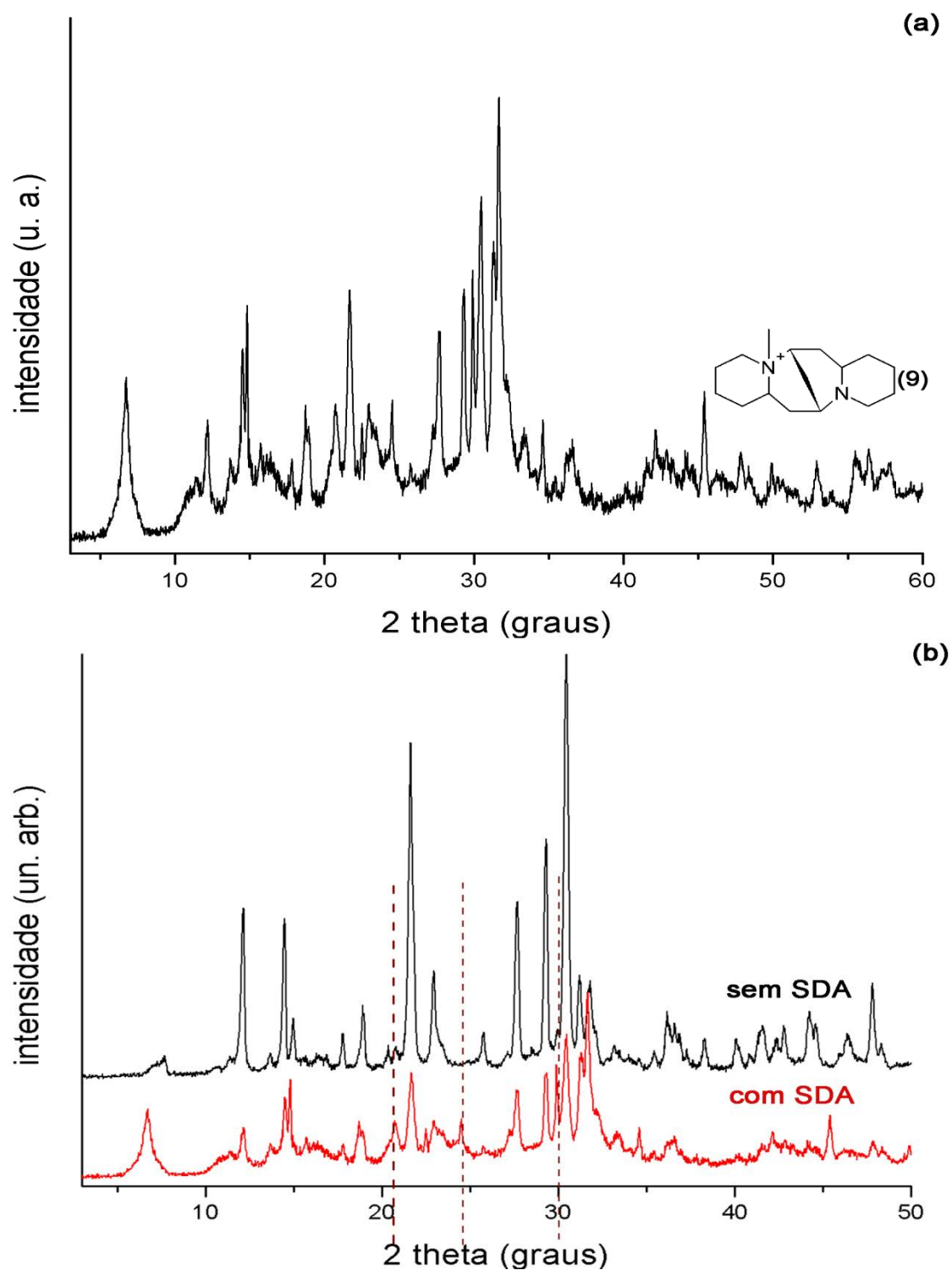


Figura 48 – Em (a) difratograma de raios-X do zirconosilicato sintetizado na presença do direcionador orgânico de estrutura N-metil-Espartênio (SDA 9), em temperatura de envelhecimento de 230°C por 10 dias. Em (b) difratogramas para a comparação entre o zirconosilicato sintetizado na ausência do SDA e temperatura de síntese de 230°C por 10 dias; e o zirconosilicato sintetizado na presença do SDA (9).

Tabela 26 – Distâncias interplanares e intensidades relativas do zirconosilicato sintetizado na presença do SDA(9). Referente ao difratograma (a) na Figura 48.

d(Å.)	I/I <sub>0</sub>	d(Å.)	I/I <sub>0</sub>
13,3	45	2,86	65
7,80	10	2,83	100
7,28	27	2,77	24
6,47	10	2,67	11
6,08	46	2,58	24
5,97	61	2,47	16
5,38	8	2,17	8
4,71	13	2,14	15
4,26	27	2,11	8
4,08	72	1,99	38
3,94	21	1,82	14
3,88	22	1,81	10
3,62	28	1,80	5
3,21	44	1,73	13
3,04	70	1,65	14
2,98	65	1,62	15
2,93	84	1,59	7

O padrão de difração de raios-X do zirconosilicato sintetizado em temperatura de envelhecimento de 230°C por um período de 10 dias, pH do gel 13,1, empregando como agente direcionador de estrutura metil-Dabco, SDA(10) e relação molar SDA/Si = 0,2 esta apresentado na Figura 49 (a). O zirconosilicato sintetizado nas condições descritas apresenta picos de difração de Bragg localizados em  $2\theta = 7,5^\circ; 12,2^\circ; 14,6^\circ; 14,8^\circ; 15,1^\circ; 17,9^\circ; 19,1^\circ; 21,7^\circ; 23,1^\circ; 25,9^\circ; 27,8^\circ; 29,4^\circ; 29,9^\circ; 30,6^\circ; 31,3^\circ; 31,9^\circ$ . A análise comparativa entre os difratogramas de raios-X dos materiais preparados na ausência do SDA em temperatura de envelhecimento de 230°C por 10 dias e do material sintetizado na presença do SDA metil-Dabco e nas mesmas condições indica que os padrões de difração apresentam diferenças bastante sutis Figura 49 (b). O primeiro ponto a ser ressaltado foi que praticamente todos os picos de difração de Bragg do zirconosilicato sintetizado na presença do agente direcionador de estrutura metil-Dabco foram deslocados para valores de  $2\theta$  maiores quando comparados com os picos de difração de Bragg do zirconosilicato sintetizado na ausência do agente direcionador de estrutura orgânico. Desta forma evidencia-se que a utilização deste agente direcionador de estrutura, a molécula de metil-Dabco, favoreceu a cristalização do zirconosilicato que possui parâmetros de célula unitária menores quando comparado com o zirconosilicato sintetizado na ausência do SDA<sup>112[111]</sup>. Na Tabela 27 estão apresentados

comparativamente as posições de  $2\theta$  dos zirconosilicatos sintetizados na ausência e na presença do agente direcionador de estrutura orgânico. Além disso, pode ser observado no padrão de difração de raios-X do zirconosilicato sintetizado na presença do metil-Dabco o aparecimento de novas fases devido aos picos de difração localizados em  $2\theta = 14,8^\circ$ ;  $29,9^\circ$  quando comparado com o zirconosilicato sintetizado na ausência do SDA (Figura 49 (b)). Na tabela 28 encontram-se os valores referentes as distâncias interplanares e as intensidades relativas do difratograma de raios-X do zirconosilicato sintetizado na presença do SDA10.

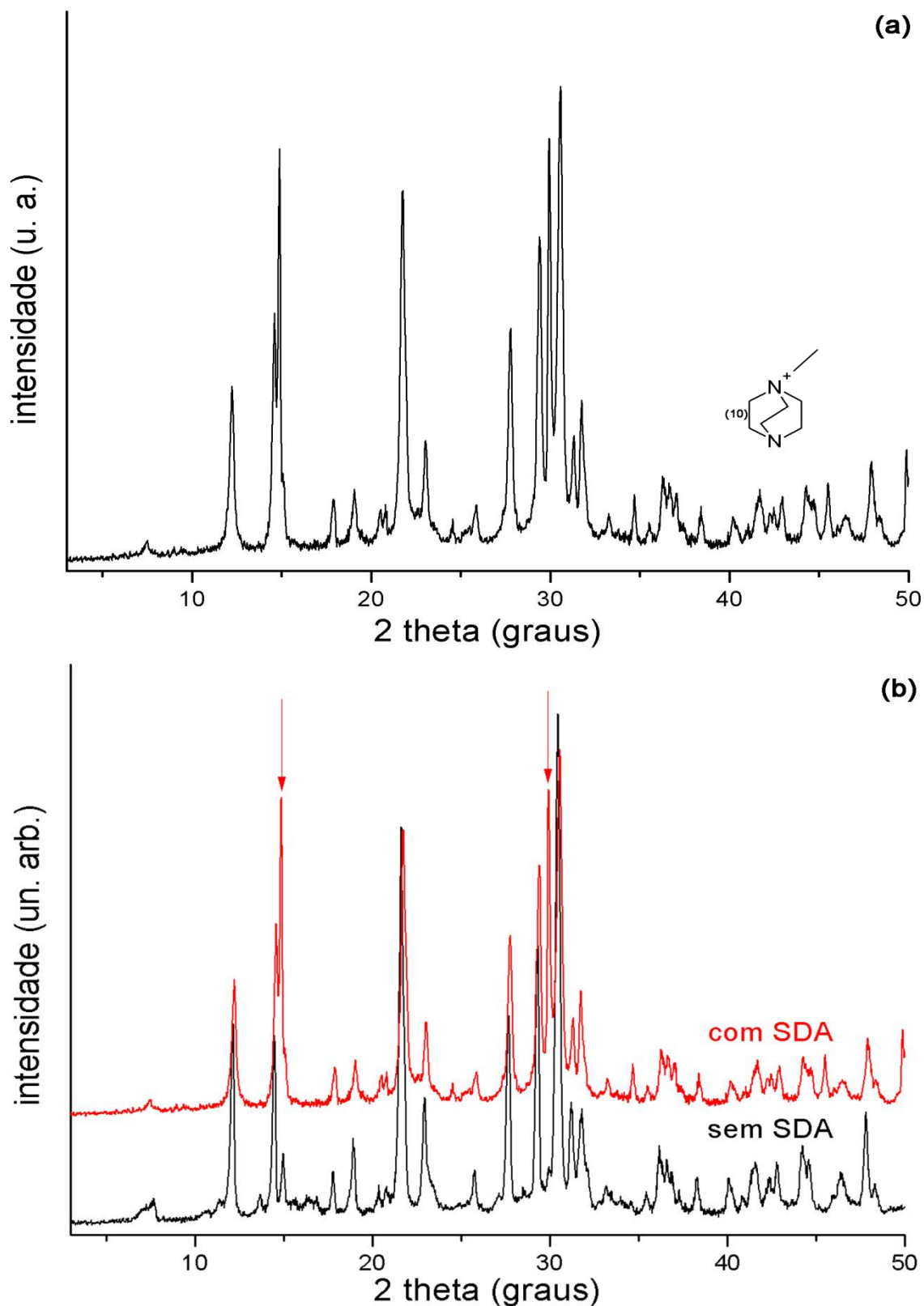


Figura 49 – Em (a) difratograma de raios-X do zirconosilicato sintetizado na presença do direcionador orgânico de estrutura metil-Dabco, com temperatura de envelhecimento de 230°C por 10 dias, pH do gel 13,1 e SDA/Si = 0,2. Em (b) difratogramas de raios-X dos zirconosilicatos sintetizados na presença e na ausência de SDA.

Tabela 27 – Posições em  $2\theta$  dos picos dos zirconosilicatos sintetizados na presença e na ausência do agente direcionador de estrutura orgânico apresentados na Figura 49 (b).

Zirconosilicato Sem SDA $2\theta$ (°)	Zirconosilicato Com SDA $2\theta$ (°)
12,1	12,2
14,5	14,6
---	14,8
15,0	15,1
17,8	17,9
18,9	19,1
21,6	21,7
23,0	23,1
25,7	25,9
27,7	27,8
29,3	29,4
---	29,9
30,5	30,6
31,2	31,3
31,8	31,9

Tabela 28 – Distâncias interplanares e intensidades relativas do zirconosilicato sintetizado na presença do SDA10, referente ao difratograma de raios-X da figura 49(a).

$d(\text{Å.})$	$I/I_0$	$d(\text{Å.})$	$I/I_0$
7,23	37	2,47	15
6,07	49	2,45	12
5,95	87	2,42	10
4,94	10	2,39	3
4,64	10	2,34	7
4,31	1	2,24	5
4,26	4	2,16	10
4,08	78	2,13	6
3,85	21	2,12	7
3,44	7	2,10	10
3,21	48	2,04	10
3,03	69	2,02	8
2,98	96	1,99	12
2,92	100	1,94	4
2,85	20	1,89	17
2,82	28	1,88	5
2,58	13	1,82	30
2,52	4		



### 7.3.3 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho dos zirconosilicatos

Na Figura 50 (a) está disposto o espectro de infravermelho (FT-IR) do zirconosilicato sintetizado em temperatura de 230°C por 10 dias, pH 11 do gel de síntese e na ausência de agentes direcionadores de estrutura orgânicos (SDA). No espectro apresentado são encontradas bandas de absorção da radiação infravermelha de alta intensidade centradas nos valores de número de onda de 910  $\text{cm}^{-1}$  e 940  $\text{cm}^{-1}$ . No restante do espectro são encontradas bandas de absorção de média intensidade em 438  $\text{cm}^{-1}$ , 491  $\text{cm}^{-1}$  e 529  $\text{cm}^{-1}$  e de baixas intensidades localizadas em valores de número de onda de, 777  $\text{cm}^{-1}$ , 1020  $\text{cm}^{-1}$ , 1040  $\text{cm}^{-1}$ , 1102  $\text{cm}^{-1}$ , 3225  $\text{cm}^{-1}$ , 3465  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas de absorção da radiação infravermelha centradas nos números de onda de 438  $\text{cm}^{-1}$ , 491  $\text{cm}^{-1}$  e 529  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento das ligações Si–O presentes na rede cristalográfica do zirconosilicato<sup>113</sup>. A banda de baixa intensidade em 777  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento vibracional da ligação Si–O presente nos tetraedros de silício que formam a rede cristalográfica do material<sup>114</sup>. A banda de baixa intensidade centrada em 3225  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento vibracional da hidroxila (O–H) presente nos grupos silanóis que fazem parte das extremidades da rede cristalográfica do zirconosilicato<sup>114</sup>, já a banda centrada em 3465  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento vibracional da ligação O–H presente no grupo Zr–OH<sup>115</sup>. As bandas de alta intensidade centradas por volta de 910 e 940  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento vibracional assimétrico da ligação Zr–O–Si presente na rede cristalográfica do zirconosilicato sintetizado na ausência de agentes direcionadores de estrutura orgânicos. As bandas de absorção da radiação infravermelha centradas em 1020  $\text{cm}^{-1}$ , 1040  $\text{cm}^{-1}$ , 1102  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas as vibrações das ligações do tipo Zr–O encontradas nas estruturas do tipo Zr–O–Zr e presentes na rede cristalográfica do material (Figura 50 (b)).

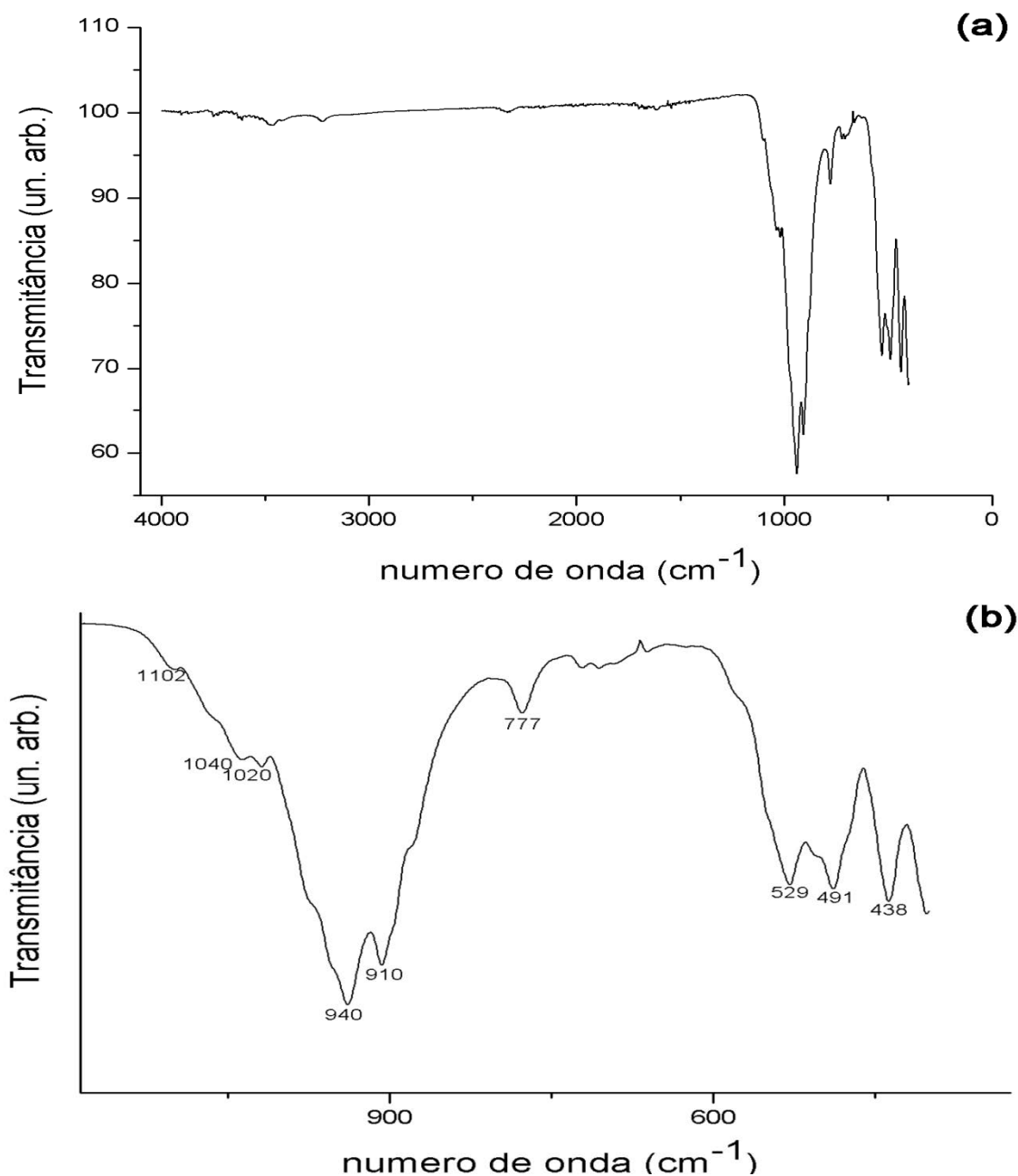


Figura 50 – Em (a) espectro de FT-IR do zirconosilicato sintetizado em temperatura de 230°C por 10 dias, pH 11 do gel de síntese e na ausência de SDAs. Em (b) região do espectro onde as bandas de absorção são atribuídas as vibrações e estiramentos das ligações presentes na rede cristalográfica do zirconosilicato.

O espectro de infravermelho do zirconosilicato sintetizado na presença do SDA (4) composto pela mistura das moléculas (3R,4S) 1,1,3,5-tetrametilpiperidina e (3S,4S) 1,1,3,5-tetrametilpiperidina apresenta-se na Figura 51 (a). Este zirconosilicato foi preparado em temperatura de 230°C por 10 dias, pH 13 do gel de síntese, razão SDA/Si = 0,2. No espectro encontram-se duas bandas de absorção da radiação infravermelha de

alta intensidade centradas nos números de onda de  $939\text{ cm}^{-1}$  e  $908\text{ cm}^{-1}$  e bandas de absorção de baixas intensidades centradas em  $439\text{ cm}^{-1}$ ,  $474\text{ cm}^{-1}$ ,  $506\text{ cm}^{-1}$ ,  $529\text{ cm}^{-1}$ ,  $580\text{ cm}^{-1}$ ,  $656\text{ cm}^{-1}$ ,  $681\text{ cm}^{-1}$ ,  $775\text{ cm}^{-1}$ ,  $848\text{ cm}^{-1}$ ,  $1019\text{ cm}^{-1}$ ,  $1463\text{ cm}^{-1}$ ,  $1670\text{ cm}^{-1}$ ,  $3220\text{ cm}^{-1}$ ,  $3460\text{ cm}^{-1}$ . As quatro primeiras bandas de absorção centradas em  $439\text{ cm}^{-1}$ ,  $474\text{ cm}^{-1}$ ,  $506\text{ cm}^{-1}$ ,  $529\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas as vibrações das ligações Si–O presentes na estrutura cristalográfica do zirconosilicato, já a banda em  $775\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento vibracional da ligação Si–O presente nos tetraedros de silício que formam a rede cristalográfica do material<sup>114</sup> (Figura 51 (b)). As bandas de absorção de altas intensidades centradas em  $939\text{ cm}^{-1}$  e  $908\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento vibracional assimétrico da ligação Zr–O–Si presente na rede cristalográfica do zirconosilicato sintetizado na presença dos agentes direcionadores de estrutura orgânicos. A banda de absorção da radiação infravermelha centrada em  $1019\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída as vibrações das ligações do tipo Zr–O ligado a estrutura do tipo Zr–O–Zr e presentes na rede cristalográfica do material (Figura 43 (b)). A presença do agente direcionador de estrutura orgânico pode ser confirmada pelo aparecimento da banda de absorção centrada em  $1463\text{ cm}^{-1}$  atribuída a torção da ligação C–H do grupo metila presente na estrutura da molécula orgânica<sup>51</sup>. A banda de absorção alargada e de baixa intensidade localizada em  $1670\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao estiramento da ligação H–O presente na água adsorvida na superfície do zirconosilicato<sup>51</sup>. A banda de baixa intensidade centrada em  $3220\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento vibracional da hidroxila O–H presente nos grupos silanóis que fazem parte das extremidades da rede cristalográfica do zirconosilicato<sup>114</sup>, já a banda centrada em  $3460\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento vibracional da ligação O–H presente no grupo Zr–OH<sup>115</sup>.

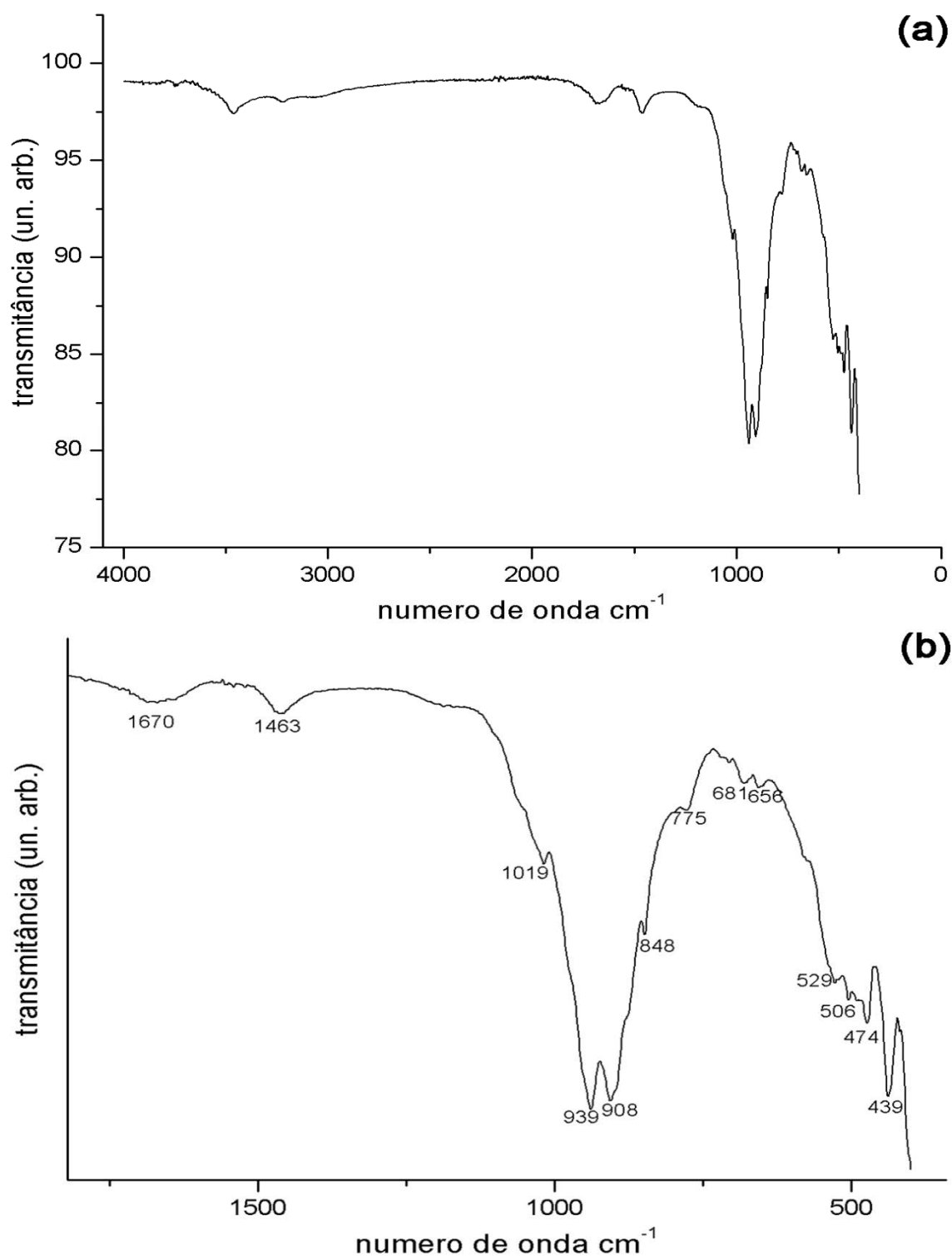


Figura 51 – Em (a) espectro de infravermelho do zirconosilicato sintetizado em temperatura de  $230^{\circ}\text{C}$  por 10 dias, pH 13 do gel de síntese, razão SDA/Si = 0,2 e na presença da mistura dos agentes direcionadores de estrutura orgânicos (3R,4S) 1,1,3,5-tetrametilpiperidina e (3S,4S) 1,1,3,5-tetrametilpiperidina (SDA 4). Em (b) região do espectro onde as bandas de absorção são atribuídas as vibrações e estiramentos das ligações presentes na rede cristalográfica do zirconosilicato.

### 7.3.4 Ressonância magnética nuclear do estado sólido de $^{29}\text{Si}$ ( $^{29}\text{Si}$ MAS-NMR) dos zirconosilicatos

Na Figura 52 está apresentado o espectro de ressonância magnética nuclear do estado sólido com giro no ângulo mágico do átomo de Si ( $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR) do zirconosilicato sintetizado em temperatura de envelhecimento de 230°C por 10 dias, pH 13 para o gel de síntese, razão SDA/Si = 0,2 e na presença do SDA 4 formado pela mistura das moléculas (3R,4S)-1,1,3,5-tetrametilpiperidina e (3S,4S)-1,1,3,5-tetrametilpiperidina. No espectro são encontrados cinco deslocamentos químicos centrados em -94; -91,8; -90,1; -86,4; -81,9 ppm. A substituição dos núcleos de silício por núcleos de zircônio dos vértices do tetraedro de silício, e os efeitos destas substituições no deslocamento químico do átomo central de silício presente no tetraedro tornam a atribuições destes sinais bastante complexos. Logo pelo estudo comparativo de materiais de características semelhantes, porém contendo outros metais de transição na rede cristalográfica pôde-se fazer a atribuição dos sinais acima citados. A primeira característica a ser observada no espectro é a presença de deslocamentos químicos bastante estreitos, assemelhando-se a um espectro de ressonância magnética nuclear no estado líquido, indicando que a amostra apresenta um alto grau de cristalinidade com os sítios de silício bem definidos no zirconosilicato. Os deslocamentos químicos centrados em -86,4 ppm, -91,8 ppm e -94 ppm são encontrados no mineral natural petarasita indicando a presença de três sítios de silício distintos, ou seja, em geometria tetraédrica distorcida<sup>47</sup>. O deslocamento químico centrado em -94 ppm pode ser atribuído ao sítio de silício Si(3Si, 1Zr) similar ao vanadosilicato AM-6 que apresenta deslocamento químico centrado em -93,7 ppm atribuído ao sítio de silício Si(3Si, 1V)<sup>24[24]</sup>. Os deslocamentos químicos em -91,8 e -90,1 ppm podem ser atribuídos ao mesmo sítio de silício Si(2Si, 2Zr) e estando de acordo com os mesmos ambientes químicos do sítio de silício para os minerais umbite e wadeite constituídos por tetraedros de silício e octaedros de zircônio em suas redes cristalográficas. Esses dois materiais apresentam deslocamentos químicos entre -89 ppm até -91 ppm com estes sinais atribuídos aos sítios de silício Si(2Si, 2Zr)<sup>116</sup>. Em alguns estanosilicatos que possuem em suas estruturas cristalográficas tetraedros de silício e octaedros de estanho ocorrem deslocamentos químicos no intervalo de -84 ppm até -88 ppm, sendo estes sinais atribuídos ao sítio de silício Si(2Si, 2Sn), desta forma, podemos atribuir o deslocamento químico em -86,4 ppm ao sítio de silício Si(2Si, 2Zr)<sup>117</sup>. Já o deslocamento químico em -81,9 ppm pode ser possivelmente atribuído ao sítio de silício do tipo Si(1Si, 3Zr).

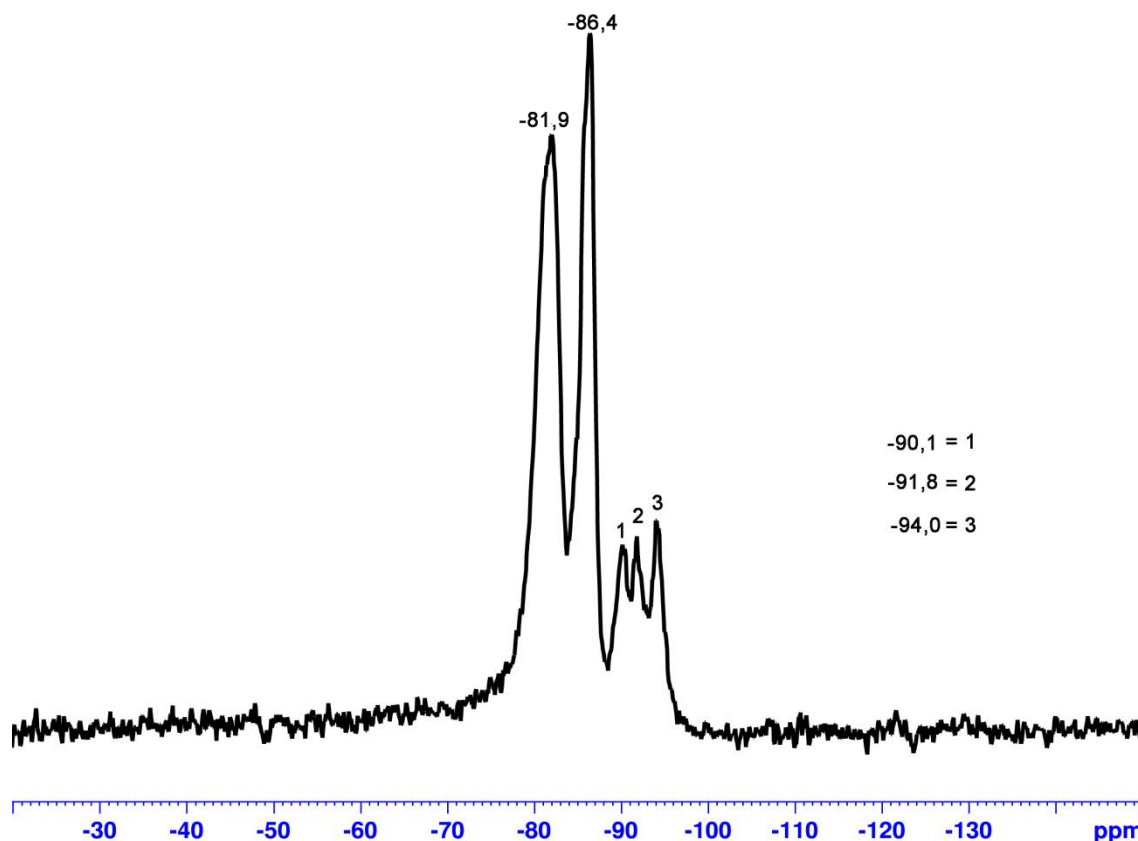


Figura 52 – Espectro de ressonância magnética do estado sólido com giro no ângulo mágico de  $^{29}\text{Si}$  do zirconosilicato preparado na presença do direcionador orgânico (3R,4S)-1,1,3,5-tetrametilpiperidina e (3S,4S)-1,1,3,5-tetrametilpiperidina, SDA(4) em temperatura de envelhecimento de 230°C por 10 dias, pH 13,4 para o gel de síntese e razão SDA/Si = 0,2.

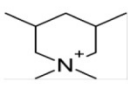
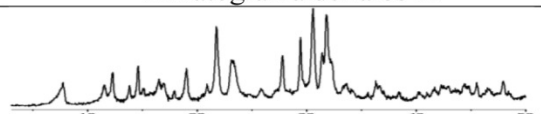
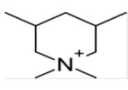
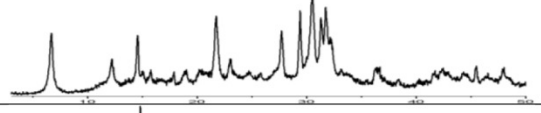
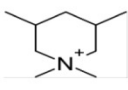
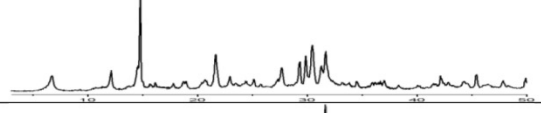
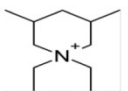
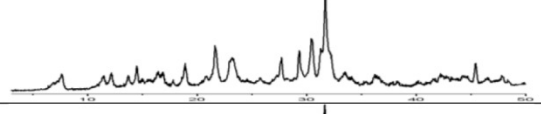
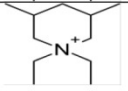
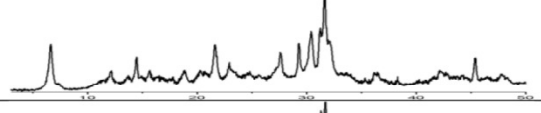
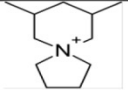
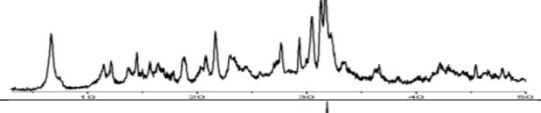
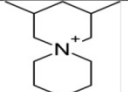
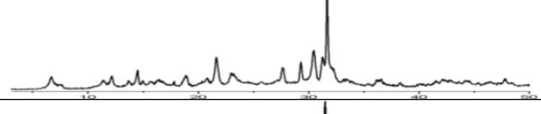
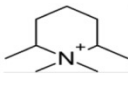
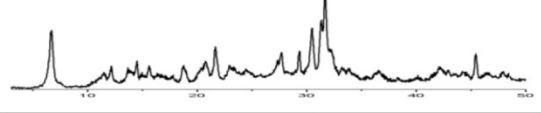
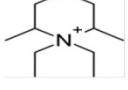
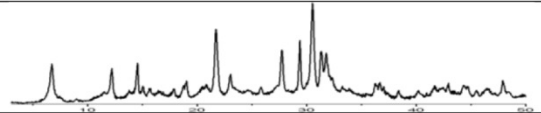
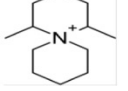
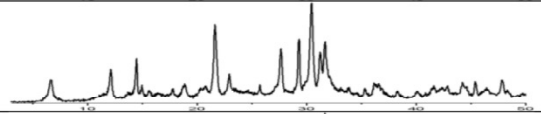
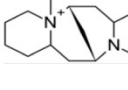
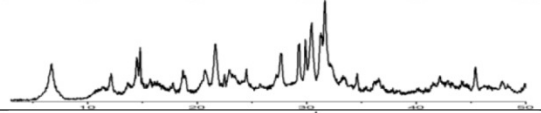
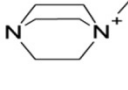
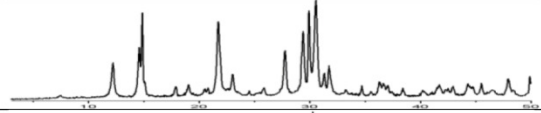
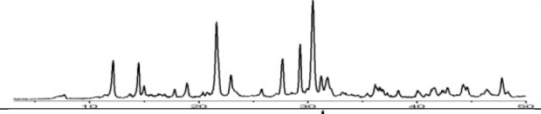
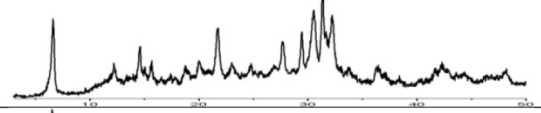
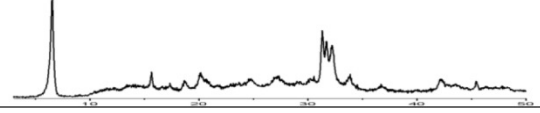
### 7.3.5 Considerações a respeito dos zirconosilicatos sintetizados

Na tabela 29 estão apresentados todos os difratogramas de raios-X dos zirconosilicatos sintetizados nas diversas condições de química sol-gel discutidas nas seções anteriores. Todos os materiais descritos na tabela 29 foram sintetizados com o mesmo tempo de envelhecimento de 10 dias. Porém como evidenciado foram variadas a temperatura de envelhecimento de 200 ou 230°C, o pH do gel reacional entre 11, 12 e 13, além da estrutura dos agentes direcionadores e a concentração dos mesmos. Essas variações nas condições de síntese foram buscadas para serem estudadas quais seriam as mudanças estruturais causadas nos materiais finais obtidos. Contudo foi possível observar que as variáveis como pH, temperatura de envelhecimento e a estrutura e concentração do agente direcionador de estrutura orgânico interferem nas características cristalográficas dos zirconosilicatos sintetizados. Os zirconosilicatos sintetizados na ausência de moléculas orgânicas em temperatura de envelhecimento de 200°C e pHs 12

e 13 apresentam difratogramas de raios-X atribuídos a materiais com estruturas lamelares, como pode ser observado na micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura na figura 38. Ainda na condição citada, porém em pH 12 observa-se no difratograma deste material o aparecimento de picos de difração de Bragg adicionais em relação ao material sintetizado em pH 13. Indicando assim que nestas condições ocorre a cristalização de novas fases. Porém quando o processo de síntese é realizado em temperatura de 230°C na ausência de moléculas orgânicas e pH 11 obtém-se um zirconosilicato que possui características cristalográficas similares ao zirconosilicato denominado como petarasita. A única diferença observada entre os padrões de difração do zirconosilicato obtido e do mineral natural petarasita é a presença de um pico de difração de Bragg por volta de  $2\theta = 7,7^\circ$  encontrado no difratograma do material sintetizado.

Quando no processo de síntese são empregadas moléculas orgânicas observam-se mudanças nos padrões de difração dos zirconosilicatos quando comparados com os materiais sintetizados na ausência de moléculas orgânicas. Na síntese destes zirconosilicatos as variáveis como temperatura de envelhecimento (230°C) e pH (13) foram mantidas constantes sendo somente variadas as estruturas das moléculas orgânicas utilizadas assim como a quantidade das mesmas empregadas. No processo de síntese onde foram variadas somente a concentração de moléculas orgânicas observou-se a formação das mesmas fases em ambos os zirconosilicatos, porém a variação observada foi o deslocamento dos picos de difração para valores menores de  $2\theta$  para o zirconosilicato sintetizado na presença de maior concentração de moléculas orgânicas.

Tabela 29 – Zirconosilicatos sintetizados em diversas condições de química sol-gel e seus respectivos difratogramas de raios-X.

SDA	pH	T (°C)	SDA/Si	Difratograma de raios-X
	13	230	0,02	
	13	200	0,02	
	13	230	0,2	
	13	230	0,02	
	13	200	0,02	
	13	230	0,02	
	13	230	0,02	
	13	230	0,02	
	13	230	0,02	
	13	230	0,02	
	13	230	0,2	
	13	230	0,2	
-----	11	230	-----	
-----	12	200	-----	
-----	13	200	-----	



### 7.3.6 Teste Catalítico do Zirconosilicato

Para o teste catalítico de conversão do glicerol para a obtenção de produtos químicos de maior valor econômico agregado empregou-se o zirconosilicato sintetizado na ausência de agentes direcionadores de estrutura orgânicos. Este zirconosilicato foi sintetizado sob temperatura de envelhecimento de 230°C por um período de 10 dias e com pH 11,0 para o gel de síntese. A primeira etapa iniciou-se com o processo de troca iônica em solução de cloreto de amônio 0,5 mol. L<sup>-1</sup> como descrito na seção 6.5.2, em seguida o mesmo material após ser filtrado, lavado e seco foi submetido ao processo de calcinação como descrito na seção 6.5.4. Após o término dos processos descritos o zirconosilicato foi submetido a análise de FT-IR para observar o comportamento da rede cristalográfica do material, desta forma, na Figura 53 estão dispostos os espectros de absorção no infravermelho (FT-IR) na região referente às vibrações e estiramentos das ligações presentes na rede cristalográfica do zirconosilicato antes e após passar pelo processo de troca iônica e calcinação. Observa-se que as bandas referentes aos grupos que constituem a rede cristalográfica do zirconosilicato não foram suprimidas indicando que após passar pelo processo de calcinação a rede cristalográfica do material foi mantida intacta. No entanto as bandas de absorção do zirconosilicato após sofrer o processo de calcinação para a formação dos sítios ácidos foram deslocadas para valores maiores de número de ondas desta forma indicando que possivelmente os prótons deixados como compensadores de carga estão interagindo com a rede cristalográfica do material. As bandas centradas em 939 cm<sup>-1</sup> e 908 cm<sup>-1</sup> que são atribuídas aos estiramentos vibracionais assimétricos das ligações Si–O–Zr no zirconosilicato original (antes do processo de troca e calcinação), foram deslocadas para 946 cm<sup>-1</sup> e 919 cm<sup>-1</sup> no zirconosilicato após passar pelo processo de troca iônica e calcinação evidenciando a presença dos prótons como íons extra rede<sup>118</sup>.

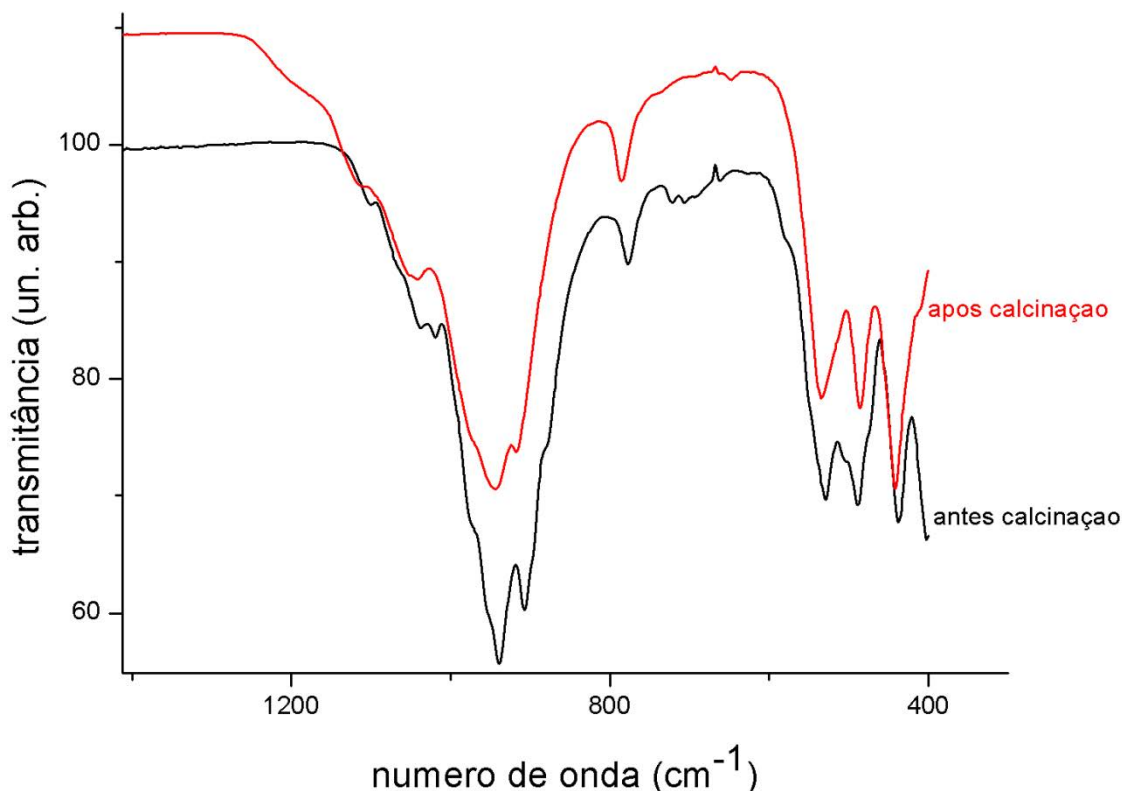


Figura 53 – Espectro de absorção da radiação na região do infravermelho do zirconosilicato antes e após o processo de troca iônica e calcinação para a formação de sítios ácidos.

Após finalizar estas etapas o zirconosilicato foi utilizado como catalisador heterogêneo para a reação de conversão do glicerol visando a obtenção de produtos com maior valor agregado em específico o ácido acrílico. O teste catalítico foi desenvolvido em atmosfera contendo 80% N<sub>2</sub> e 20% O<sub>2</sub> com a temperatura do reator em 320°C e vazão da solução glicerol 10% em água de 6 mL/h. Os produtos obtidos no teste catalítico estão dispostos na Tabela 30. Pela análise da Tabela 30 pode-se observar que as condições utilizadas para o teste catalítico de conversão do glicerol para a obtenção de produtos de química fina empregando o zirconosilicato sintetizado na ausência dos agentes direcionadores de estrutura orgânicos apresentaram valores relativamente baixos de 12,7% para a conversão do glicerol e de 2,63% para a seletividade a ácido acrílico, neste caso tendo como produto majoritário o acetaldeído com 4,51% de seletividade. Por esses resultados conclui-se que o zirconosilicato empregado como catalisador apresenta acidez relativamente baixa não sendo capaz de desidratar eficientemente a molécula de glicerol e desta forma favorecendo a rota sintética que propicia a produção do acetaldeído como representado na Figura 54. Neste trabalho nenhuma medida de acidez dos zirconosilicatos foi realizada, porém pelo

comportamento deste material agindo como catalisador e pelos resultados apresentados se pode inferir que este sólido não possui acidez suficiente a ponto de desidratar a molécula do glicerol em quantidades consideráveis para a produção de 3-hidroxi-propanal e conseqüentemente uma nova desidratação da molécula de 3-hidroxi-propanal para a obtenção da acroleína. Assim pela análise do mecanismo proposto (Figura 54) a molécula de 3-hidroxi-propanal se torna o intermediário chave que pode tanto seguir a rota considerada alternativa sofrendo uma descarboxilação e uma oxidação produzindo uma molécula de gás carbônico e formando o acetaldeído, como também pode seguir a rota considerada normal sofrendo uma nova desidratação para a produção de acroleína e em seguida a acroleína é oxidada para a obtenção do ácido acrílico. Além disso, a molécula de acroleína pode tanto ser oxidada a ácido acrílico, mas também ser transformada em propanal como pode ser observado na Figura 54. Isto também é uma indicação que nesta atmosfera reacional o zirconosilicato não age efetivamente como um catalisador para reações de oxidação. Ainda assim a baixa porcentagem de glicerol que é convertido (12,7%) sofre praticamente um processo de “craqueamento” evidenciado pelos diversos produtos obtidos como acetaldeído, ácido acrílico, propanal, acroleína, 3-hidroxi-propanal. Por outro lado o zirconosilicato utilizado como catalisador apresentou um bom resultado quanto ao balanço de carbono da ordem de 90% evidenciando assim que neste material não ocorre a formação de coque. Após o teste catalítico o zirconosilicato utilizado como catalisador foi submetido a uma nova análise de difração de raios-X para a comparação entre os difratogramas antes e após o teste catalítico (Figura 55). Pela análise dos difratogramas pode-se observar que ocorreu o desaparecimento do pico de difração por volta de  $2\theta = 7^\circ$ , porém os outros picos de difração foram mantidos intácticos indicando que não houve mudança significativa na estrutura cristalográfica do material após o teste catalítico demonstrando que o zirconosilicato empregado como catalisador possui considerável estabilidade térmica. nenhuma mudança significativa na estrutura cristalográfica do material após o teste catalítico demonstrando assim ter considerável estabilidade térmica.

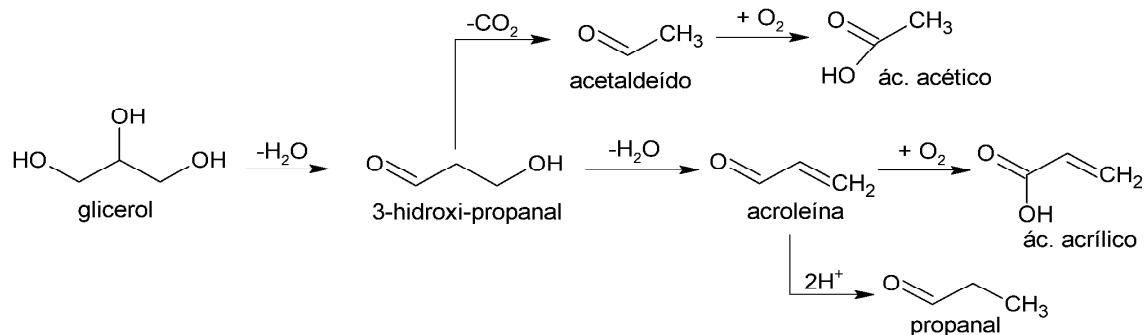


Figura 54 – Mecanismo proposto para a obtenção dos produtos da reação do glicerol (acetaldeído, acroleína, ácido acrílico, 3-hidroxi-propanal e propanal) em presença do zirconsilicato como catalisador.

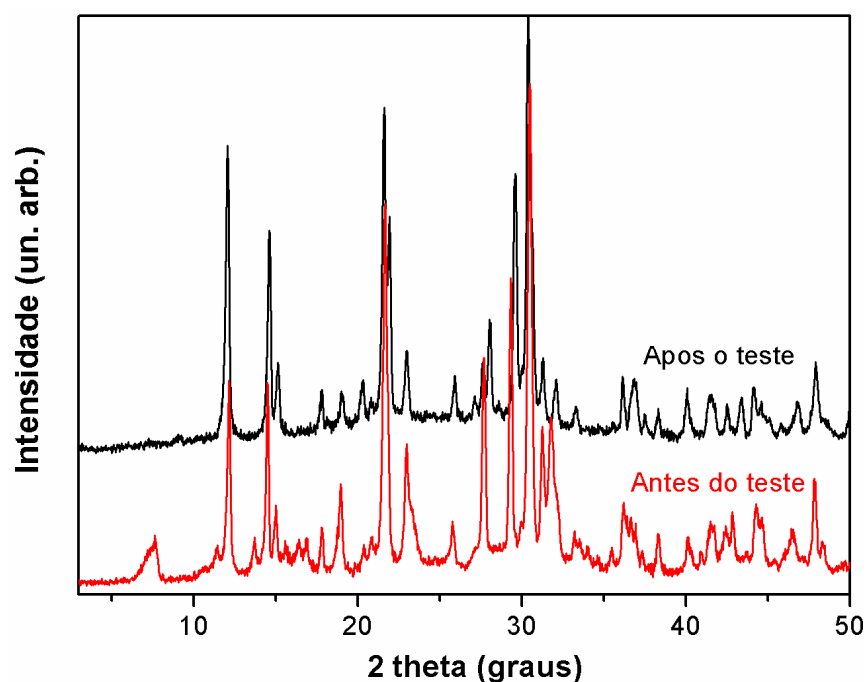


Figura 55 – Difratoogramas de raios-X do zirconsilicato antes e após ser utilizado no teste catalítico para a conversão do glicerol. O zirconsilicato empregado como catalisador foi sintetizado na ausência de agentes direcionadores de estrutura em temperatura de envelhecimento de 230°C por 10 dias.

Tabela 30 - Valores obtidos para conversão do glicerol e seletividade a ácido acrílico entre outros produtos, em atmosfera de O<sub>2</sub> 20% sob temperatura de 320°C após 1 h de reação.

Temperatura (°C)	320
Fração de Oxigênio	0,20
Acroleína	0,37
Ácido Acrílico	2,63
Acetaldeído	4,51
Propanal	3,09
Ácido Acético	0,0
3-hidroxi-propanal	1,03
Ácido Propanóico	0,0
Balanço de Carbono	0,89
Conversão	12,7

#### 7.4 Vanadosilicatos

No desenvolvimento deste trabalho de pesquisa foram testadas oito diferentes condições de síntese pelo processo de química sol-gel para a obtenção de vanadosilicatos. As diferenças entre os oito métodos propostos foram o emprego de oito moléculas orgânicas de estruturas químicas distintas. Porém para a utilização como catalisadores heterogêneos foram escolhidos três vanadosilicatos que foram sintetizados empregando como agentes direcionadores de estrutura moléculas orgânicas quirais derivadas da mistura cis e trans-3,5-dimetilpiperidina. Nas seções seguintes serão apresentadas as caracterizações físico-químicas e os testes catalíticos destes materiais.

##### 7.4.1 Microscopia eletrônica de Varredura dos vanadosilicatos

Nas Figuras 56, 57 e 58 estão apresentadas as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos vanadosilicatos sintetizados na presença dos agentes direcionadores de estrutura orgânicos: SDA1, SDA3 e SDA4 (Figura 58). Os materiais foram sintetizados sob temperatura de envelhecimento de 200°C por 7 dias, pH por volta de 11 do gel de síntese e relação SDA/Si = 0,2. Analisando-se as micrografias obtidas evidencia-se que as morfologias dos materiais são bastante semelhantes sendo a forma cúbica intercrescida e cubos sobrepostos predominante em todos os materiais. As micrografias aqui apresentadas são dos materiais que posteriormente foram empregados como catalisadores para a reação de conversão do glicerol objetivando a produção de ácido acrílico.

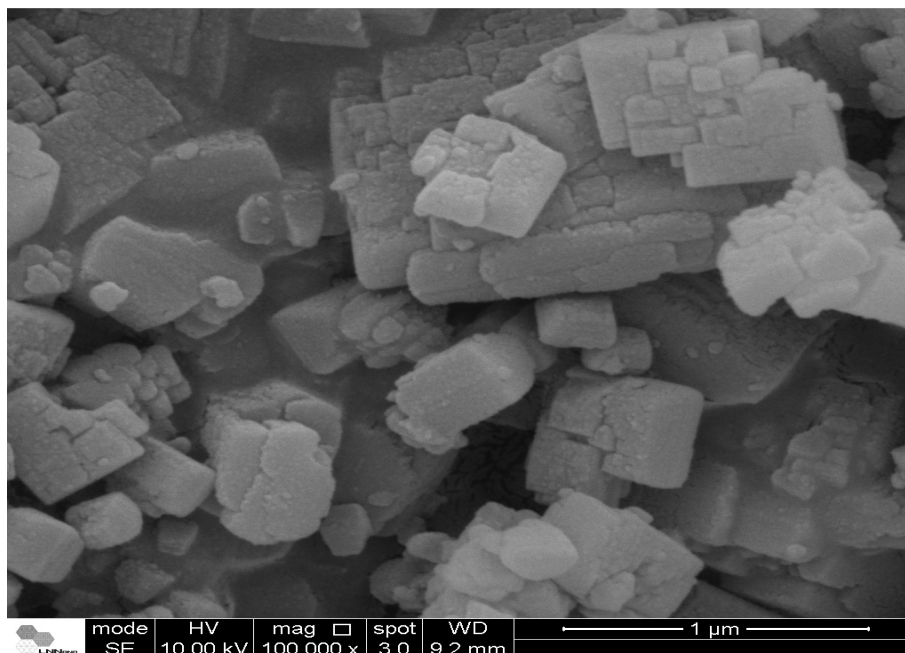


Figura 56 – Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do vanadosilicato sintetizado utilizando o SDA1, (2S,4S)-2,4-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano e (2R,4S)-2,4-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano.

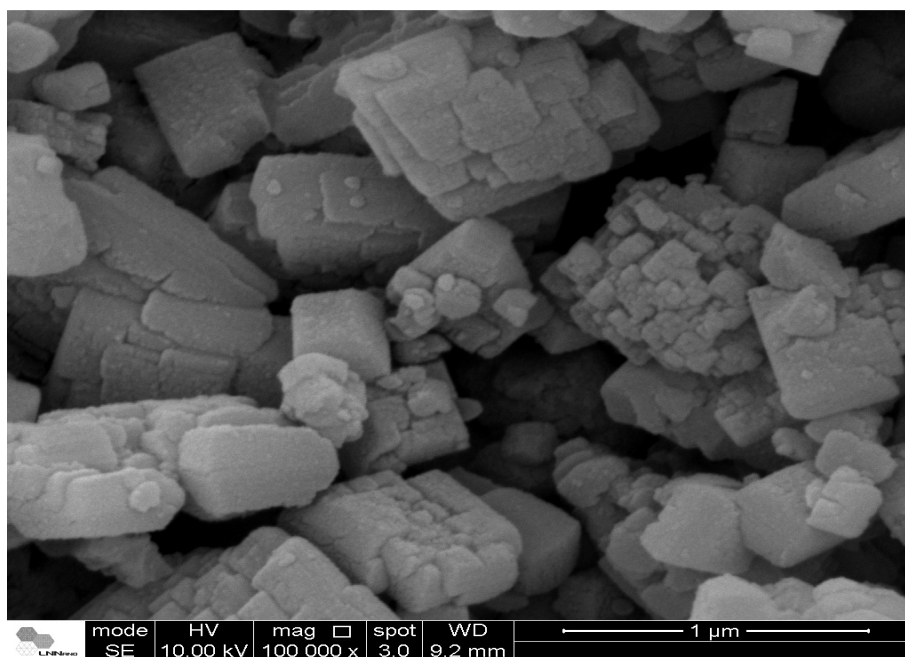


Figura 57 – Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do vanadosilicato sintetizado com o SDA3, (3S,5S)-1,1-dietil-3,5-dimetilpiperidina e (3R,5S)-1,1-dietil-3,5-dimetilpiperidina.

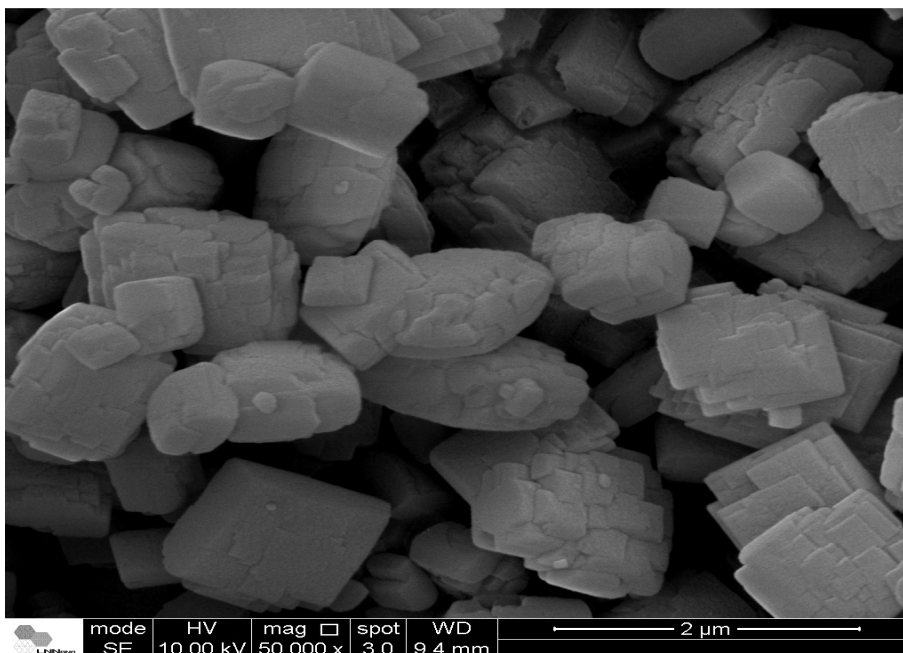


Figura 58 – Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do vanadosilicatos sintetizado com o SDA4, (3R,4S) 1,1,3,5-tetrametilpiperidina e (3S,4S) 1,1,3,5-tetrametilpiperidina.

#### 7.4.2 Análise termogravimétrica dos vanadosilicatos

Na Figura 59 encontra-se a curva de comportamento térmico do vanadosilicato sintetizado na presença do SDA(4) em temperatura de envelhecimento de 200°C por 7 dias, pH 11 do gel de síntese e relação SDA/Si = 0,2. Observa-se um pico de perda de massa por volta de 70°C indicando a evaporação de água presente na superfície do material. Por volta de 280°C encontra-se uma banda estreita indicando a perda de massa de uma substância relativamente pura, trata-se da queima e decomposição da molécula orgânica empregada como agente direcionador de estrutura. A perda de massa assinalada por volta de 450°C é atribuída a possíveis mudanças estruturais do vanadosilicato com perda de água formada pela condensação dos grupos silanóis. O pico de perda de massa centrada por volta de 700°C pode ser atribuída novamente a perda de moléculas de água formadas pela condensação de grupos silanóis causando o colapso da rede cristalográfica do material.

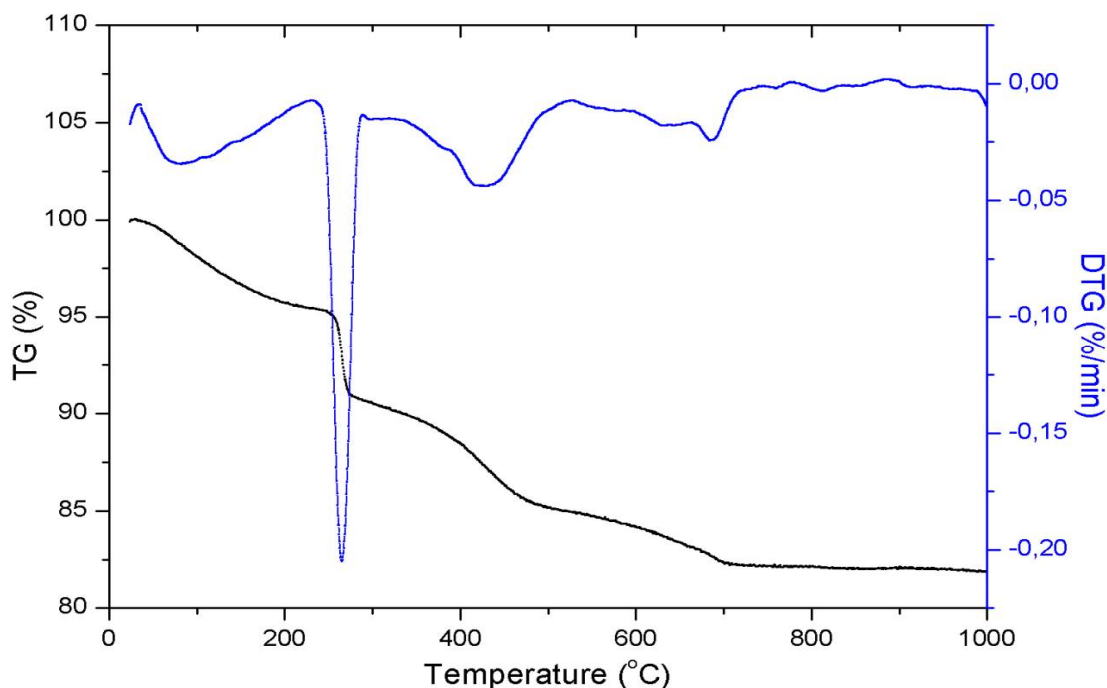


Figura 59 – Análise termogravimétrica do vanadosilicato sintetizado na presença do SDA(4) em temperatura de envelhecimento de 200°C por 7 dias, pH 11 do gel de síntese e relação SDA/Si = 0,2.

#### 7.4.3 Difração de raios-X dos vanadosilicatos

Os padrões de difração de raios-X dos vanadosilicatos sintetizados na presença dos agentes direcionadores de estrutura derivados da mistura racêmica de *cis* e *trans*-3,5-dimetilpiperidina ou (3R,5S)-3,5-dimetilpiperidina e (3S,5S)-3,5-dimetilpiperidina encontram-se na Figura 60. Pela análise dos difratogramas observa-se que estes materiais possuem características cristalográficas semelhantes. O único difratograma que apresenta um pico de difração de Bragg adicional é do vanadosilicato sintetizado na presença do SDA3 formado pela mistura das moléculas orgânicas (3S,5S)-1,1-dietil-3,5-dimetilpiperidina e (3R,5S)-1,1-dietil-3,5-dimetilpiperidina representado pelas estruturas (3) na Figura 9. Este vanadosilicato sintetizado apresenta um pico de difração de Bragg centrado em  $2\theta = 21,7^\circ$  que pode ser atribuído a presença de uma fase que não esta presente nos outros vanadosilicatos ou até mesmo a presença de impureza. Isto posto os vanadosilicatos sintetizados com as misturas de SDAs denominadas (1), (2) e (4) possuem estruturas cristalográficas isomorfas ao titanossilicato ETS-10<sup>4</sup> e ao vanadosilicato AM-6<sup>16</sup>.



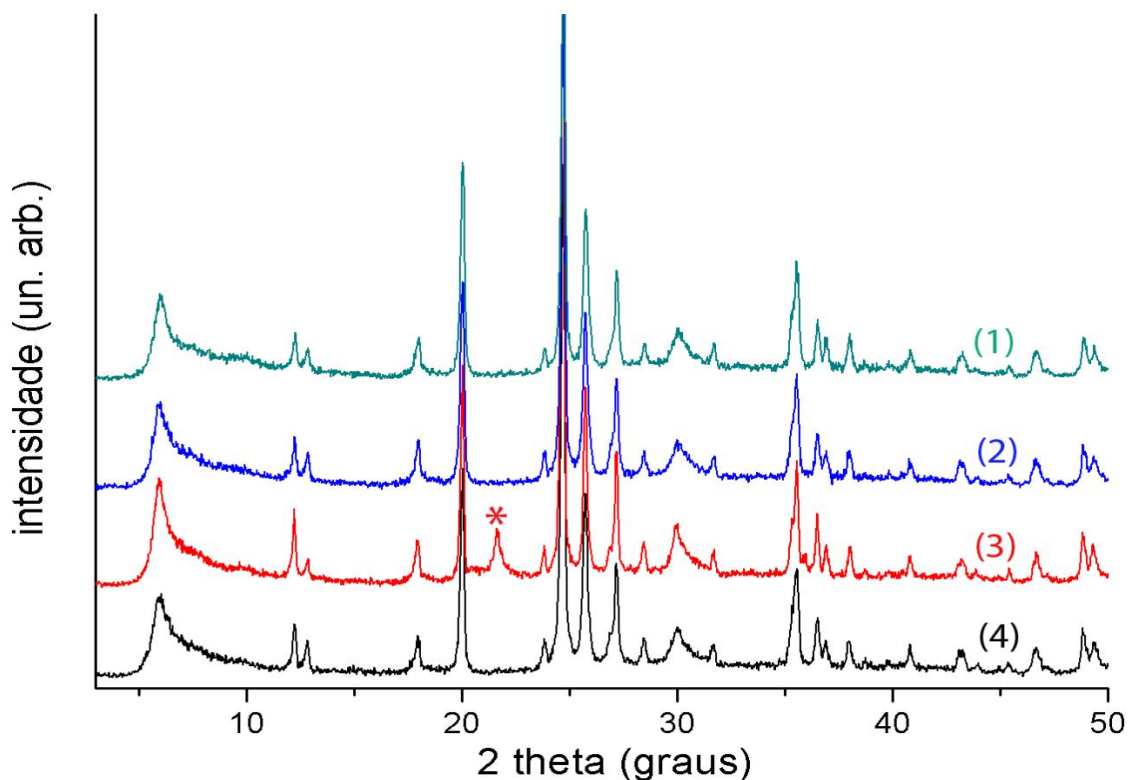


Figura 60 – Vanadosilicatos sintetizados na presença de agentes direcionadores de estrutura orgânicos derivados da mistura cis e trans-3,5-dimetilpiperidina. Os números presentes nos difratogramas (1) a (4) indicam o par de moléculas orgânicas que foram utilizadas no gel de síntese e as mesmas estruturas estão apresentadas na Figura 9.

Os valores das intensidades relativas e das distâncias interplanares do vanadosilicato sintetizado na presença do SDA1 estão dispostos na tabela 31.

Tabela 31 – Distâncias interplanares e intensidades relativas do vanadosilicato sintetizado na presença do SDA1, correspondendo ao difratograma de raios-X (4) na Figura 60.

d(Å)	I/I <sub>0</sub>	d(Å)	I/I <sub>0</sub>
15,0	10	2,82	3
7,22	9	2,52	18
6,89	5	2,46	10
4,92	5	2,43	4
4,42	39	2,36	5
3,74	3	2,20	5
3,60	100	2,09	4
3,46	31	1,94	5
3,27	20	1,86	8
3,13	4	1,84	5
2,99	6		

Na Figura 61 estão apresentados os difratogramas de raios-X dos vanadosilicatos sintetizados na presença dos agentes direcionadores de estrutura derivados da molécula *cis*-2,6-dimetilpiperidina ou (2*S*,6*S*)-2,6-dimetilpiperidina. Os vanadosilicatos foram sintetizados sob temperatura de envelhecimento de 200°C por 7 dias, pH 11 do gel de síntese e razão SDA/Si = 0,2. Os vanadosilicatos sintetizados na presença das moléculas (6), (7) e (8) (estruturas dispostas na Figura 10) apresentam os padrões de difração de raios-X bastante semelhantes com a presença do pico de difração de Bragg em  $2\theta = 21,7^\circ$  indicando a presença de uma possível fase que não é encontrada no titanossilicato ETS-10. Assim evidencia-se que nestas condições de síntese sol-gel somente o agente direcionador de estrutura orgânico (2*S*,6*S*)-1,1,2,6-tetrametilpiperidina(SDA(5)) favorece a cristalização do vanadosilicato isomorfo ao titanossilicato ETS-10.

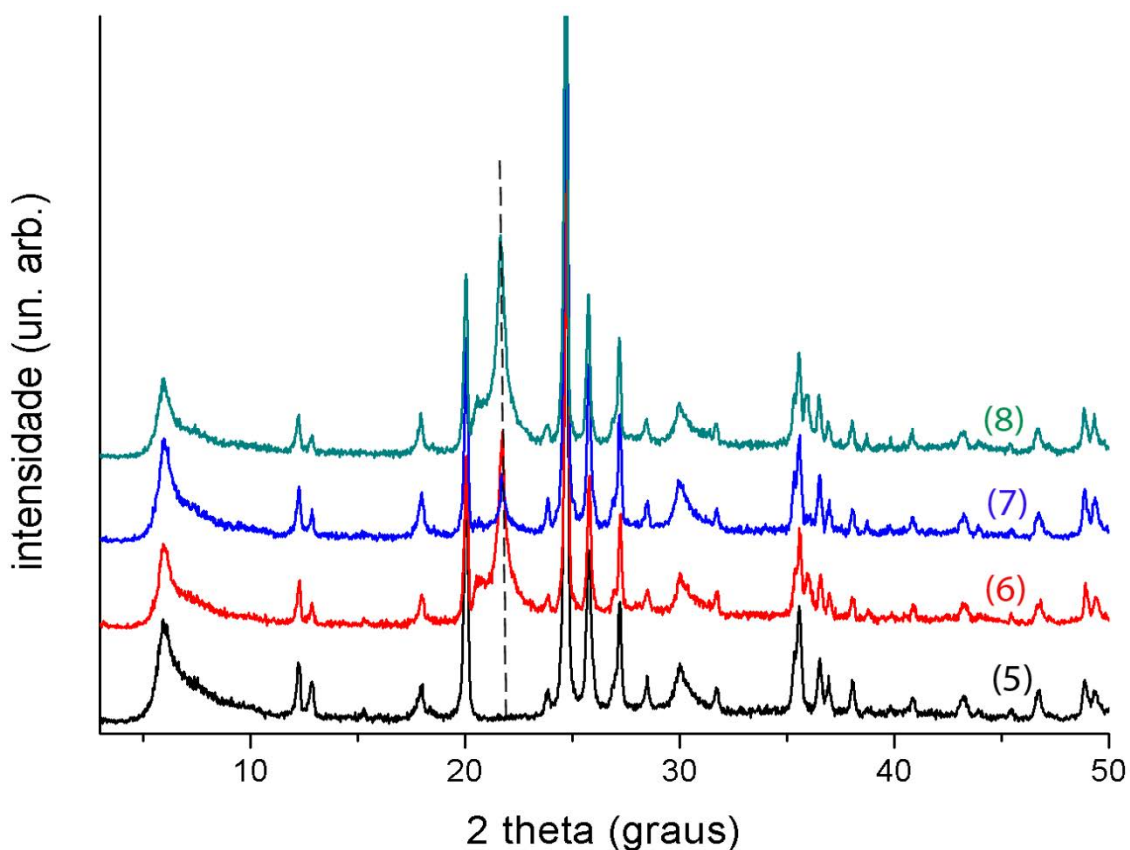


Figura 61– Vanadosilicatos sintetizados na presença de agentes direcionadores de estrutura orgânicos derivados de *cis*-2,6-dimetilpiperidina. Os números presentes nos difratogramas (5) a (8) indicam as moléculas orgânicas que foram utilizadas no gel de síntese e as mesmas estruturas estão apresentadas na Figura 10.

Na tabela 32 estão apresentados os valores referentes as distâncias interplanares e as intensidades relativas do vanadosilicato sintetizado na presença do SDA6 (Estrutura encontra-se na Figura 10).

Tabela 32 – Distâncias interplanares e intensidades relativas do vanadosilicato sintetizado na presença do SDA6. Correspondendo aos difratograma (6) na Figura 61.

d(Å)	I/I <sub>0</sub>	d(Å)	I/I <sub>0</sub>
14,6	14	2,97	7
7,18	8	2,52	13
6,87	4	2,52	11
4,41	35	2,45	10
4,31	6	2,42	5
4,10	31	2,36	6
3,59	100	2,09	3
3,45	29	1,94	4
3,27	22	1,86	10
3,12	4	1,84	5

#### 7.4.4 Espectroscopia UV-Vis por reflectância difusa dos vanadosilicatos

A análise de UV-Vis por reflectância difusa foi aplicada a estes materiais para a obtenção de informações a respeito dos possíveis números de oxidação que o átomo de vanádio apresenta quando ligado a rede cristalográfica do material e de como esses átomos de vanádio podem estar ligados. Na Figura 63 é apresentado o espectro de UV-Vis por reflectância difusa dos vanadosilicatos sintetizados na presença dos SDAs 1, 3 e 4 em temperatura de envelhecimento de 200°C por 7 dias, pH 11 do gel de síntese e razão SDA/Si = 0,2. O SDA 4 é formado pela mistura das moléculas (3R,5S)-1,1,3,5-tetrametilpiperidina e (3S,5S)-1,1,3,5-tetrametilpiperidina, o SDA 3 formado pela mistura das moléculas (7R,9R)-7,9-dimetil-5-azoniaspiro[4.5]decano e (7R,9S)-7,9-dimetil-5-azoniaspiro[4.5]decano e o SDA 1 formado pela mistura das moléculas (2R,4S)-2,4-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano e (2R,4R)-2,4-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano. Nos espectros apresentados pode-se observar duas bandas na região do ultravioleta em 215 nm e 265 nm. Estas bandas intensas são atribuídas as transferências de cargas que ocorrem entre o átomo de oxigênio para o átomo de vanádio na rede cristalográfica do material apontando para a presença das ligações do tipo V–O–V–O<sup>119</sup>. Uma provável evidência para a presença das cadeias do tipo V–O–V–O esta relacionada ao método de síntese realizada. No processo sintético efetuado para a obtenção destes vanadosilicatos adicionou-se ao gel reacional uma fonte de íons fluoreto, neste caso o fluoreto de potássio (KF), e de acordo com a literatura<sup>120; 121; 122;</sup>

<sup>123</sup>; <sup>124</sup> o emprego destes íons favorecem a incorporação de metais de transição na rede cristalográfica do material. Todavia o átomo de vanádio pode ser incorporado a rede cristalográfica do material em duas possíveis geometrias a octaédrica possivelmente com número de oxidação (IV) e a tetraédrica possivelmente com número de oxidação (V). Desta forma a incorporação dos átomos de vanádio em geometria tetraédrica favorecem a serem alocados nas posições onde poderiam estar presentes os tetraedros de sílcio, da mesma forma que os octaédros de vanádio podem ocupar as mesmas posições onde estariam presentes os octaédros de titânio favorecendo a manutenção da estrutura cristalográfica do vanadosilicato isomorfa a estrutura do titanossilicato ETS-10<sup>3</sup>.

Essas informações aqui citadas serão comprovadas pelas análises de espalhamento Raman e ressonância magnética nuclear do estado sólido do núcleo de <sup>51</sup>V nas seções posteriores.

No espectro do vanadosilicato AM-6 sintetizado na ausência de íons fluoreto, sendo este material isomorfo ao vanadosilicato sintetizado neste trabalho, observa-se uma banda alargada e de média intensidade no UV-Vis por reflectância difusa em 590 nm. Esta banda é atribuída a átomos de vanádio em geometria octaédrica e número de oxidação +4<sup>23; 25</sup>[<sup>23</sup>,<sup>25</sup>], como pode ser observado na Figura 62.

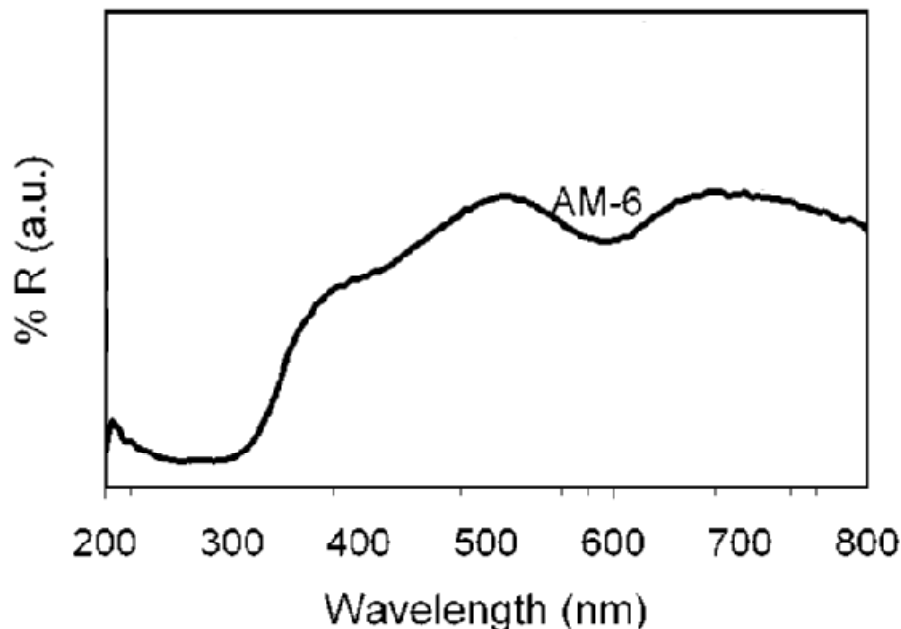


Figura 62 – Espectro de UV-Vis por reflectância difusa do vanadosilicato AM-6 sintetizado na ausência de íons fluoreto. Extraído da referência<sup>25</sup>.

Entretanto como descrito anteriormente, neste trabalho foram empregados íons fluoreto no processo de química sol-gel que favorece a incorporação do átomo de

vanádio na rede cristalográfica do material. Desta forma a incorporação de átomos de vanádio tanto em geometria octaédrica quanto em geometria tetraédrica favoreceu a formação de possíveis cadeias como descrito anteriormente. Assim a presença destas estruturas podem provocar o deslocamento da banda de absorção do átomo de vanádio em geometria octaédrica para valores menores de comprimento de onda, como pode ser observado na Figura 63. Todavia a banda de absorção em 545 nm pode ser atribuída as transições eletrônicas entre os orbitais d-d metal-metal no octaedro do átomo de vanádio com número de oxidação +4 ( $V^{+4}$ ) ligados em estruturas do tipo V–O–V–O possivelmente com átomos de vanádio em geometria tetraédrica e número de oxidação +5.

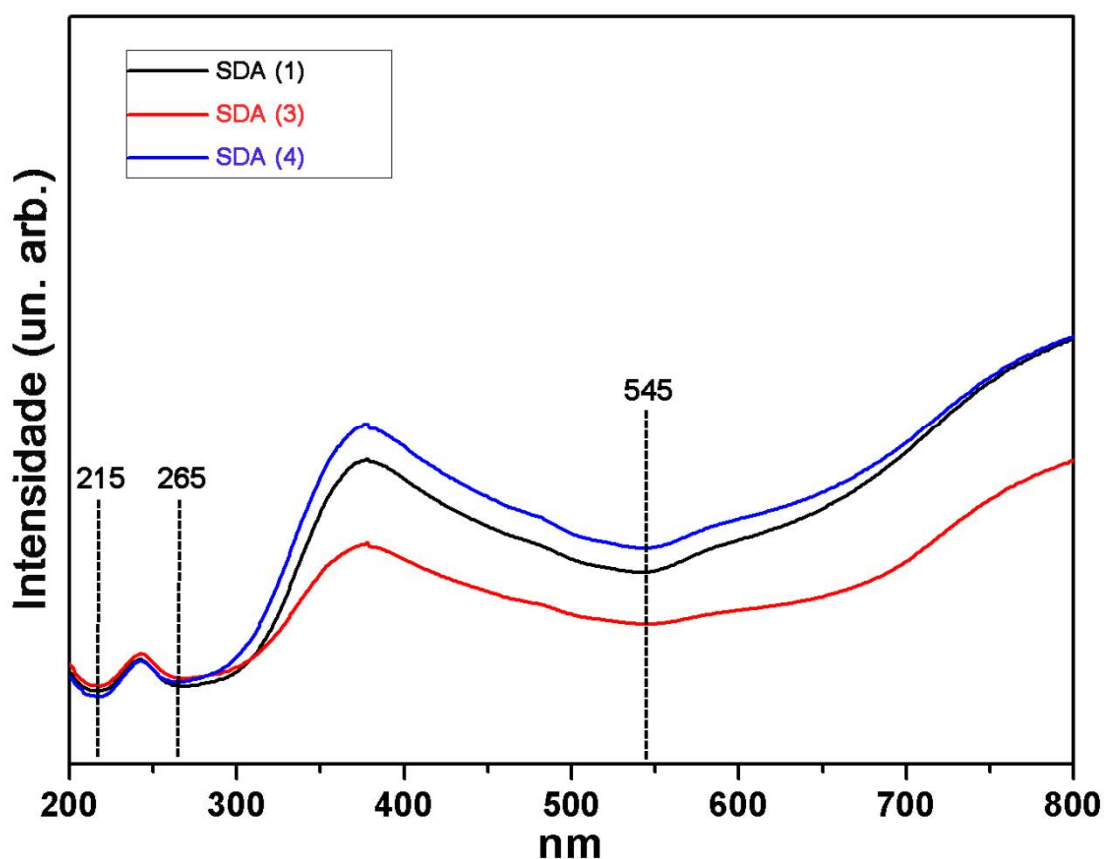


Figura 63 - Espectro de UV-Vis por reflectância difusa do vanadosilicato sintetizado na presença do SDA4 formado pela mistura (3R,5S)-1,13,5-tetrametilpiperidina e (3S,5S)-1,13,5-tetrametilpiperidina sob temperatura de envelhecimento de 200°C por 7 dias, pH 11 do gel de síntese e razão SDA/Si = 0,2.

#### 7.4.5 Espectros de espalhamento Raman dos vanadosilicatos

Os espectros de espalhamento Raman dos vanadosilicatos sintetizados na presença dos agentes direcionadores de estrutura formados pela mistura (3R,5S)-1,13,5-tetrametilpiperidina e (3S,5S)-1,13,5-tetrametilpiperidina, SDA(4); (3S,5S)-1,1-dietil-3,5-dimetilpiperidina e (3R,5S)-1,1-dietil-3,5-dimetilpiperidina, SDA (3); (2S,4S)-2,4-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano e (2R,4S)-2,4-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano, SDA 1 estão apresentados na Figura 64. Os vanadosilicatos foram sintetizados sob temperatura de envelhecimento de 200°C por 7 dias, pH 11 do gel de síntese e razão SDA/Si = 0,2. Ainda no gel de síntese destes materiais foi empregado o fluoreto de potássio como fonte de íons fluoreto para o meio reacional. Cabe ser ressaltado que na síntese de todos os vanadosilicatos descritos neste trabalho a concentração de íons fluoreto manteve-se sempre constante. Como discutido anteriormente, a introdução de íons fluoreto favorece na incorporação de átomos de metais de transição na rede cristalográfica do material.

Desta forma, fazendo-se a análise dos espectros de espalhamento Raman (Figura 64) de todos os vanadosilicatos sintetizados é possível observar uma intensa banda centrada em  $861\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao espalhamento da ligação do tipo V–O com o átomo de vanádio em geometria octaédrica ( $\text{VO}_6$ )<sup>25; 119[118,25]</sup>. Por outro lado a banda centrada em  $935\text{ cm}^{-1}$  de baixa intensidade vista nos espectros dos vanadosilicatos sintetizados com os SDAs 3 e 4, e a mesma banda de média intensidade encontrada no espectro do vanadosilicato sintetizado na presença do SDA1 é atribuída ao espalhamento da ligação do tipo Si–O presente em estruturas do tipo Si–O–V<sup>119</sup>. Os espectros de espalhamento Raman dos vanadosilicatos sintetizados com os agentes direcionadores de estrutura (1), (3) e (4) e na presença de íons fluoreto apresentam uma banda de baixa-média intensidade centrada em  $1029\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao espalhamento da ligação V=O ( $\text{VO}_4$ ) com o átomo de vanádio em geometria tetraédrica<sup>25; 120</sup>. O grupo vanadil (V=O) esta presente na rede cristalográfica do material e assim corroborando com as informações levantadas junto aos espectros de UV-Vis por reflectância difusa indicando a presença de tetraedros do átomo de vanádio. A literatura reporta a análise de espalhamento Raman do vanadosilicato AM-6, isomorfo ao material sintetizado neste trabalho, no qual não é encontrada a banda de espalhamento por volta de  $1029\text{ cm}^{-1}$  como pode ser observado na Figura 65. A ausência desta banda no espectro de espalhamento Raman do vanadosilicato AM-6, sintetizado na ausência de íons fluoreto,

é uma forte indicação que não existem átomos de vanádio em geometria tetraédrica na estrutura cristalográfica deste material<sup>25</sup>.

Desta forma, fazendo-se a análise dos dois espectros apresentados nas figuras 64 e 65 fica claro que a utilização do íon fluoreto promove a inserção dos átomos de vanádio na estrutura cristalográfica do material em geometria tetraédrica. Esta afirmação pode ser comprovada no espectro extraído do trabalho de Guo e colaboradores<sup>120</sup>, onde uma série de vanadosilicatos (AM-6) isomorfos aos vanadosilicatos sintetizados neste trabalho foram obtidos em diferentes condições de química sol-gel, onde foram variadas as concentrações de íons fluoreto presente na mistura reacional. Os espectros de espalhamento Raman apresentados na Figura 66 são dos vanadosilicatos denominados AM-6 sintetizados na ausência e em diferentes concentrações de íons fluoreto. O vanadosilicato AM-6(0) foi sintetizado na ausência de íons fluoreto assim observa-se que o espectro deste material não apresenta as bandas de espalhamento por volta de  $900\text{ cm}^{-1}$  e  $1030\text{ cm}^{-1}$ , indicando que na estrutura deste material não estão presentes os tetraedros do átomo de vanádio e não existe possivelmente a formação das estruturas tipo cadeia V–O–V–O. Por outro lado quando aumenta-se gradativamente a concentração de íons fluoreto no gel de síntese dos vanadosilicatos é possível observar a intensificação das bandas localizadas por volta de  $900$  e  $1030\text{ cm}^{-1}$ , como pode ser visto na Figura 66. A banda por volta de  $900\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao espalhamento das ligações do tipo Si–O presentes nas espécies químicas do tipo Si–O–V. Já a banda centrada por volta de  $1030\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao espalhamento da ligação do tipo V=O com o átomo de vanádio em geometria tetraédrica. Assim, comprovando que a presença de íons fluoreto no gel de síntese favorece a incorporação de átomos de vanádio na rede cristalográfica do material.

Fazendo-se uma análise mais minuciosa dos espectros apresentados na figura 64 ainda nos permite inferir que a ação em conjunto dos direcionadores de estrutura orgânicos em específico os SDAs 3 e 4 juntamente com o íon fluoreto favoreceram na incorporação mais eficiente de átomos de vanádio em geometria tetraédrica na rede cristalográfica do material em comparação com o vanadosilicato sintetizado na presença do SDA 1 e do íon fluoreto. Essa afirmação pode ser evidenciada pois no espectro do vanadosilicato sintetizado na presença do SDA1 tem-se a banda centrada em  $1029\text{ cm}^{-1}$  com intensidade relativamente menor quando comparado com os outros espectros, indicando assim a presença da ligação do tipo V=O em menor quantidade em relação aos outros dois vanadosilicatos.

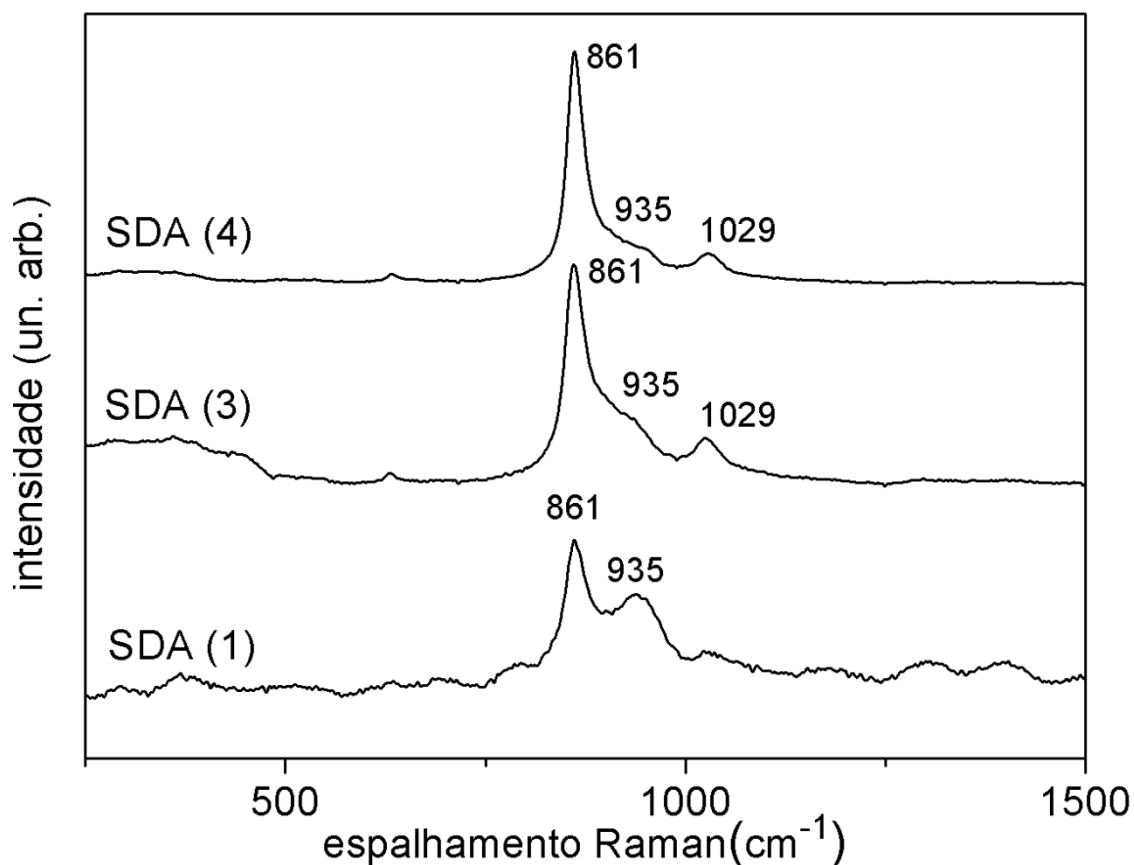


Figura 64 – Espectro de espalhamento Raman dos vanadosilicatos sintetizados na presença dos SDAs (4), (3) e (1) utilizados como catalisadores para as reações de conversão de glicerol a ácido acrílico.

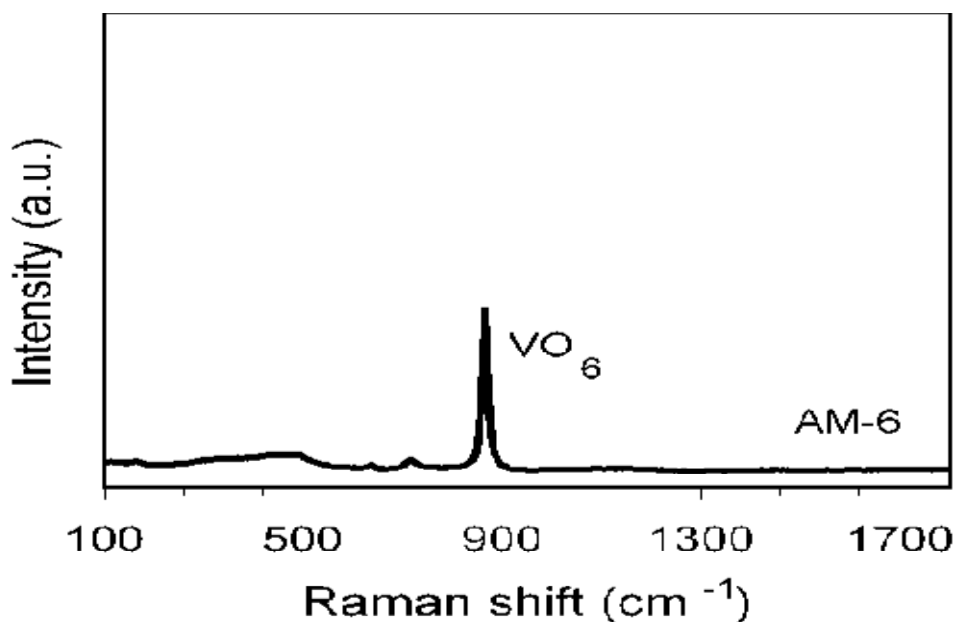


Figura 65 – Espectro de espalhamento Raman do vanadosilicato AM-6, isomorfo ao vanadosilicato preparado neste trabalho, sintetizado na ausência de íons fluoreto. Espectro extraído da referência<sup>25</sup>.



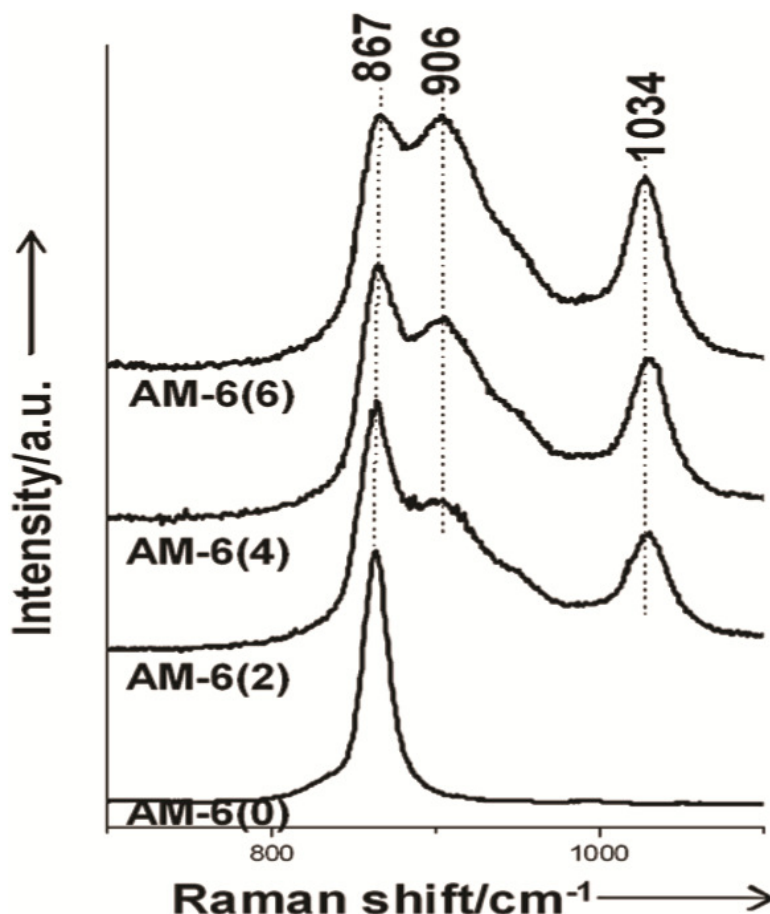


Figura 66 – Espectros de espalhamento Raman dos vanadosilicatos sintetizados em diferentes condições de química sol-gel variando-se a concentração de íons fluoreto no meio reacional. A concentração de íons fluoreto no meio reacional obedeceu a seguinte sequência: AM-6(0) = 0, AM-6(2) < AM-6(4) < AM-6(6). Espectro extraído de <sup>120</sup>.

#### 7.4.6 Ressonância Magnética Nuclear do estado sólido

##### 7.4.6.1 Espectros de <sup>29</sup>Si MAS-NMR dos vanadosilicatos

Os espectros de ressonância magnética nuclear no estado sólido com giro no ângulo mágico do núcleo de <sup>29</sup>Si dos vanadosilicatos sintetizados na presença dos SDAs (1), (2), (3) e (4) em temperatura de envelhecimento de 200°C por 7 dias, pH 11 do gel de síntese e razão SDA/Si = 0,2 estão apresentados na Figura 67. Para todos os vanadosilicatos sintetizados nestas condições os espectros apresentam-se com o mesmo deslocamento químico centrado em -93,4 ppm assinalado para o sítio de silício do tipo Si(3Si, 1V)<sup>24[24]</sup>.

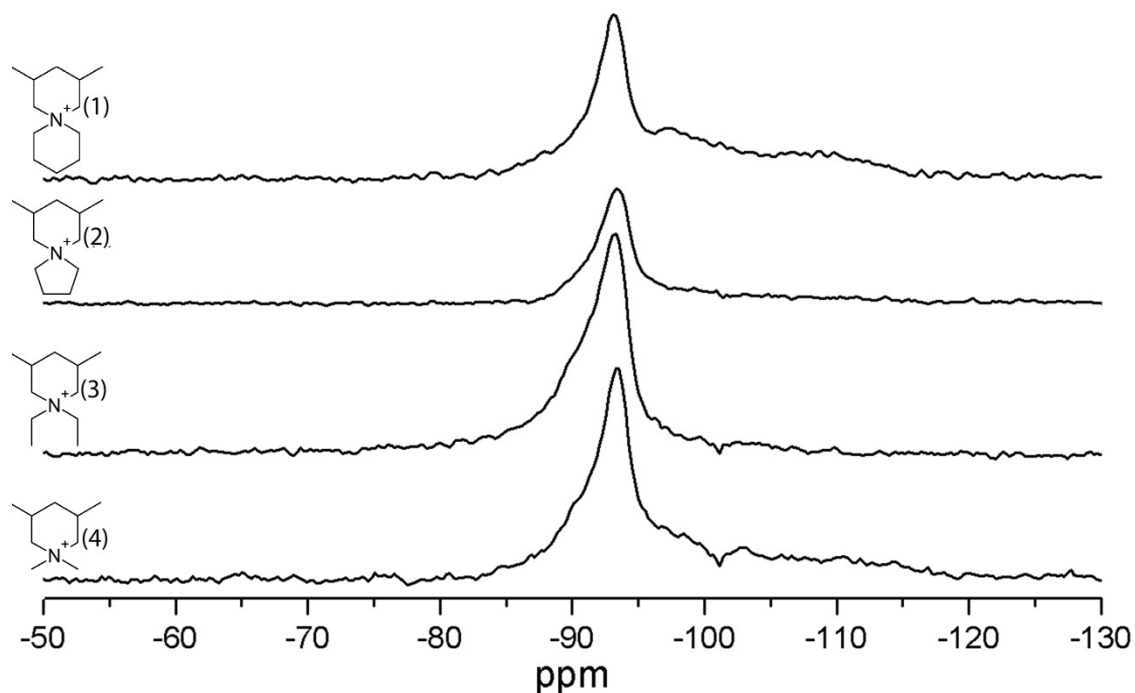


Figura 67 – Espectro de ressonância magnética nuclear com giro no ângulo mágico de  $^{29}\text{Si}$  para os vanadosilicatos sintetizados na presença das misturas dos SDAs (1), (2), (3) e (4) em temperatura de envelhecimento de  $200^\circ\text{C}$  por 7 dias, pH 11 do gel de síntese e razão SDA/Si = 0,2.

#### 7.4.6.2 Espectros de $^{51}\text{V}$ MAS-NMR dos vanadosilicatos

A presença dos deslocamentos químicos observados nos espectros dos vanadosilicatos, Figura 69, sintetizados na presença dos SDAs 1, 3 e 4 indica que ocorreu uma eficiente incorporação de átomos de vanádio com número de oxidação +5 ( $\text{V}^{+5}$ ) diamagnético na rede cristalográfica dos materiais. Como evidenciado anteriormente encontram-se núcleos de vanádio com número de oxidação +4 paramagnético ligados a rede cristalográfica dos vanadosilicatos como identificado pelas técnicas de Espalhamento Raman e UV-Vis por reflectância difusa, desta forma com a presença destes núcleos na estrutura dos materiais ocorrem efeitos simultâneos como o de segunda ordem quadrupolar e as interações anisotrópicas no deslocamento químico. Os espectros foram obtidos dos vanadosilicatos sintetizados na presença das misturas dos SDAs (1), (3) e (4) em temperatura de envelhecimento de  $200^\circ\text{C}$  por 7 dias, pH 11 do gel de síntese e razão SDA/Si = 0,2. O vanadosilicato sintetizado na presença do SDA (1) apresentou os seguintes deslocamentos químicos em -610ppm, -567ppm e -497ppm, o vanadosilicato sintetizado na presença do SDA (3) apresentou os deslocamentos químicos em -578 ppm, -495 ppm e -365 ppm; e o vanadosilicato

sintetizado na presença do SDA (4) apresentou os seguintes deslocamentos químicos em -597ppm, -565ppm, -497ppm e -456 ppm. Os deslocamentos químicos centrados em -556ppm, -597ppm e -610 ppm são assinalados para o átomo de vanádio em geometria octaédrica distorcida presente na rede cristalográfica do material<sup>24[24]</sup>. Já os deslocamentos químicos localizados em -497ppm e -456ppm são atribuídos ao átomo de vanádio em geometria tetraédrica distorcida presente na rede cristalográfica do material<sup>125</sup>.

A literatura reporta que o número de coordenação e a geometria do átomo de vanádio esta diretamente relacionada com o seu número de oxidação<sup>18</sup>, desta forma evidencia-se que nos vanadosilicatos sintetizados existem átomos de vanádio em dois possíveis números de oxidação. Com base nas análises de UV-Vis por reflectância difusa tínhamos fortes indícios que existiam núcleos de vanádio com número de oxidação +4 e geometria octaédrica e agora com os resultados observados na análise de <sup>51</sup>V MAS-NMR constataram-se a presença de átomos de vanádio em geometrias tetraédricas e octaédricas com o átomo de vanádio no estado de oxidação +5. A presença de grupos vanadil (V = O) foi evidenciada pelas análises de espalhamento Raman. As análises de <sup>51</sup>V MAS-NMR indicam a presença de átomos de vanádio em geometria tetraédrica constatada pelos deslocamentos químicos anteriormente descritos. Como reportado na literatura o grupo vanadil em geometria tetraédrica indica que o átomo de vanádio se encontra com número de oxidação +5<sup>126</sup>.

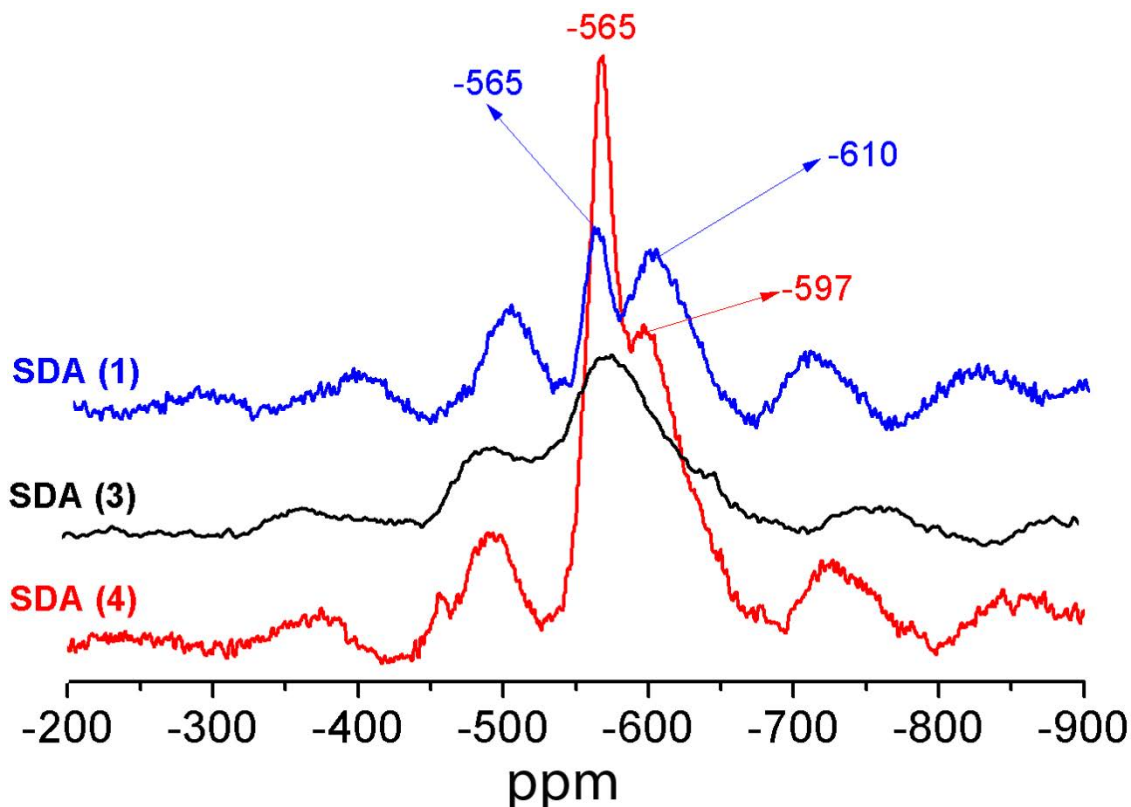


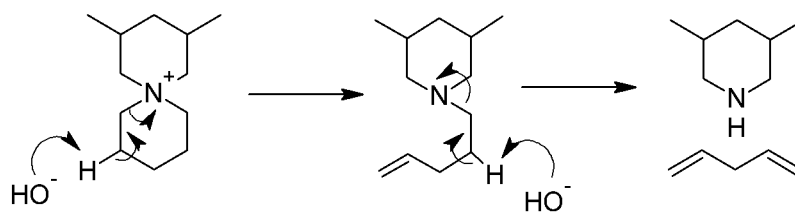
Figura 68 – Espectro de  $^{51}\text{V}$  MAS-NMR dos vanadosilicatos sintetizados na presença da mistura dos SDAs (1), (3) e (4) em temperatura de  $200^\circ\text{C}$  por 7 dias, pH 11 do gel de síntese e razão SDA/Si = 0,2.

#### 7.4.6.3 Espectros de $^{13}\text{C}$ CPMAS-NMR dos vanadosilicatos

Para a atribuição dos deslocamentos químicos dos espectros de ressonância magnética nuclear no estado sólido com rotação no ângulo mágico e polarização cruzada do núcleo de  $^{13}\text{C}$  ( $^{13}\text{C}$ -CPMAS-NMR) que se seguem foram consultados os trabalhos reportados na literatura<sup>83; 84; 96; 127</sup>. Na Figura 69 são apresentados os espectros de  $^{13}\text{C}$  ( $^{13}\text{C}$ -CPMAS-NMR) dos vanadosilicatos sintetizados na presença da mistura dos SDAs (1), (2), (3) e (4) em temperatura de  $200^\circ\text{C}$  por 7 dias, pH 11 do gel de síntese e razão SDA/Si = 0,2. Analisando-se os espectros é possível observar que os agentes direcionadores de estrutura orgânicos foram mantidos e conservados no interior dos poros, cavidades e superfícies dos vanadosilicatos após o processo de síntese. No espectro do vanadosilicato sintetizado com o SDA (4) formado pela mistura (3R,5S)-1,13,5-tetrametilpiperidina e (3S,5S)-1,13,5-tetrametilpiperidina observa-se 7 deslocamentos químicos localizados em 19,4 ppm; 21,2 ppm; 26,2 ppm; 38,8 ppm; 48,7 ppm; 53,4 ppm e 66,6 ppm. Os deslocamentos químicos centrados em 19,4 e 21,2 são

atribuídos aos grupos metilas ligados ao anel de seis átomos, desta forma, por se tratar de uma mistura de isômeros ocorre esta variação nos deslocamentos químicos. Os deslocamentos químicos localizados em 26,2 ppm, 38,9 ppm e 66,6 ppm são assinalados para os carbonos presentes no anel de seis membros da molécula do SDA (4). Os carbonos do anel ligados ao átomo de nitrogênio apresentam os deslocamentos químicos em 66,6 ppm como pode ser observado na Figura 69. O espectro de  $^{13}\text{C}$ -CPMAS-NMR do vanadosilicato sintetizado na presença do SDA (3) sendo este formado pela mistura das moléculas (3S,4S)-1,1-dietil-3,5-dimetilpiperidina e (3R,4S)-1,1-dietil-3,5-dimetilpiperidina apresenta seis deslocamentos químicos centrados em 8,5 ppm; 19,3 ppm; 25,8 ppm; 40,3 ppm; 53,7 ppm; 61,2 ppm. O deslocamento químico localizado em 8,5 ppm é atribuído aos grupos metila que não estão ligados diretamente ao anel de 6 átomos como indicado na Figura 69, já os grupos metila ligados ao anel do SDA (3) produzem o deslocamento químico localizado em 19,3 ppm. Os átomos de carbono que fazem parte do anel de seis membros do SDA (3) e estão ligados ao átomo de nitrogênio geram o deslocamento químico em 61,2 ppm, já os carbonos do SDA (3) que estão ligados ao átomo de nitrogênio e não fazem parte do anel geram o deslocamento químico em 53,7 ppm. O átomo de carbono que faz parte do anel de seis membros do SDA (3) e se localiza mais distante do átomo de nitrogênio presente no anel produz o sinal centrado em 40,3 ppm, para os dois carbonos restantes que fazem parte do anel de seis membros do SDA (3) assinalam o deslocamento químico localizado em 25,8 ppm. O espectro de  $^{13}\text{C}$ -NMR-CPMAS do vanadosilicato sintetizado na presença do SDA (2) sendo este formado pela mistura de moléculas (7R,9S)-7,9-dimetil-5-azoniaspiro[4.5] decano e (7S,9S)-7,9-dimetil-5-azoniaspiro[4.5] decano apresentam sete deslocamentos químicos localizados em 19,7 ppm; 22 ppm; 27,5 ppm; 41,6 ppm; 63,5 ppm; 68,3 ppm. Os dois grupos metila que estão diretamente ligados ao anel de seis membros do SDA (2) geram o deslocamento químico localizado em 19,7 ppm. Os átomos de carbono que constituem o anel de cinco membros são responsáveis por gerarem os sinais em 63,5 ppm (ligados ao átomo de nitrogênio) e 22 ppm como pode ser observado na Figura 69, já os carbonos que constituem o anel de seis membros geram os sinais em 68,3 ppm, ligado ao átomo de nitrogênio; 27,5 ppm e 41,6 ppm (Figura 69). O espectro de  $^{13}\text{C}$ -CPMAS-NMR do vanadosilicato sintetizado na presença do SDA (1) sendo este formado pela mistura de moléculas (2S,4S)-2,4-dimetil-6-azoniaspiro[5.5] undecano e (2R,4S)-2,4-dimetil-6-azoniaspiro[5.5] undecano apresentam oito deslocamentos químicos localizados em 19,8 ppm, 25,6 ppm; 30 ppm;

40,5 ppm; 45,3 ppm; 58,8 ppm; 65,9 ppm e 71,7 ppm (Figura 69). Os grupos metila ligado ao anel de seis membros geram o deslocamento químico localizado em 19,8 ppm. Os átomos de carbono que se encontram ligados diretamente ao núcleo de nitrogênio e compõem o anel de seis membros onde os grupos metila estão ligados geram os deslocamentos químicos localizados em 65,9 ppm, já os átomos de carbono que compõem o outro anel de seis membros e estão diretamente ligados ao átomo de nitrogênio produzem o deslocamento químico em 58,8 ppm (Figura 69). Podemos observar que dentre os espectros obtidos o que apresentou melhor resolução, ou seja, deslocamentos químicos mais bem definidos são atribuídos ao SDA4. Tudo indica que esta molécula apresenta maior estabilidade quando submetidas as condições reacionais quando comparada com as outras moléculas utilizadas como direcionadoras de estrutura. Em relação aos espectros dos SDAs 1, 2 e 3 observa-se deslocamentos químicos menos definidos indicando para a degradação de parte das moléculas empregadas. Nessas condições reacionais pode ocorrer a degradação das moléculas atribuída a degradação de Hoffman<sup>110</sup> que consiste na formação de uma amina e um alceno como exemplificado no esquema 2. A degradação de Hofmann ocorre em pHs básicos e em temperaturas elevadas, sendo estas condições semelhantes ao processo de síntese hidrotérmica. Neste ponto cabe ser ressaltado que o SDA4 possui cadeia carbônica menor, somente um carbono, ligado ao átomo de nitrogênio desfavorecendo sua degradação e assim indicando a sua maior estabilidade no meio reacional. Outro ponto a ser observado é a presença dos grupos metila que desfavorecem a degradação de Hofmann pelo impedimento estéreo desfavorecendo o ataque da hidroxila ao hidrogênio ligado ao carbono do anel.



Esquema 2 – Mecanismo de degradação dos direcionadores orgânicos quando submetidos as condições de síntese hidrotérmica. A degradação de Hofmann ocorre em pH básico e temperaturas elevadas. Outro fato que interfere na degradação dos SDAs é a presença de anéis ligados ao átomo de nitrogênio favorecendo a degradação da molécula. Porém a presença dos grupos metila no anel promove o impedimento estéreo dificultando a degradação deste anel.

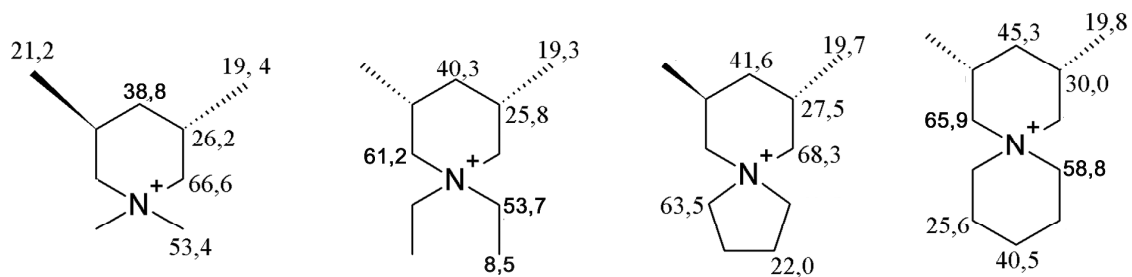
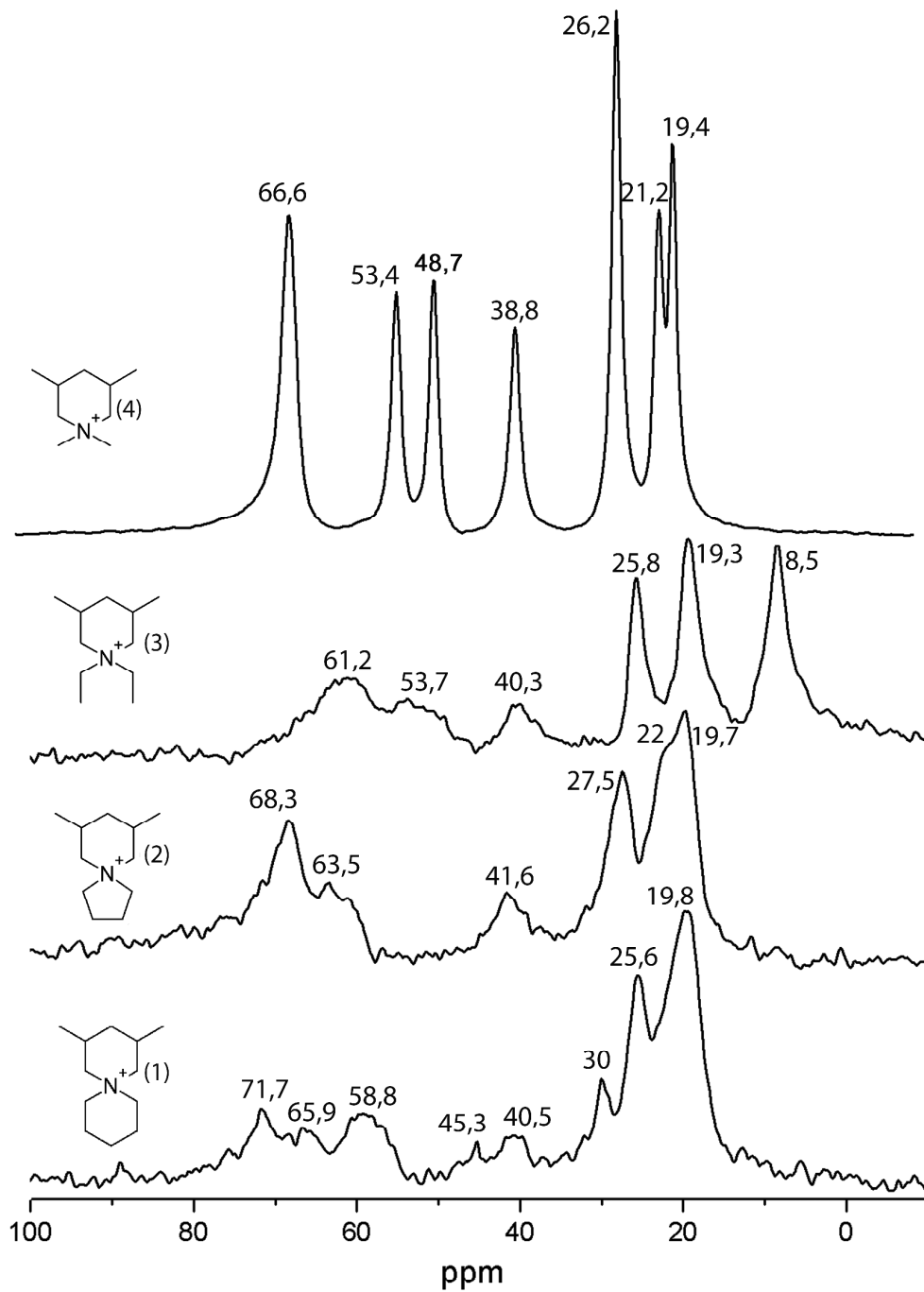


Figura 69 – Espectro de  $^{13}\text{C}$ -CPMAS-NMR dos vanadosilicatos preparados com os SDAs de (1) a (4) como indicado e a atribuição dos sinais dos respectivos carbonos.

#### 7.4.7 Análises de acidez dos vanadosilicatos

Para o estudo dos sítios ácidos presentes nas estruturas dos vanadosilicatos foram empregadas duas amostras sintetizadas na presença dos SDAs 3 e 4 e que posteriormente foram empregadas como catalisadores heterogêneos nas reações de desidratação oxidativa do glicerol. Inicialmente as amostras foram submetidas ao tratamento químico com amônio e piridina e posteriormente foram adquiridos os espectros de infravermelho como demonstrados nas Figuras 70 e 71. Na Figura 70 (a) encontram-se o espectro de absorção da radiação infravermelha do vanadosilicato após passar pelos processos de calcinação e troca iônica (preto), o espectro do vanadosilicato após tratamento com amônia (vermelho) e o espectro do vanadosilicato após tratamento com piridina (azul). Ainda na figura 70 (a) observa-se que as bandas características da estrutura cristalográfica do material não foram alteradas após o processo de tratamento justificada pela presença das bandas de absorção por volta de 450 e 500  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas ao estiramento das ligações do tipo Si – O. Observam-se também as bandas de absorção entre 800 e 1100  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas ao estiramento das ligações do tipo V – O (870 $\text{cm}^{-1}$ ) com o átomo de vanádio em geometria octaédrica e número de coordenação 6<sup>128</sup>. A banda de absorção centrada por volta de 958  $\text{cm}^{-1}$  indica a presença dos grupos vanadil V = O<sup>128</sup>.

Por outro lado, após o vanadosilicato preparado com o SDA 3 ter sido submetido aos dois processos distintos de tratamento com amônia e piridina, os espectros não revelaram nenhuma banda de absorção característica da interação entre a molécula de amônia e ou a molécula de piridina com os possíveis sítios ácidos presentes na estrutura do material. As bandas de absorção referentes às interações entre estas moléculas e os sítios ácidos deste material seriam esperadas na região que se estende entre 1450  $\text{cm}^{-1}$  até por volta de 1650  $\text{cm}^{-1}$ . Porém como pode ser evidenciado na figura 70 (b) não foi observada nenhuma banda de absorção nesta região. Ainda assim, para melhorar a atribuição das bandas de absorção das vibrações das ligações atribuídas às interações entre o vanadosilicato e a molécula de piridina, fez-se a subtração do espectro do vanadosilicato após ser submetido ao processo de tratamento com piridina e o espectro do vanadosilicato antes de ser submetido ao processo de tratamento com piridina como demonstrado na Figura 70 (c). Como se pode observar não ocorre nenhuma banda de absorção das ligações que indicariam a interação dos sítios ácidos do material com a molécula sonda, a piridina. Para serem efetuadas as medidas de acidez do material foi utilizada a técnica de espectroscopia no infravermelho fotoacústica, assim, para a



obtenção de dados representativos a técnica oferece melhores resultados quando o material a ser analisado apresentar área superficial relativamente grande, ou seja, quanto maior for a área superficial do material melhor será o resultado para os testes realizados. Por outro lado quanto menor a área superficial do material menor será a sensibilidade desta técnica para a identificação dos sítios ácidos<sup>129</sup>. Desta forma como será demonstrado na seção seguinte (medidas de fisissorção de N<sub>2</sub>) esses materiais possuem área superficial relativamente pequena interferindo nas análises de acidez. No entanto na seção 7.4.10 será demonstrado que esse material atingiu bons resultados relacionado a reação de desidratação oxidativa do glicerol atingindo taxas de conversão de 60% para o glicerol e taxas de seletividade para o ácido acrílico da ordem de 25%.

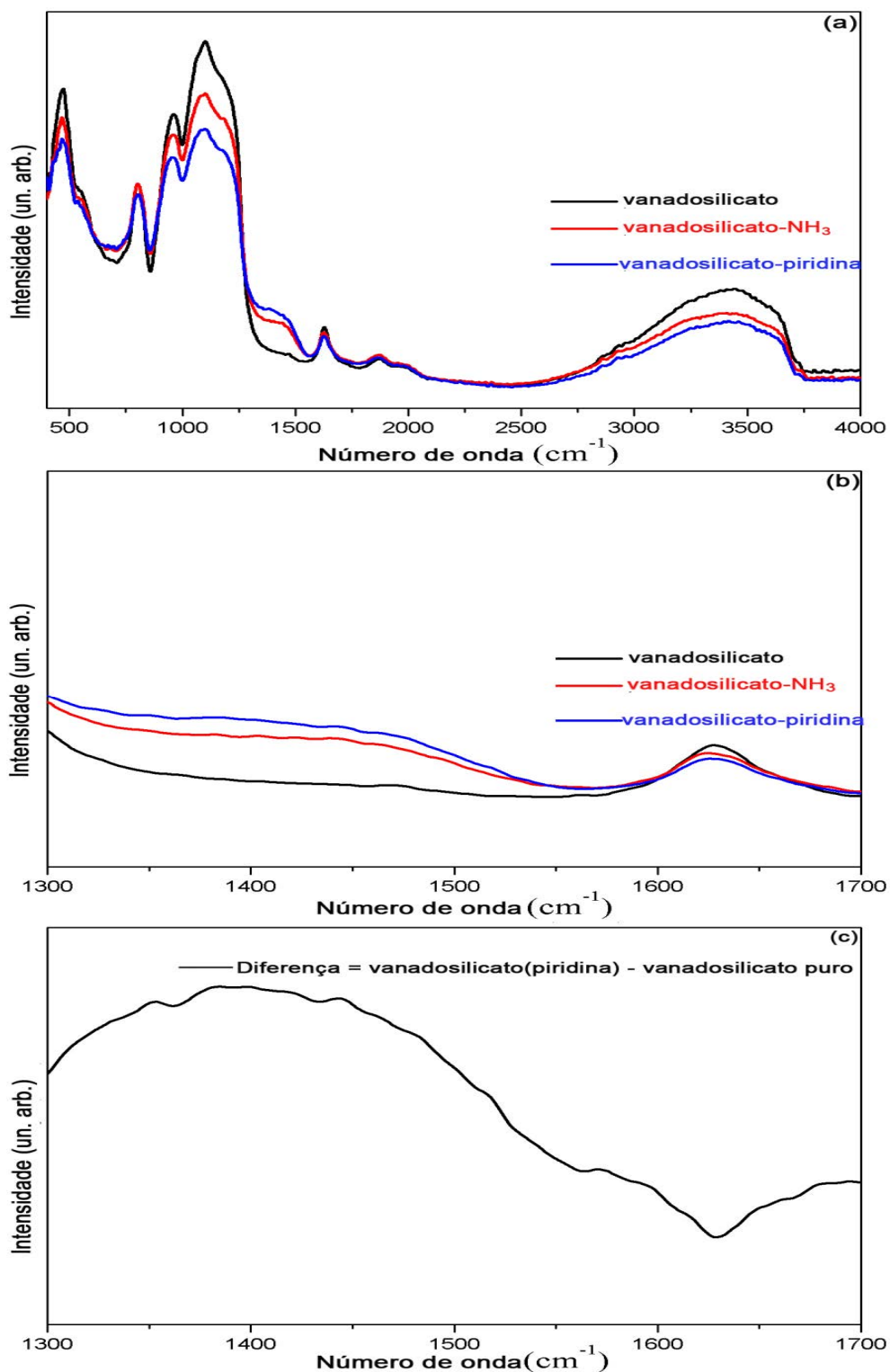


Figura 70 – Espectros FT-IR do vanadosilicato sintetizado na presença do SDA3. Em (a) espectro do vanadosilicato puro(—), após tratamento com amônia (—) e piridina(—). Em (b) região do espectro onde se esperam as bandas de absorção das interações atribuídas ao vanadosilicato e as moléculas sonda. Em (c) subtração do espectro do vanadosilicato após ser submetido ao processo de tratamento com piridina e do espectro do vanadosilicato sem ter sido submetido ao processo de tratamento com piridina.

Na figura 71 (a) tem-se o espectro de absorção na região do infravermelho do vanadosilicato em três diferentes condições, pronto para ser utilizado como catalisador (preto), após tratamento com amônia (vermelho) e após tratamento com piridina (azul). Observa-se que a posição das bandas atribuídas à rede cristalográfica do material não foram alteradas após os tratamentos com amônia e piridina. Observam-se as bandas de absorção na região do infravermelho atribuídas ao estiramento das ligações do tipo Si – O na região entre 450 e 500  $\text{cm}^{-1}$  relacionadas com a rede cristalográfica do material. No espectro são encontradas bandas por volta de 800 e 870  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas à absorção da radiação infravermelha pelo estiramento da ligação do tipo V – O com o átomo de vanádio em geometria octaédrica e a banda centrada por volta de 950  $\text{cm}^{-1}$  atribuída a vibração da ligação do grupo vanadil V = O. Ainda no espectro fica bem clara a diferença nos padrões de bandas quando comparado o espectro do vanadosilicato após tratamento com piridina em relação aos outros dois espectros do material puro e após tratamento com amônia. Evidencia-se que quando tratado com piridina, no espectro do vanadosilicato ocorre o aparecimento de bandas de absorção na região entre 1450 e 1650  $\text{cm}^{-1}$  como pode ser visto na Figura 71 (b).

Isto posto, na figura 71 (c) temos a atribuição de cada banda de absorção relacionada à interação (quimiossorção) da molécula de piridina com os respectivos sítios de Lewis ou Brönsted do vanadosilicato sintetizado na presença do agente direcionador de estrutura 4 (SDA 4). Baseando-se em alguns trabalhos descritos na literatura<sup>30; 130</sup> foi possível atribuir as bandas de absorção aos sítios ácidos presentes na estrutura do vanadosilicato. Logo as bandas de absorção relacionadas a interação entre a molécula de piridina e a estrutura do vanadosilicato ao qual são atribuídos aos sítios de Lewis encontram-se em 1453 e 1622  $\text{cm}^{-1}$ . Já para os sítios ácidos de Brönsted as bandas de absorção são localizadas nos números de onda de 1545 e 1645  $\text{cm}^{-1}$ .

No entanto existem interações da molécula de piridina com sítios que apresentam características ácidas de Brönsted e de Lewis e essas bandas de absorção estão centradas em 1493 e 1580  $\text{cm}^{-1}$ . Isto posto, tais resultados permite-nos argumentar a respeito da utilização deste vanadosilicato sintetizado na presença do SDA4 como catalisador heterogêneo na reação de conversão do glicerol. Como será visto na seção 7.4.10.3 este sólido foi o que melhor agiu como catalisador heterogêneo nas reações de desidratação oxidativa do glicerol.

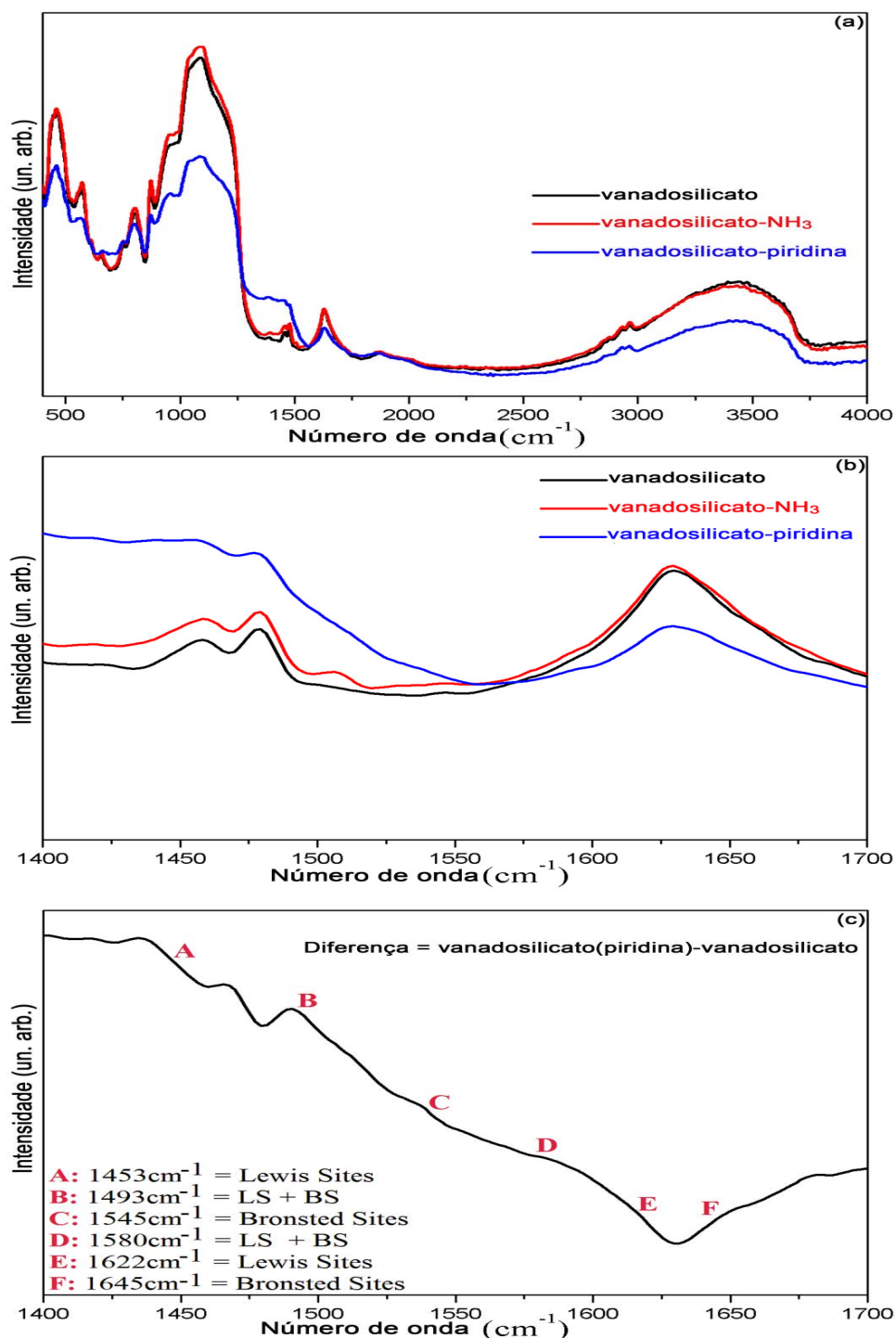


Figura 71 – Espectros de FT-IR do vanadosilicato sintetizado na presença do SDA4. Espectros FT-IR do vanadosilicato sintetizado na presença do SDA3. Em (a) espectro do vanadosilicato puro(–), após tratamento com amônia (–) e piridina(–). Em (b) região do espectro onde se esperam as bandas de absorção das interações atribuídas ao vanadosilicato e as moléculas de amônia e piridina. Em (c) subtração do espectro do vanadosilicato após ser submetido ao processo de tratamento com piridina e do espectro do vanadosilicato sem ter sido submetido ao processo de tratamento com piridina.

#### 7.4.8 Análises de Fisissorção de N<sub>2</sub> dos vanadosilicatos.

Nas Figuras 72, 73 e 74 são apresentadas as isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> dos vanadosilicatos preparados na presença dos direcionadores de estrutura (1), (3) e (4). As isotermas de adsorção e dessorção dos vanadosilicatos preparados na presença dos SDAs 1 e 4 enquadram-se no tipo II característico de materiais que não apresenta estruturas de poros<sup>93; 94</sup>. No entanto para o vanadosilicato preparado com o SDA (3) podemos observar uma isoterma diferente dos padrões reportados na literatura, com volume adsorvido negativo (Figura 73). Pelo dado apresentado existem forte indícios que o material perdeu sua cristalinidade durante o processo de pré-tratamento para a análise de fisissorção e assim não sendo possível fazer qualquer inferência a respeito das propriedades texturais deste vanadosilicato. Na tabela 33 estão apresentadas as características texturais dos vanadosilicatos sintetizados na presença dos SDAs 1 e 4. Pela análise da tabela e dos dados apresentados observa-se que estes materiais não possuem sistema de poros presentes em suas estruturas. Neste ponto cabe ser ressaltado que as análises de BET deveriam ser repetidas mais de uma vez para a obtenção de dados mais robustos e para sanar algumas dúvidas deixadas, principalmente a possível perda de cristalinidade do material após o pré-tratamento. Da mesma forma esta técnica é de difícil acesso para o nosso grupo de pesquisa e assim não sendo possível a repetição destas análises. Desta forma as discussões e conclusões a respeito dos vanadosilicatos foram realizadas com base nestes dados apresentados.

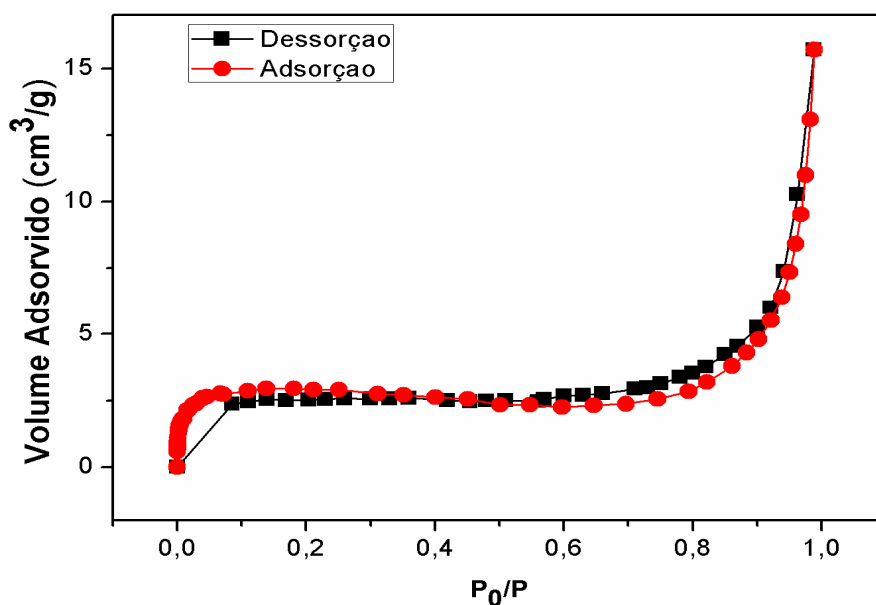


Figura 72 – Isotherma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> do vanadosilicato sintetizado na presença do SDA 1.

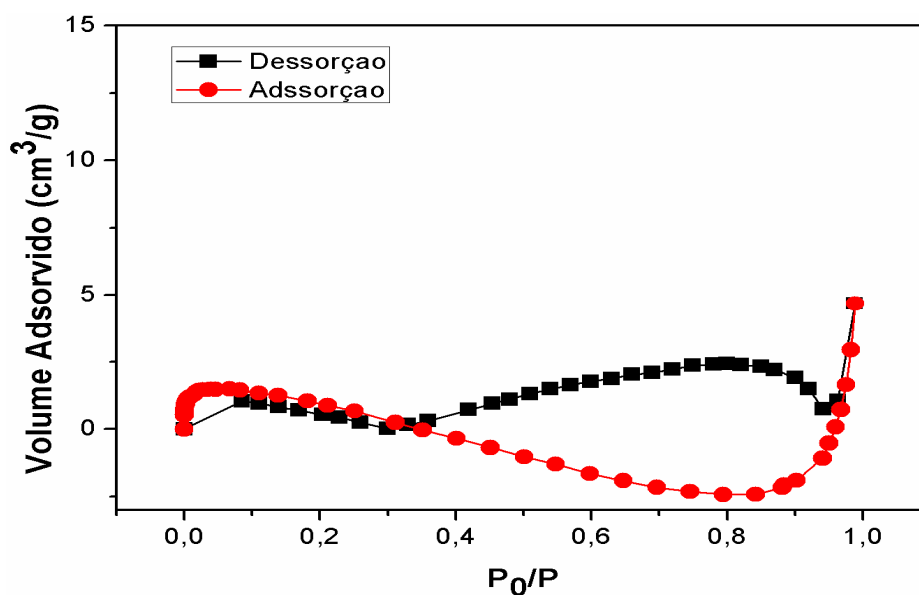


Figura 73 – Isotherma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> do vanadosilicato sintetizado na presença do SDA 3.

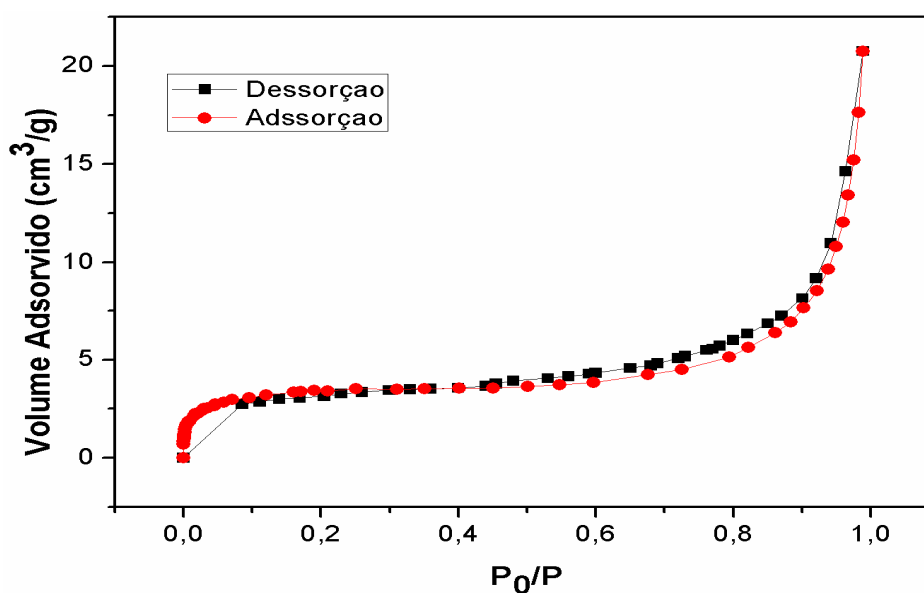


Figura 74 – Isotherma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> do vanadosilicato sintetizado na presença do SDA 4.

Tabela 33 – Características texturais dos vanadosilicatos sintetizados na presença dos SDAs 1 e 4: área superficial específica (método BET), área superficial interna, área superficial externa, volume de poros (método t-plot).

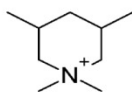
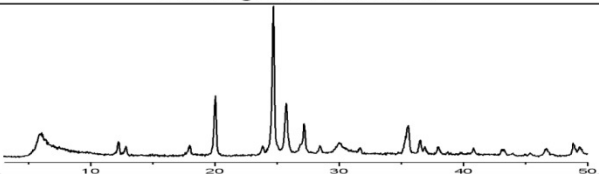
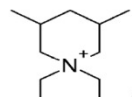
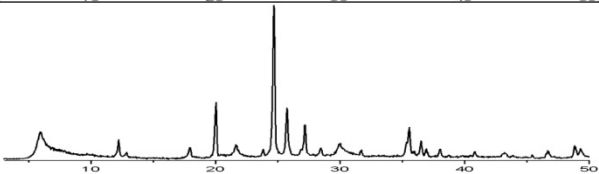
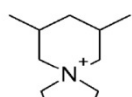
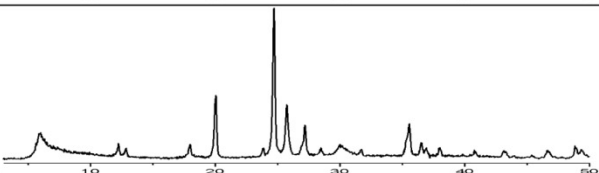
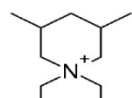
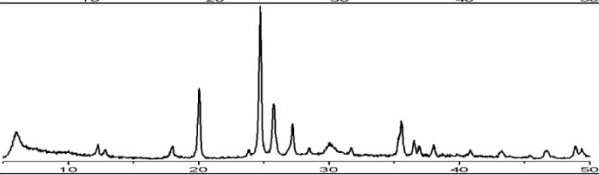
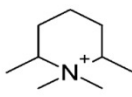
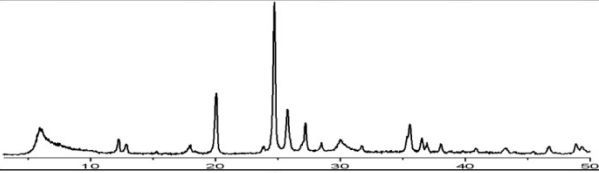
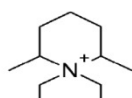
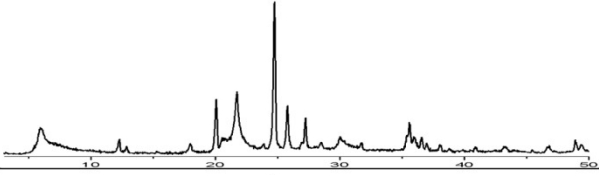
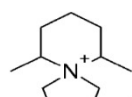
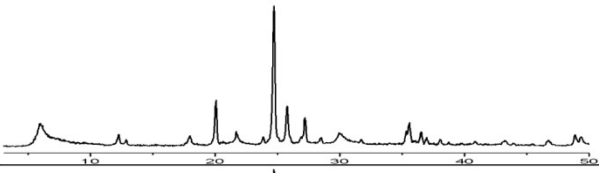
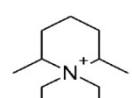
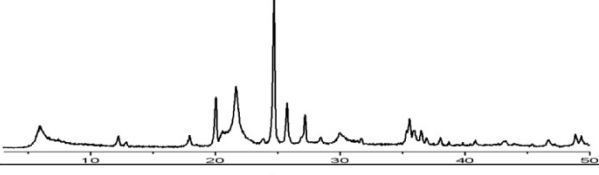
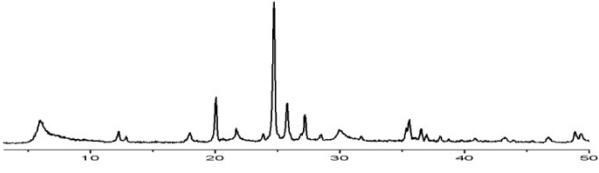
Amostra	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>EXT</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>INT</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>P</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
(SDA1)	9,2	3,2	5,9	0,001
(SDA4)	11,7	7,1	4,6	0,0006

#### **7.4.9 Considerações sobre as sínteses e caracterizações dos vanadosilicatos**

Na Tabela 34 são apresentados os difratogramas de raios-X dos vanadosilicatos sintetizados com os respectivos SDAs. Os vanadosilicatos foram preparados em temperatura de 200°C por um período de 7 dias e pH = 11. Nas condições descritas os vanadosilicatos sintetizados na presença dos SDAs 1, 2, 3 e 4, sendo estas moléculas derivadas da mistura de cis e trans-3,5-dimetilpiperidina, apresentam os padrões de difração de raios-X bastante semelhantes ao titanossilicato ETS-10 indicando assim que estes materiais possuem estruturas isomorfas. Embora o vanadosilicato sintetizado na presença do SDA3 apresentou um pico de difração de Bragg adicional por volta de  $2\theta = 21^\circ$  sendo atribuído a uma nova fase ou talvez a presença de impurezas.

Dentre os vanadosilicatos sintetizados na presença dos derivados de cis-2,6-dimetilpiperidina somente os materiais preparados na presença dos SDAs 6 e 8 possuem padrão de difração de raios-X semelhante ao titanossilicato ETS-10 da mesma forma demonstrando que os mesmos são isomorfos.

Tabela 34 - Vanadosilicatos sintetizados com os seus respectivos agentes direcionadores de estrutura e os materiais empregados como catalisadores.

SDAs	Teste catalítico	Difratograma de raios-X
 (4)	Sim	
 (3)	Sim	
 (2)	Não	
 (1)	Sim	
 (8)	Não	
 (7)	Não	
 (6)	Não	
 (5)	Não	
ETS-10	Não	



#### 7.4.10 Testes catalíticos dos vanadosilicatos

Para os testes catalíticos foram empregadas três amostras de vanadosilicatos sintetizados na presença dos agentes direcionadores de estrutura (1), (3) e (4) em temperatura de envelhecimento de 200°C por 7 dias, pH 11 do gel de síntese e razão SDA/Si = 0,2. (Estrutura dos SDAs na Figura 9). Porém, antes dos testes catalíticos serem realizados os vanadosilicatos anteriormente escolhidos foram submetidos aos pré-tratamentos para torná-los ácidos. Logo os vanadosilicatos foram primeiramente submetidos ao processo de calcinação, como descrito na seção 6.5.1, para completa queima e eliminação dos agentes direcionadores de estrutura orgânicos. Os difratogramas de raios-X dos vanadosilicatos após terem sido submetidos ao processo de calcinação estão dispostos na Figura 75. Pela análise dos difratogramas observa-se que as fases dos vanadosilicatos foram preservadas e a estrutura cristalográfica mantida intacta.

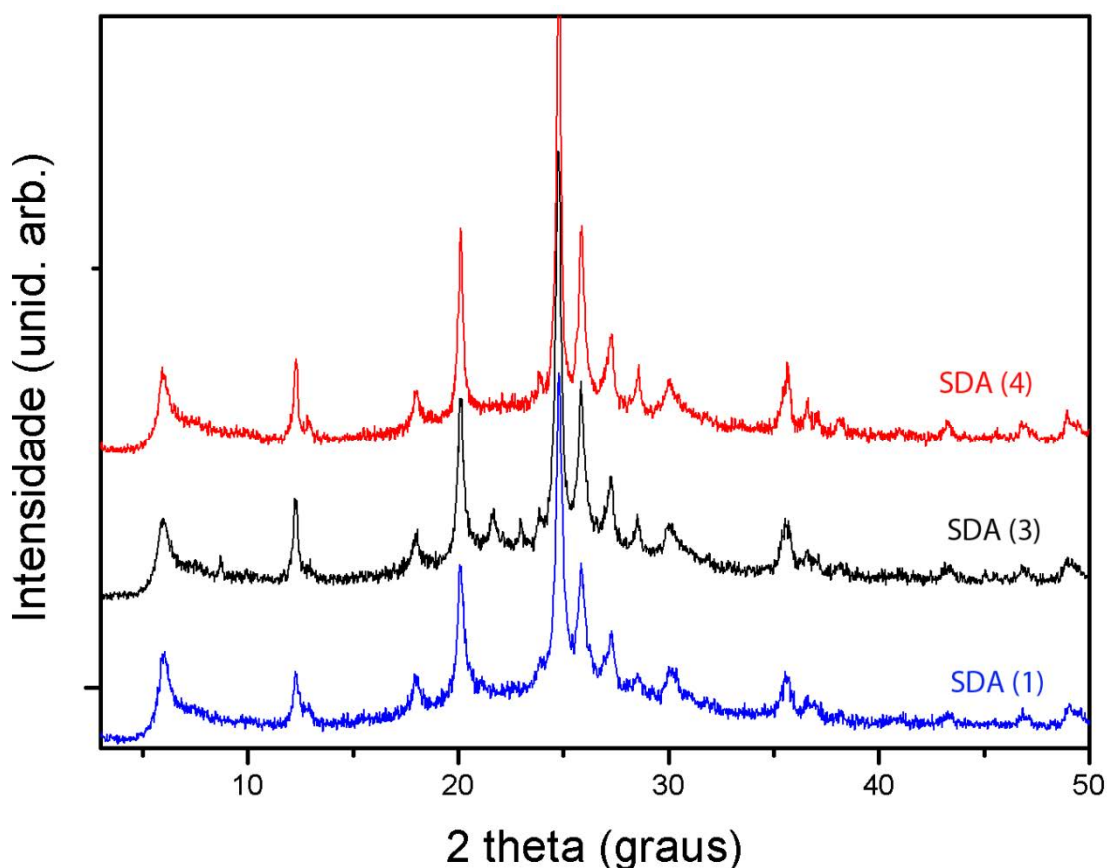


Figura 75 – Difratogramas de raios-X dos vanadosilicatos após o processo de calcinação para a eliminação dos agentes direcionadores de estrutura orgânicos.

Após completa eliminação das moléculas orgânicas presentes nos sistemas de poros, canais e cavidades dos vanadosilicatos os mesmos foram submetidos ao processo

de troca iônica com solução  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  de cloreto de amônio. O processo citado está detalhado na seção 6.5.2. Com esta etapa completada os vanadosilicatos foram novamente submetidos ao processo de calcinação desta vez para a eliminação da amônia e formação dos sítios ácidos na estrutura do material, o processo citado está descrito em maiores detalhes na seção 6.5.3. Na Figura 76 estão dispostos os padrões de difração de raios-X dos vanadosilicatos após terem sido submetidos ao processo de calcinação para eliminação da amônia e formação dos sítios ácidos. Observa-se na Figura 76 que após o processo de calcinação as fases dos vanadosilicatos foram preservadas e a estrutura cristalográfica mantida intacta.

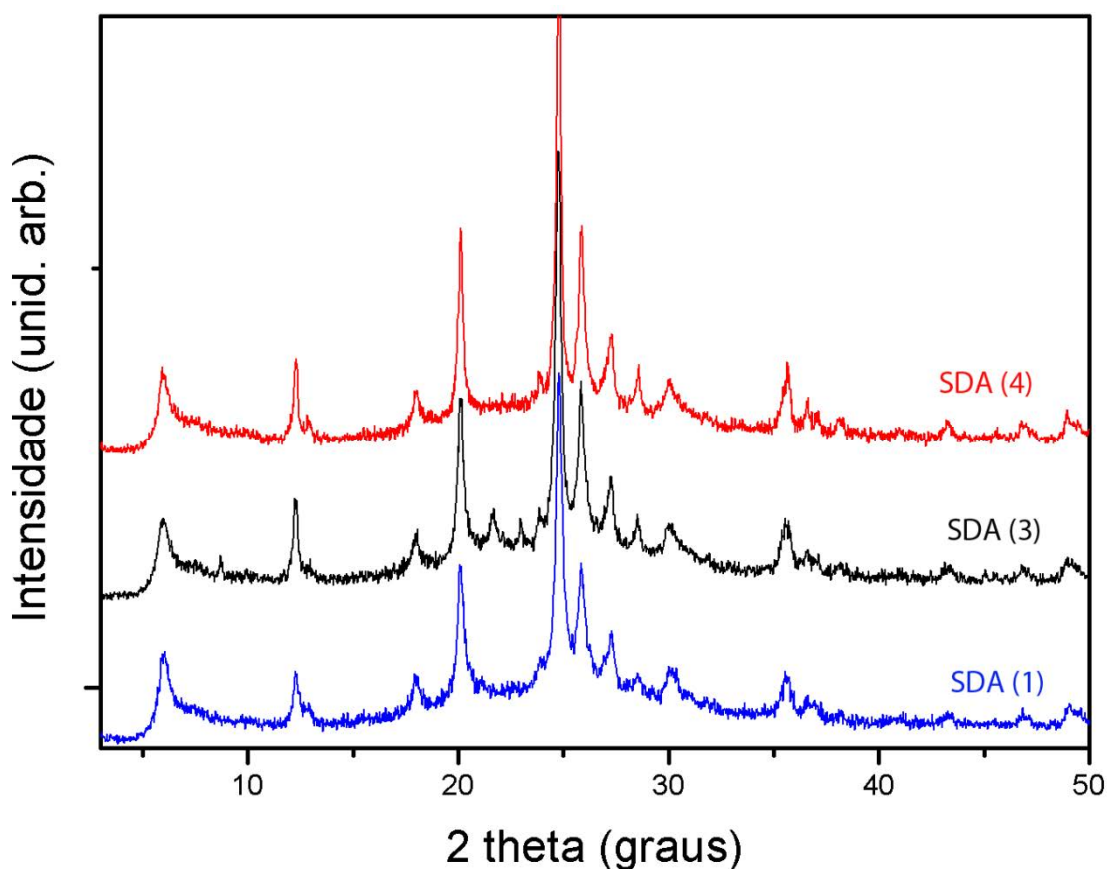


Figura 76 – Difratogramas de raios-X dos vanadosilicatos após terem sido submetidos ao processo de calcinação para a eliminação da amônia e formação dos sítios ácidos.

#### 7.4.10.1 Testes catalíticos com o vanadosilicato preparado com o SDA (1)

Na tabela 35 estão apresentados os valores em porcentagem para a taxa de conversão do glicerol e da seletividade de alguns produtos da reação empregando como catalisador o vanadosilicato sintetizado com o agente direcionador de estrutura orgânico SDA(1), em temperatura de envelhecimento de  $200^{\circ}\text{C}$  por 7 dias, pH 11 do gel de

síntese e razão SDA/Si = 0,2. Na Tabela 35 observa-se que para o teste catalítico realizado em temperatura de 320°C e atmosfera 100% de O<sub>2</sub> obteve-se o melhor resultado quanto a produção de ácido acrílico atingindo uma seletividade de 23,4 % e a conversão do glicerol alcançando 96,9% para a primeira hora de reação. No entanto nestas condições o catalisador acumulou cerca de 60% de carbono em seus poros, canais e cavidades observado pelo balanço de carbono de 40%, ou seja, da quantidade total de átomos de carbono (100%) que passa por sua estrutura de poros canais e cavidades 40% são convertidos em algum produto e 60% são retidos na sua estrutura, ou seja, formação e deposição de coque. Os testes catalíticos realizados em atmosfera de 20% de O<sub>2</sub> e 320°C apresentaram valores relativamente baixos de conversão do glicerol não chegando a 30%, assim como para a seletividade na produção de ácido acrílico atingindo cerca de 15% para a primeira hora de reação.

Tabela 35- Valores obtidos para conversão do glicerol e seletividade a ácido acrílico entre outros produtos, em duas temperaturas distintas após 1 h de reação.

Temperatura (°C)	300	300	320	320
Fração de Oxigênio	0,00	0,20	0,20	1,00
Acroleína	3,1	1,5	1,2	1,4
Ácido Acrílico	11,3	8,3	15,0	23,4
Acetaldeído	5,2	3,3	2,8	2,7
Propanal	6,7	3,2	4,0	1,0
Ácido Acético	18,8	0,0	0,0	1,6
3-hidroxipropanal	5,1	0,8	1,1	0,0
Ácido Propanóico	3,2	0,6	0,7	0,0
Balanço de Carbono	0,9	0,6	0,7	0,4
Conversão do glicerol	14,2	45,3	33,2	96,9

Na figura 77 estão dispostos os valores de conversão do glicerol e as seletividades de alguns produtos ao longo do tempo na reação empregando como catalisador o vanadosilicato preparado com o SDA (1). Este teste foi desenvolvido em atmosfera 100% de O<sub>2</sub> a 320°C e assim como para todos os testes aqui apresentados foi utilizada uma solução de glicerol 10% em água com vazão de 6 mL/h. O teste catalítico foi desenvolvido durante 3 horas. O emprego da solução de glicerol 10% se faz necessário, pois a viscosidade do glicerol puro e em concentrações maiores de 10% acaba interferindo no processo de bombeando desta solução para o interior do reator e assim causando problemas no processo catalítico que se refletem nos resultados.

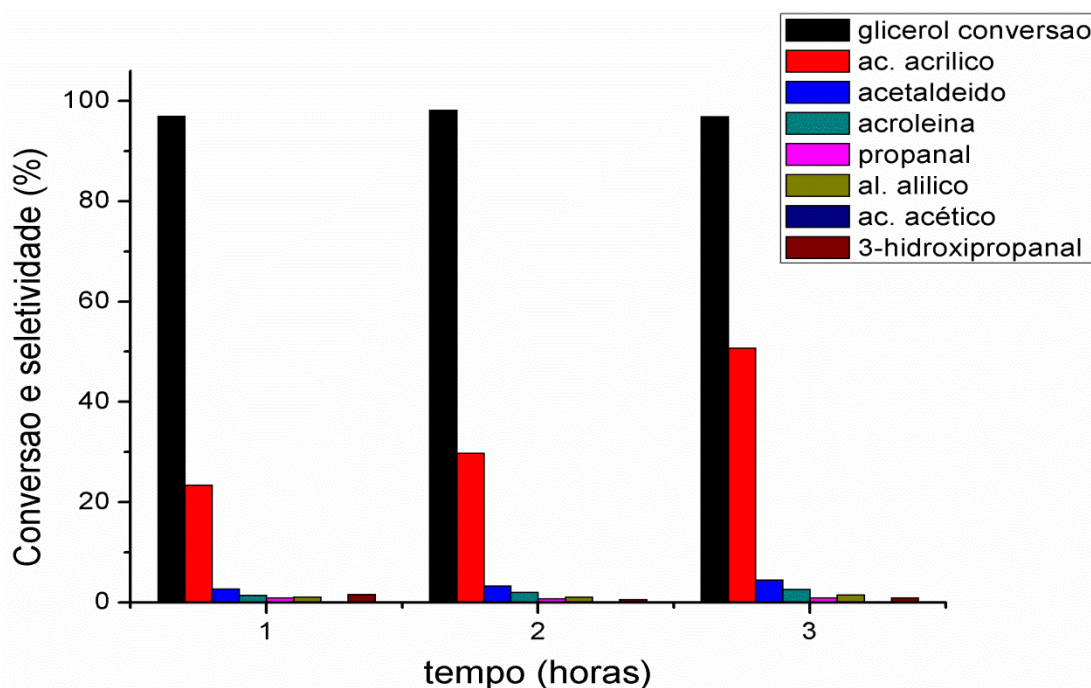


Figura 77 - Porcentagem de conversão do glicerol e seletividades dos produtos obtidos no teste catalítico empregando como catalisador o vanadosilicato preparado com SDA (1). Teste desenvolvido em temperatura de 320°C e atmosfera 100% de O<sub>2</sub>.

Ao término do teste catalítico representado pela Figura 77 o vanadosilicato utilizado como catalisador foi submetido a análise de difração de raios-X, isto posto os padrões de difração de raios-X do vanadosilicato antes e após o teste catalítico estão dispostos na Figura 78. Pela análise comparativa dos difratogramas de raios-X evidencia-se que a estrutura cristalográfica do material foi fortemente atingida e desestruturada. No entanto um fato importante pode ser observado que após as três horas de reação a taxa de conversão do glicerol manteve-se elevada acima dos 95%. Esta alta taxa de conversão pode ser atribuída à deposição de carbono na estrutura do material, ocasionada pela formação de coque. Porém observa-se que ocorre um aumento na produção de ácido acrílico alcançando o valor de aproximadamente 50% para a terceira hora. Porém esses resultados de conversão do glicerol e seletividade ao ácido acrílico não corroboram com a análise realizada de fisissorção de nitrogênio. Como observado nesta análise, BET, o vanadosilicato em questão não possui características texturais que o suporte como catalisador. Isto posto e se baseando nos dados obtidos tudo indica que a conversão do glicerol e a seletividade a ácido acrílico ocorram pela possível distribuição dos sítios ácidos e oxidantes na superfície do material.

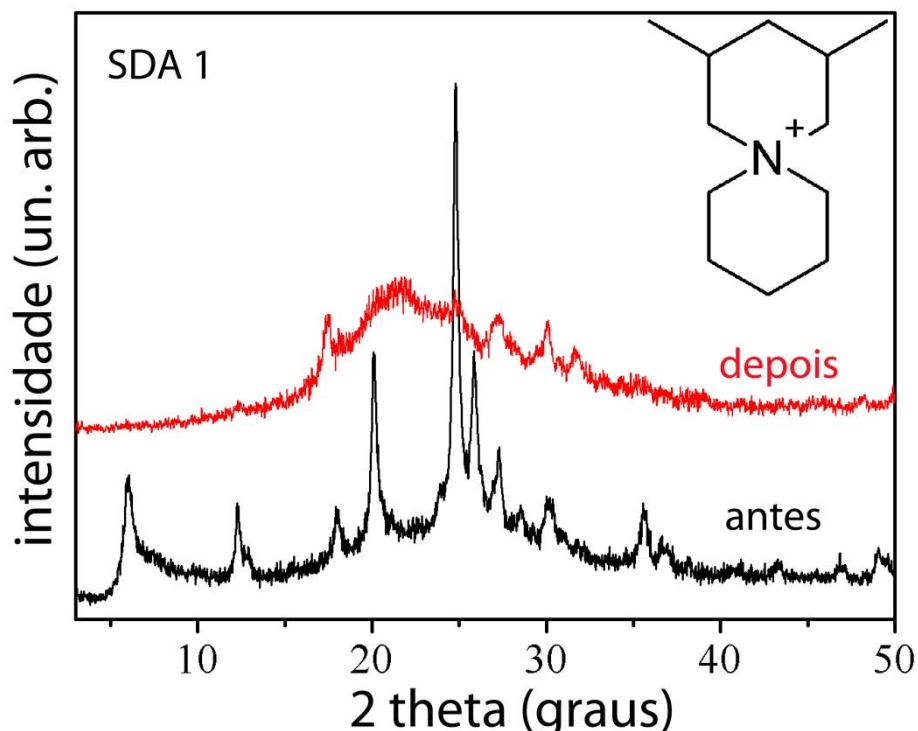


Figura 78 – Padrões de difração de raios-X do vanadosilicato sintetizado com o SDA 1 antes e após o teste catalítico.

#### 7.4.10.2 Testes catalíticos com o vanadosilicato preparado com o SDA (3)

Na tabela 36 estão apresentados os valores em porcentagem para a taxa de conversão do glicerol e a seletividade de alguns produtos da reação empregando como catalisador o vanadosilicato sintetizado com SDA (3), estrutura esquematizada na figura 9. O vanadosilicato em questão foi sintetizado em temperatura de envelhecimento de 200°C por 7 dias, pH 11 do gel de síntese e razão SDA/Si = 0,2. Observa-se que para a primeira hora de reação em temperatura de 320°C e atmosfera de 100% de O<sub>2</sub> a conversão da molécula de glicerol atingiu 59,3%, porém com seletividade a ácido acrílico atingindo o baixo valor de 6,0%. Em relação ao balanço de carbono, metade da quantidade da massa de carbono que passou pela estrutura do vanadosilicato ficou retida na superfície sinalizando para a deposição de coque no catalisador. Para o teste catalítico realizado em temperatura de 320°C e atmosfera de 20% de O<sub>2</sub> obtiveram-se baixos valores de conversão de glicerol 36,1 % e baixa taxa de seletividade para ácido acrílico 8,8%. Comparativamente o teste realizado em atmosfera de 100% de O<sub>2</sub>

apresentou os melhores valores em relação a taxa de conversão do glicerol e desta forma realizou-se o teste catalítico durante seis horas como apresentado na Figura 79.

Tabela 36 – Valores obtidos em porcentagem para conversão do glicerol e seletividade a ácido acrílico entre outros produtos, na temperatura de 320°C e em duas atmosferas distintas após 1 h de reação.

Temperatura (°C)	320	320
Fração de Oxigênio	0,20	1,00
Acroleína	1,4	0,6
Ácido Acrílico	8,8	6,0
Acetaldeído	3,4	1,6
Propanal	5,4	1,5
Ácido Acético	0,8	0,6
3-hidroxiopropanal	0,5	0,3
Ácido Propanóico	0,0	0,0
Balanço de Carbono	0,7	0,5
Conversão	36,1	59,3

Os resultados apresentados na Figura 62 indicam que o vanadosilicato sintetizado com o SDA (3) e empregado como catalisador heterogêneo manteve a taxa de conversão do glicerol em torno de 60% durante as 6 horas de reação e a partir da segunda hora de reação o vanadosilicato propiciou o aumento na taxa de seletividade para a formação do ácido acrílico acima de 20%. A alta taxa de conversão pode ser atribuída à deposição de carbono na estrutura do vanadosilicato provocando a formação de coque evidenciado pelo relativo baixo balanço de carbono em torno de 50%, conseqüentemente a produção de ácido acrílico permanece baixa atingindo o máximo de seletividade em torno de 25%. No entanto os valores de conversão do glicerol (60%) e seletividade a ácido acrílico (25%) apresentados caminham em sentido contrário quando se sobrepõem com os dados obtidos na caracterização dos sítios ácidos, seção 7.4.7. Pela análise realizada este material não apresenta sítios ácidos em sua estrutura, porém sem esta característica estar presente na estrutura do sólido seria contraditório obter os resultados citados. Desta forma pelos dados obtidos e apresentados em relação às medidas de acidez e ao teste catalítico se pode inferir que de existe acidez na superfície externa da estrutura do material, não captada pela técnica de análise utilizada, que converte a molécula de glicerol. Da mesma forma na superfície externa do material

devem existir sítios de vanádio que oxidam a acroleína para a formação do ácido acrílico.

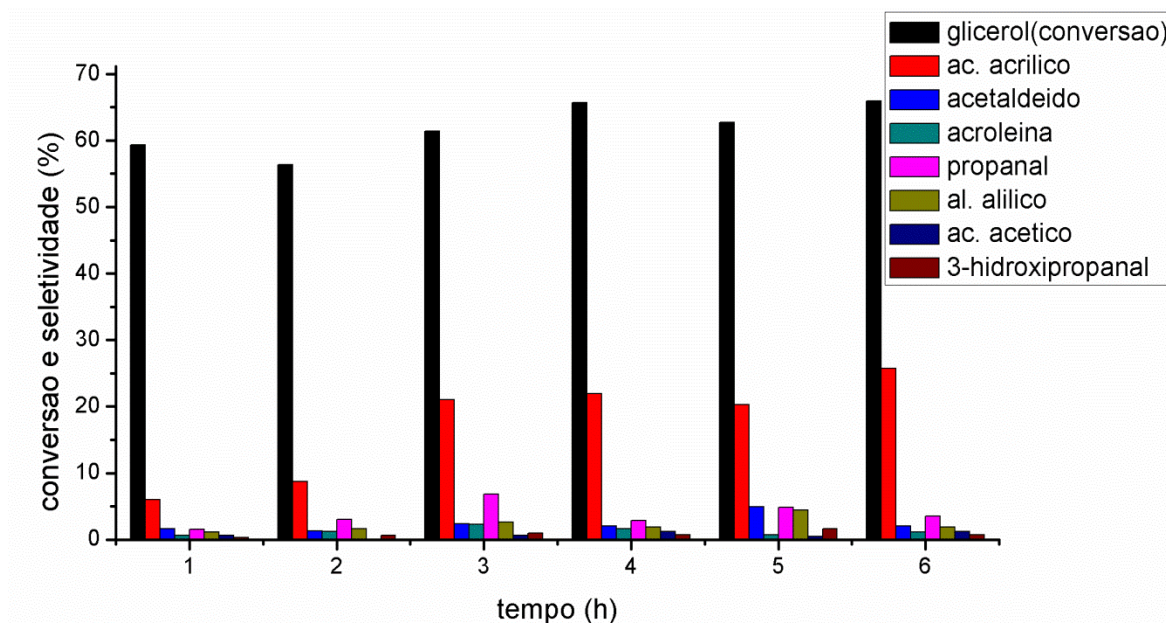


Figura 79 – Porcentagem de conversão do glicerol e seletividades dos produtos formados após 6 horas de reação utilizando como catalisador o vanadosilicato preparado com o direcionador de estrutura orgânico (3). O teste catalítico foi desenvolvido em atmosfera de 100% de O<sub>2</sub> em temperatura de 320°C.

Outro ponto importante a ser ressaltado em relação ao mecanismo de transformação do glicerol em ácido acrílico pode ser observado na Figura 80. Em que o teste catalítico desenvolvido durante 6 h com uma razão dos gases que compõem a atmosfera reacional de 20% O<sub>2</sub> e 80% N<sub>2</sub> e temperatura de 320°C apresentou resultados bem diferentes daqueles observados quando a atmosfera reacional é de 100% O<sub>2</sub>. Pela análise da Figura 80 nota-se que a partir da terceira hora do teste catalítico não ocorre nenhuma reação/conversão, 0% de conversão do glicerol e 0 % seletividade a ácido acrílico. Isto é um forte indício que a quantidade de oxigênio presente na atmosfera reacional não é capaz de reativar o catalisador. Desta forma como observado na seção 2.8, a saturação de oxigênio na atmosfera reacional age ativamente no processo de regeneração do catalisador. Em concentrações baixas de oxigênio como demonstrado, o catalisador apresenta um curto tempo de vida útil.

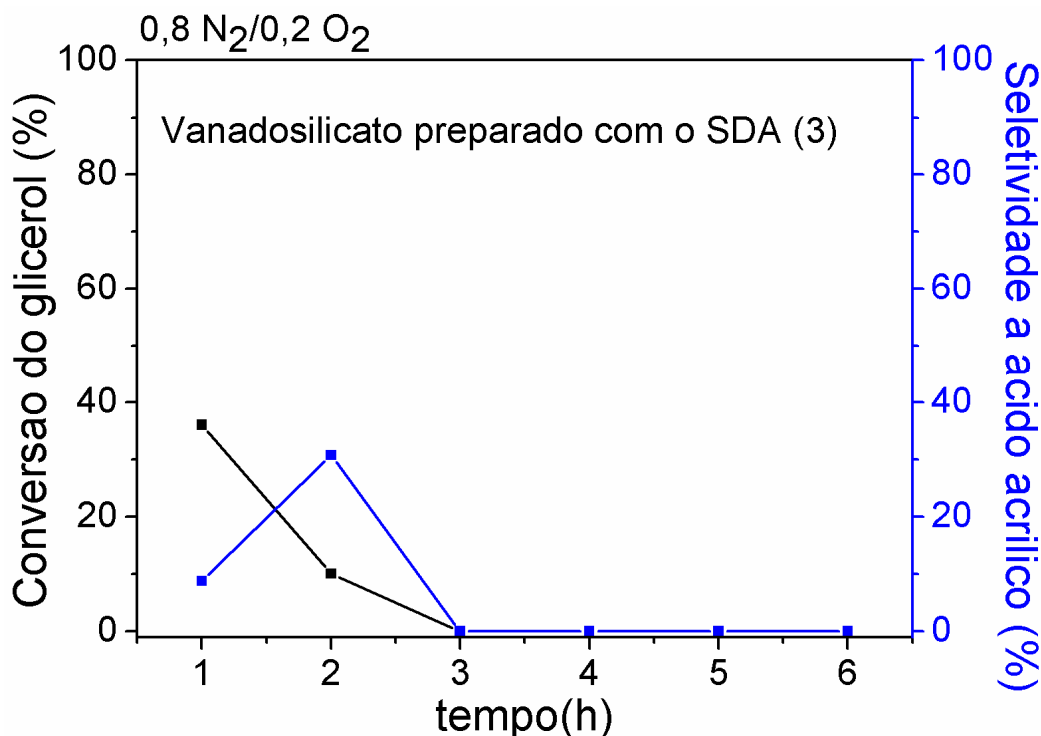


Figura 80 – Teste catalítico desenvolvido em atmosfera reacional de 20% de  $O_2$  e 80% de  $N_2$  na temperatura de  $320^\circ C$  utilizando como catalisador o vanadosilicato sintetizado na presença do SDA (3). Observa-se uma interrupção na conversão do glicerol e na produção de ácido acrílico a partir da terceira hora.

Após serem finalizados os testes catalíticos o vanadosilicato sintetizado na presença do SDA (3) e empregado como catalisador foi submetido a análise de difração de raios-X. Os padrões de difração de raios-X antes e após os testes catalíticos estão dispostos nas Figuras 81 e 82. Novamente ocorre o que havia sido descrito para o vanadosilicato sintetizado na presença do SDA (1). A estrutura cristalográfica do vanadosilicato sintetizado com o SDA (3) foi bastante modificada após o término dos testes catalíticos evidenciado pela perda de cristalinidade com o desaparecimento de picos de difração e com considerável diminuição das intensidades dos picos que ainda permaneceram (Figura 81 e 82). Desta forma observa-se que a estrutura de poros, canais e cavidades podem não interferir no processo de conversão da molécula de glicerol para a produção de ácido acrílico, mas sim a presença de uma superfície ácida capaz de desidratar a molécula de glicerol. Do mesmo modo a presença de sítios de vanádio possivelmente distribuídos de forma uniforme na superfície do vanadosilicato favorece as reações de oxidação da molécula de acroleína para a formação do ácido acrílico.



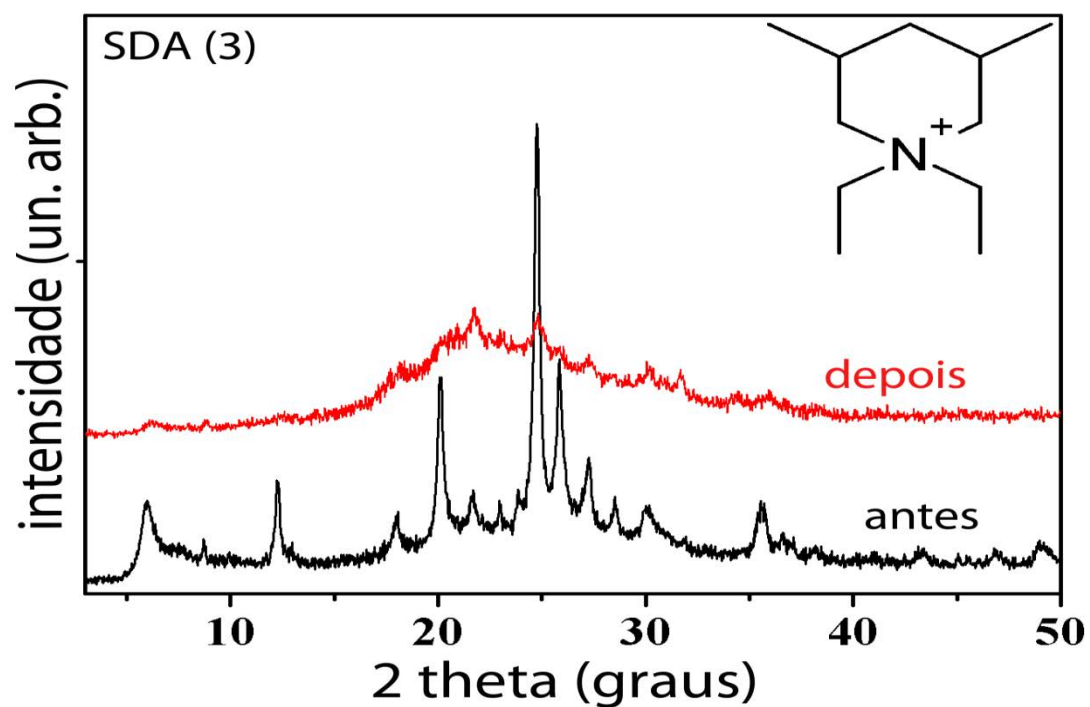


Figura 81 – Padrões de difração de raios-X do vanadosilicato sintetizado com o SDA (3) antes e depois do teste catalítico realizado em atmosfera de 100% de  $O_2$  e em temperatura de 320°C.

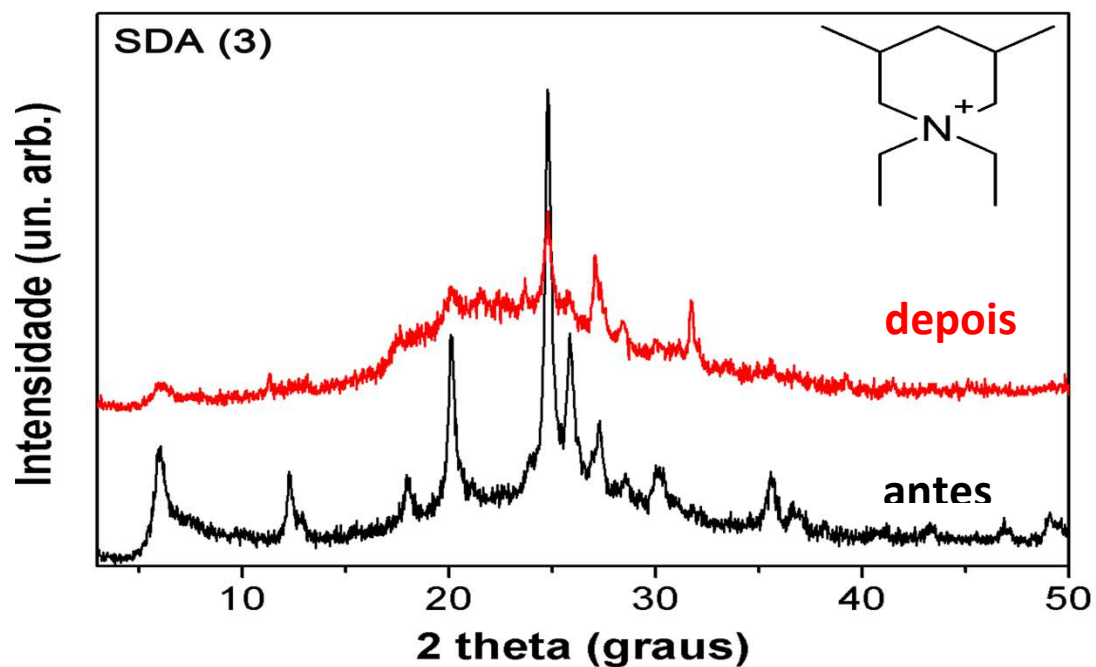


Figura 82 - Padrões de difração de raios-X do vanadosilicato sintetizado com o SDA (3) antes e após o teste catalítico realizado em atmosfera de 20% de  $O_2$  e em temperatura de 320°C.

#### 7.4.10.3 Testes catalíticos com o vanadosilicato preparado com o SDA (4)

Os valores de conversão e seletividade para os testes catalíticos empregando-se o vanadosilicato preparado com SDA(4), estrutura esquematizada na figura 9, estão dispostos na tabela 37. O vanadosilicato em questão foi sintetizado em temperatura de envelhecimento de 200°C por 7 dias, pH 11 do gel de síntese e razão SDA/Si = 0,2. O teste catalítico empregando o vanadosilicato sintetizado com o SDA (4) apresentou os melhores resultados em todos os pontos analisados como conversão da molécula de glicerol, seletividade para produção de ácido acrílico e balanço de carbono. Como pode ser observado na Tabela 37, na primeira hora do teste catalítico desenvolvido em atmosfera 100% de O<sub>2</sub> e temperatura de 320°C atingiu-se 93,6% de conversão do glicerol e 89,6% de seletividade para a produção de ácido acrílico, além disso, o balanço de carbono alcançou 90%, ou seja, somente 10% de toda massa de carbono que passou pelo vanadosilicato foi depositada na estrutura do material demonstrando baixa afinidade para a deposição de coque.

Tabela 37- Porcentagem dos valores obtidos para conversão do glicerol e seletividade a ácido acrílico entre outros produtos, em duas atmosferas distintas e mesma temperatura após 1 h de reação.

Temperatura (°C)	320	320
Fração de Oxigênio	0,20	1,00
Acroleína	6,2	5,3
Ácido Acrílico	18,7	89,6
Acetaldeído	5,4	6,8
Propanal	4,8	3,9
Ácido Acético	2,2	4,5
3-hidroxiopropanal	1,5	0,3
Ácido Propanóico	0,0	2,8
Balanço de Carbono	0,5	0,9
Conversão	63,0	93,6

Na Figura 83 estão dispostos os valores em porcentagem para a conversão do glicerol e a seletividade dos produtos formados em função do tempo. O teste catalítico transcorreu por um período de seis horas em atmosfera de 100% O<sub>2</sub> com temperatura de 320°C. O vanadosilicato sintetizado com o SDA (4) utilizado como catalisador manteve constante as taxas de conversão de glicerol e seletividade para o ácido acrílico mesmo

após seis horas de reação. A taxa de conversão do glicerol manteve-se sempre por volta de 90% e a taxa de seletividade para a produção do ácido acrílico atingiu os 100% na segunda e terceira hora. Neste ponto é interessante observar que os três vanadosilicatos empregados como catalisadores apresentam estruturas cristalográficas bastante semelhantes como pode ser observado na Figura 76, porém os testes catalíticos e as análises de difração de raios-X nos mostram que a estrutura cristalográfica não está diretamente ligada a conversão do glicerol e a seletividade para produção do ácido acrílico. Desta forma a análise de ressonância magnética nuclear do estado sólido com giro no ângulo mágico do núcleo de  $^{51}\text{V}$  indica que existem diferenças nos microambientes deste núcleo presente em cada vanadosilicato como pode ser observado na Figura 68. Claramente o espectro do vanadosilicato sintetizado com o SDA (4) apresenta quatro deslocamentos químicos bem definidos localizados em -565 ppm, -597 ppm, -497 ppm e -456 ppm indicando para a presença do átomo de vanádio em dois números de oxidação +4 e +5 ligado a sua estrutura cristalográfica. Diferentemente do que acontece com os outros dois vanadosilicatos sintetizados na presença dos SDA (1) e (3) que apresentam cada um três deslocamentos químicos definidos em -610 ppm, -567 ppm, -497 ppm; e -578 ppm, -495 ppm -365 ppm, respectivamente. Tudo indica que esta diferença no microambiente do vanádio é responsável por este bom desempenho do vanadosilicato, na oxidação da acroleína para a produção do ácido acrílico, preparado com o SDA (4) em relação aos outros vanadosilicatos. Cabe ainda ser ressaltado que a alta taxa de conversão do glicerol pode ser atribuída a presença dos sítios de Brønsted e Lewis como pode ser observado na medida de acidez demonstrado na seção 7.4.7. No entanto os dados obtidos da análise de fisissorção de  $\text{N}_2$  não corroboram com os resultados dos testes catalíticos. A baixa área superficial e a ausência de microporos na estrutura do material não concordam com a alta taxa de conversão e seletividade. Desta forma e estritamente com base nos dados obtidos da análise de BET pode-se propor que a acidez presente neste material está diretamente ligada a sua superfície externa assim como a presença de sítios de vanádio que propiciam a oxidação da acroleína para a formação de ácido acrílico.

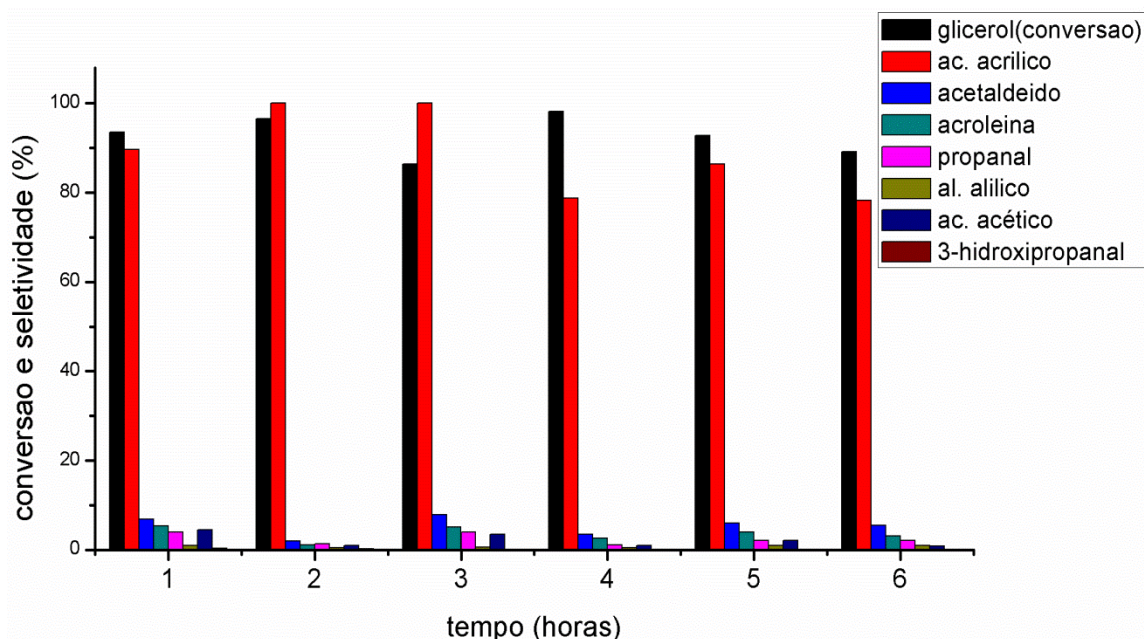


Figura 83- Porcentagem de conversão do glicerol e seletividade de alguns produtos formados após 6 horas de reação utilizando o catalisador preparado com o direcionador orgânico (4).

O resultado obtido no teste catalítico utilizando o vanadosilicato sintetizado na presença do SDA (4) em atmosfera de 20% de  $O_2$  e 80% de  $N_2$  foi o mesmo observado para o vanadosilicato sintetizado na presença do SDA (3), ou seja, a baixa concentração de oxigênio na atmosfera reacional não é capaz de regenerar o catalisador como observado na Figura 84. No teste desenvolvido nas condições descritas a conversão do glicerol e a seletividade a ácido acrílico atingem o valor zero a partir da quarta hora de reação. Novamente ressalta-se o papel fundamental da alta concentração de oxigênio na atmosfera reacional para garantir a conversão do glicerol e a seletividade a ácido acrílico.

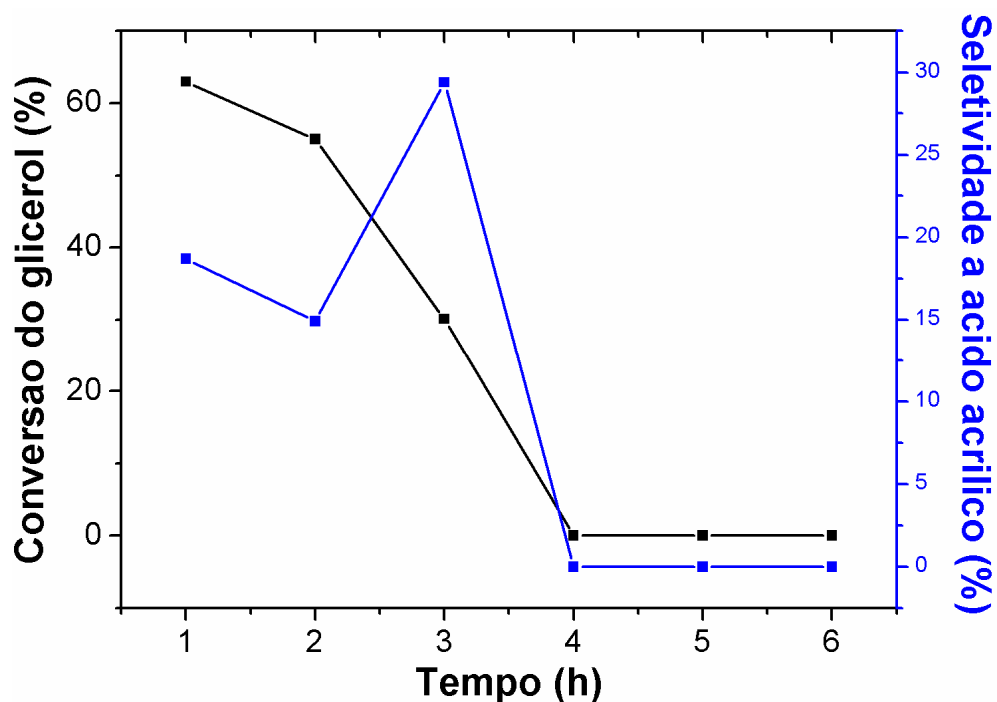


Figura 84 – Teste catalítico desenvolvido em atmosfera reacional de 20% de O<sub>2</sub> e 80% de N<sub>2</sub> na temperatura de 320°C utilizando como catalisador o vanadosilicato sintetizado na presença do SDA (4). Observa-se uma interrupção na conversão do glicerol e na produção de ácido acrílico a partir da quarta hora.

O vanadosilicato sintetizado com o SDA (4) teve sua estrutura cristalográfica bastante modificada após os testes catalíticos desenvolvidos em duas atmosferas distintas de 20 e 100% de O<sub>2</sub> indicado pela perda de cristalinidade atribuída ao desaparecimento de picos de difração e considerável diminuição das intensidades dos picos que ainda permaneceram (Figuras 85 e 86). Desta forma evidencia-se que a estrutura de poros, canais e cavidades e de acordo com a análise de BET (seção 7.4.8), não estão diretamente interferindo no processo de conversão da molécula de glicerol para a produção de ácido acrílico, mas sim a presença de uma superfície ácida capaz de desidratar a molécula de glicerol. Do mesmo modo a presença de sítios de vanádio possivelmente bem distribuídos na superfície do vanadosilicato permite reações de oxidação da molécula de acroleína para a formação do ácido acrílico.

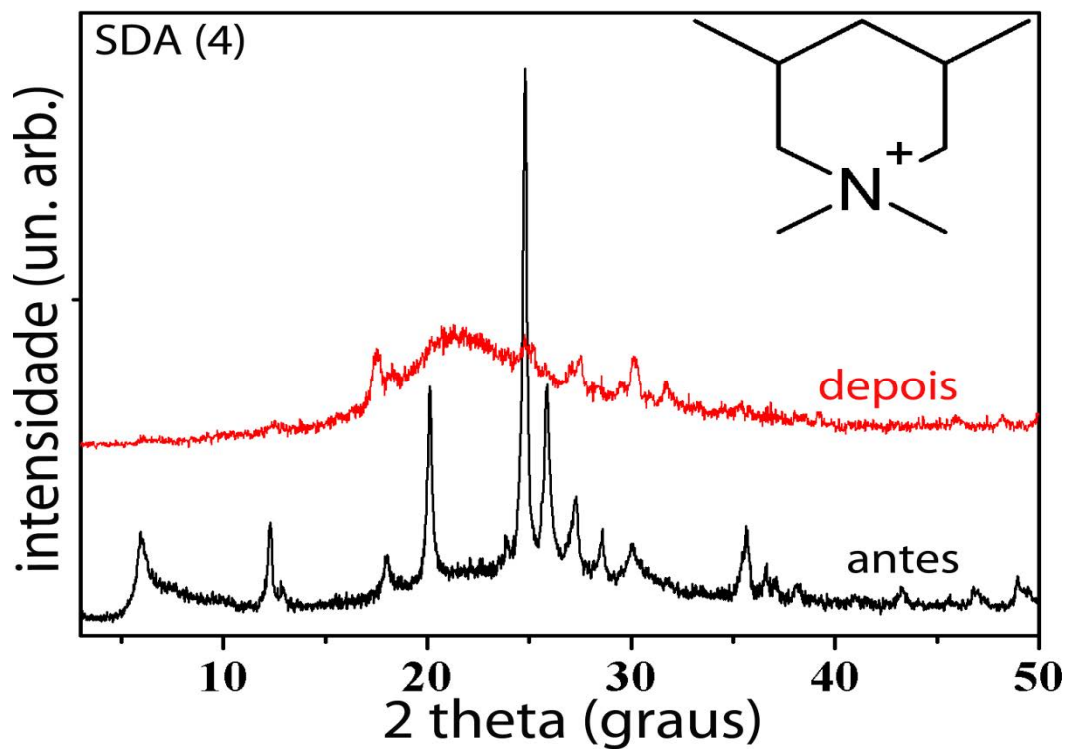


Figura 85 – Padrões de difração de raios-X do vanadosilicato sintetizado com o SDA 4 antes e após o teste catalítico desenvolvido em atmosfera reacional de 100% de  $O_2$ .

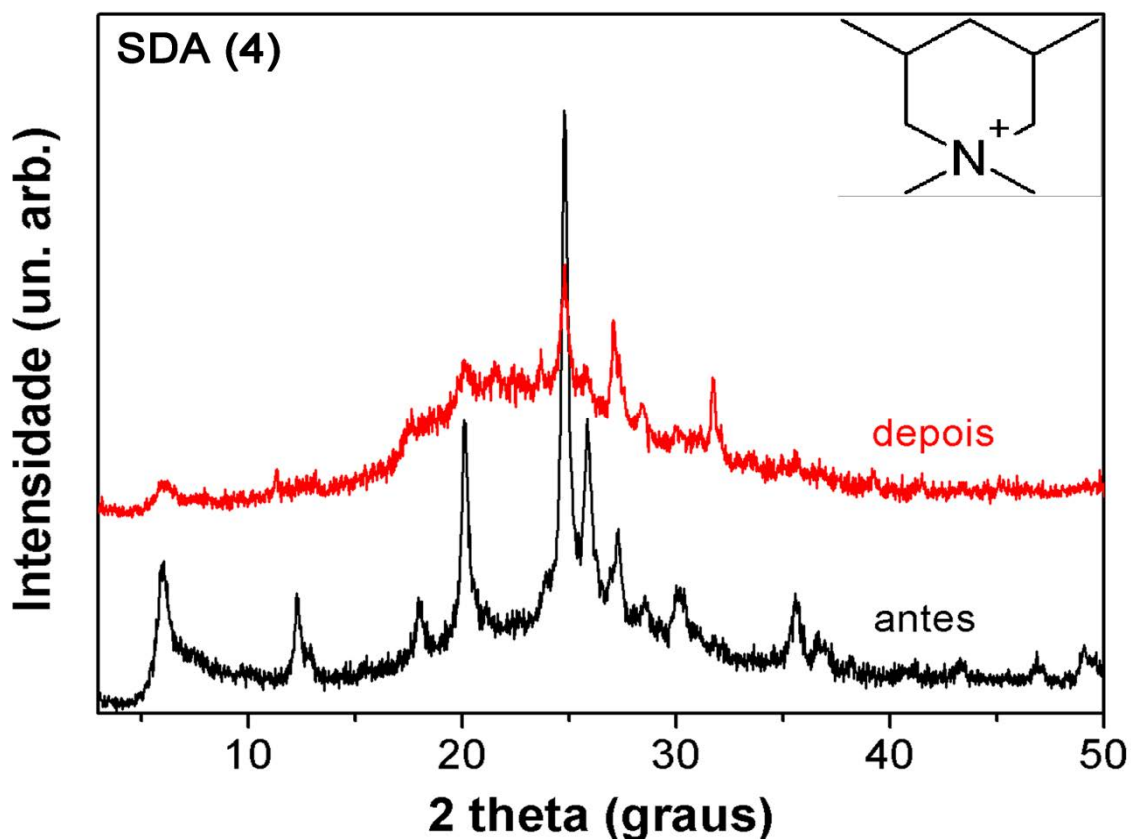


Figura 86 – Padrões de difração de raios-X do vanadosilicato sintetizado com o SDA 4 antes e após o teste catalítico desenvolvido em atmosfera reacional de 20% de  $O_2$ .

Há que se destacar ainda uma característica muito importante deste novo catalisador, vanadosilicato sintetizado na presença do SDA (4), a sua estabilidade a deposição de coque. Apesar de não ser uma característica muito discutida nas patentes ou nas publicações científicas, os catalisadores para a transformação do glicerol geralmente sofrem com a formação de subprodutos de elevado ponto de ebulição. Mesmo que formados em pequenas quantidades, estes subprodutos provenientes de reações em série-paralelo a partir do glicerol, acroleína ou do próprio ácido acrílico acumulam-se ao longo do tempo na superfície do catalisador formando-se espécies oligoméricas e consequentemente desativando-o pelo bloqueio dos poros e da superfície e diminuindo a acessibilidade do glicerol aos sítios ativos<sup>85; 131</sup>. O novo catalisador não desativou e pôde ser utilizado por um período de até 6 h mantendo o mesmo desempenho, decorrente da oxidação de espécies monoméricas de coque nos primeiros instantes de sua formação eliminando a sua propagação. Outro ponto importante a se ressaltar é a comparação do vanadosilicato desenvolvido neste trabalho com os demais catalisadores que estão reportados na literatura. A tabela 38 mostra uma busca de anterioridade em que são listados catalisadores e as condições reacionais para a conversão de glicerol a ácido acrílico em uma única etapa. Dentre estes catalisadores destaca-se o MFI/V-Mo-O pela seletividade de 98 % a ácido acrílico, no entanto, diferentemente dos outros catalisadores listados nesta tabela, trata-se de um catalisador em leito duplo, ou seja, dois leitos com catalisadores de composição química distintas. No presente trabalho, o catalisador vanadosilicato preparado com o agente direcionador de estrutura orgânico (4), obtém-se um único sólido em que o vanádio foi incorporado isomorficamente na estrutura zeolítica, garantindo-se alta seletividade ao ácido acrílico. Adicionalmente, este catalisador mostrou-se altamente estável e resistente à deposição de coque, o que garante a operação em um processo contínuo por um longo período de tempo.

Tabela 38 – Busca de anterioridade de catalisadores para a transformação de glicerol em ácido acrílico.

Catalisador	Temperatura (°C)	Conversão glicerol (%)	Seletividade ac. acrílico (%)	Ref.
MFI/V-Mo-O*	300	100	98	64
V-BEA	275	75	25	65
Mo <sub>3</sub> VO	300	100	26	65
MoVTeNbO	300	99	28	65
W <sub>3</sub> VO	300	100	24	65
ZrW/VMo*	280	100	75	67
W-V-Nb-O	290	99	34	131
W-V-Nb-O	265	100	50	132
W-V-O	320	100	25	133
FeVO <sub>4</sub>	300	100	14	134
PW/Ti-CsPMo*	280	99	25	135
Te-CsPW	280	100	23	136
MoVWCuZr*	250	100	46	137
Vanadosilicato	320	98	100	**

\*Leito duplo, \*\*Vanadosilicato sintetizado neste trabalho.

## 8. CONCLUSÕES

Em relação à síntese dos germanosilicatos foi proposta uma nova rota sintética que ainda não havia sido descrita na literatura empregando uma série de “famílias” de moléculas orgânicas derivadas de aminas e diaminas quirais e ainda para alguns casos foi empregado o íon lítio. Com os dados aqui apresentados como difração de raios-X, espectroscopia por infravermelho, espectroscopia de energia dispersiva de raios-X, análise térmica, <sup>29</sup>Si CPMAS-NMR, <sup>19</sup>F MAS-NMR e a microscopia eletrônica de varredura comprovou-se que se tratam de novos germanosilicatos. O emprego do íon lítio desfavoreceu a incorporação de átomos de germânio na rede cristalográfica do material, porém a sua ação direcionadora permitiu a obtenção de estruturas distintas quando não empregado o íon lítio.

Os zirconosilicatos sintetizados neste trabalho apresentam, para alguns casos, fases que são encontradas no zirconosilicato natural petarasita, porém para a síntese de alguns zirconosilicatos na presença de aminas quirais foi possível obter novos materiais como demonstrado pelas análises de difração de raios-X e <sup>29</sup>Si MAS-NMR. Foi possível observar que as variações nas condições de síntese como pH e temperatura de envelhecimento interferem na estrutura dos zirconosilicatos sintetizados. Os materiais sintetizados em pH 12 e 13 e temperatura de envelhecimento de 200°C e na ausência de moléculas orgânicas apresentou características lamelares, por outro lado o



zirconosilicato sintetizado em pH 11 em temperatura de envelhecimento de 230°C e na ausência de moléculas orgânicas apresentou características de material microporoso e a forma de placas predominante em sua morfologia.

No entanto quanto ao emprego deste material como catalisador para a reação de conversão do glicerol os resultados apresentados indicam taxas de conversão do glicerol de 12,7% e seletividade para o ácido acrílico de 2,63% tendo o melhor resultado para o balanço de carbono de 90%.

Para a síntese dos vanadosilicatos o emprego dos derivados de cis e trans-3,5-dimetilpiperidina e cis-2,6-dimetilpiperidina como agentes direcionadores de estrutura favoreceram a cristalização do vanadosilicato isoestrutural ao titanosilicato ETS-10. O átomo de vanádio foi incorporado na rede cristalográfica desses materiais em geometria tetraédrica e octaédrica e em dois estados de oxidação +4 e +5 como observado pelas técnicas de reflectância difusa,  $^{29}\text{Si}$  e  $^{51}\text{V}$  MAS-NMR e espalhamento Raman.

O vanadosilicato sintetizado na presença do SDA 4 formado pela mistura de moléculas (3R,4S) 1,1,3,5-tetrametilpiperidina e (3S,4S) 1,1,3,5-tetrametilpiperidina alcançou excelentes resultados na escala laboratorial e pelo período de 6 horas para o balanço de carbono atingindo 90%, para a conversão de glicerol cerca de 98% e para a seletividade na produção de ácido acrílico atingindo os 100%.

## 9. PERSPECTIVAS FUTURAS

- Realizar novas análises de ressonância magnética nuclear do estado sólido dos núcleos de  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{79}\text{Ge}$  e  $^{19}\text{F}$ , de difração de raios-X (step-scan), além de medidas de microscopia eletrônica de transmissão para a total elucidação estrutural dos germanosilicatos.
- Submeter os novos germanosilicatos a pré-tratamentos como troca iônica e impregnação com óxidos metálicos para em seguida emprega-lós em testes catalíticos para reações de conversão do glicerol.
- Melhorar as características ácidas dos zirconosilicatos com trocas iônicas repetitivas e emprega-lós como catalisadores heterogêneos em reações de oxidação do glicerol em fase líquida e gasosa.
- Empregar toda a “família” dos zirconosilicatos sintetizados como catalisadores heterogêneos para as reações de conversão do glicerol.
- Testar os vanadosilicatos em reações de oxidação do glicerol em fase líquida.
- Empregar os vanadosilicatos em reações de oxidação de moléculas orgânicas utilizadas em processos de química fina.

## 10. REFERÊNCIAS

- <sup>1</sup> GHOBARKAR, H.; SCHÄF, O.; GUTH, U. Zeolites—from kitchen to space. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 27, n. 2–4, p. 29-73, 1999.
- <sup>2</sup> SMART, L.; MOORE, E. **Solid State Chemistry: An Introduction**. 2 ed. Londres: Chapman & Hall, 1995, p. 257-262.
- <sup>3</sup> KUZNICKI, S. M. **Large-pored crystalline titanium molecular sieve zeolites**: US Patent 4853202, 1989.
- <sup>4</sup> ANDERSON, M. W. et al. Structure of the microporous titanosilicate ETS-10. **Nature**, v. 367, n. 6461, p. 347-351, 1994.
- <sup>5</sup> ASPIN, P. et al. Ordered intergrowths of ETS-10. In: E. VAN STEEN, M. C. A. L. H. C. (Ed.). **Studies in Surface Science and Catalysis**: Elsevier, v. Volume 154, Part B, 2004. p.1303-1310.
- <sup>6</sup> ROCHA, J.; ANDERSON, M. W. Microporous titanosilicates and other novel mixed octahedral-tetrahedral framework oxides. **European Journal of Inorganic Chemistry**, n. 5, p. 801-818, 2000.
- <sup>7</sup> MER'KOV, A. N. et al. Raite and zorite, new minerals from the Lovozero Tundra. **International Geology Review**, v. 15, n. 9, p. 1087-1094, 1973.
- <sup>8</sup> R. JALE, S.; OJO, A.; R. FITCH, F. Synthesis of microporous zirconosilicates containing ZrO<sub>6</sub> octahedra and SiO<sub>4</sub> tetrahedra. **Chemical Communications**, n. 5, p. 411-412, 1999.
- <sup>9</sup> ROCHA, J. et al. Synthesis and characterisation of a novel microporous niobium silicate catalyst. **Chemical Communications**, n. 24, p. 2687-2688, 1998.
- <sup>10</sup> HOECHST Aktiengesellschaft. EICHLER, K. et al. **Process for the isomerization of o-, m- and/or p-toluidine**: US Patent 4,720,583, 19 jan.1988.
- <sup>11</sup> SHIRAISHI, Y.; NAITO, T.; HIRAI, T. Vanadosilicate Molecular Sieve as a Catalyst for Oxidative Desulfurization of Light Oil. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 24, p. 6034-6039, 2003.
- <sup>12</sup> ARENDS, I. W. C. E. et al. Oxidative Transformations of Organic Compounds Mediated by Redox Molecular Sieves. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 36, n. 11, p. 1144-1163, 1997.

- 13 RAMASWAMY, A. V.; SIVASANKER, S.; RATNASAMY, P. Selective oxidation reactions over metallosilicate molecular sieves: A comparison of titanium and vanadium silicates with MEL structure. **Microporous Materials**, v. 2, n. 5, p. 451-458, 1994.
- 14 RATNASAMY, P.; KUMAR, R. Selective oxidation with redox metallosilicates in the production of fine chemicals. In: LAURENT BONNEVIOT AND SERGE, K. (Ed.). **Studies in Surface Science and Catalysis**: Elsevier, v. Volume 97, 1995. p.367-376.
- 15 SNAMPROGETTI.TARAMASSO, M.; PEREGO, G.; NOTARI, B. **Preparation of porous crystalline synthetic material comprised of silicon and titanium oxides**: US Patent 4 410 501, 18 out.1983.
- 16 EVANS JR, H. T. **The Crystal Structure of Cavansite and Pentagonite.**: American Mineralogist. 58 1973.
- 17 RINALDI, R.; PLUTH, J. J.; SMITH, J. V. Crystal structure of cavansite dehydrated at 220° C. **Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. 31, n. 6, p. 1598-1602, 1975.
- 18 ROCHA, J. et al. The First Large-Pore Vanadosilicate Framework Containing Hexacoordinated Vanadium. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 36, n. 1-2, p. 100-102, 1997.
- 19 WANG, X.; LIU, L.; JACOBSON, A. J. Open-Framework and Microporous Vanadium Silicates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 26, p. 7812-7820, 2002.
- 20 Wang X.Q.; Liu, M.; Jacobson A.J. The Novel Open-Framework Vanadium Silicates  $K_2(VO)(Si_4O_{10}) \cdot H_2O$  (VSH-1) and  $Cs_2(VO)(Si_6O_{14}) \cdot 3 H_2O$  (VSH-2). **Angewandte Chemie International Edition**, v. 40, n. 11, p. 2174-2176, 2001.
- 21 LI, C.-Y. et al. High-Temperature, High-Pressure Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure, and Solid State NMR Spectroscopy of a New Vanadium(IV) Silicate:  $Rb_2(VO)(Si_4O_{10}) \cdot xH_2O$ . **Inorganic Chemistry**, v. 41, n. 16, p. 4206-4210, 2002.
- 22 BASF Aktiengesellschaft.MEISSNER, R.; NETH, N. **Preparation of a catalyst for the oxidation of sulfur dioxide to sulfur trioxide**: US Patent 4,539,309, 3 setemb. 1985.

- 23 ISMAIL, M. N. et al. First unseeded hydrothermal synthesis of microporous vanadosilicate AM-6. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 120, n. 3, p. 454-459, 2009.
- 24 PAULA, A. S. et al. Hydrothermal syntheses of ETS-10 like vanadosilicates using chiral organic molecules. Part I. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 147, n. 1, p. 30-46, 2012.
- 25 BRANDÃO, P. et al. Synthesis and Characterization of Two Novel Large-Pore Crystalline Vanadosilicates. **Chemistry of Materials**, v. 14, n. 3, p. 1053-1057, 2002.
- 26 INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION SOGANG UNIVERSITY. YOON, K. B.; DATTA, S. J.; SONG, M. K. **Novel method of preparing vanadosilicate molecular sieve and novel vanadosilicate molecular sieve**: US Patent 0048907 A1, 28 fevereiro de 2013.
- 27 UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA JULIO DE MESQUITA FILHO. J. G. NERY, A. S. P., L. G. POSSATO, L. MARTINS. **Processo de Obtenção de Ácido Acrílico a Partir do Glicerol Empregando Vanadosilicatos Microporosos no Referido Processo**. Brasil 2014.
- 28 PHILIPPOU, A. et al. Dehydration of t-butanol over basic ETS-10, ETAS-10 and AM-6 catalysts. **Catalysis Letters**, v. 53, n. 3-4, p. 221-224, 1998.
- 29 SERRALHA, F. et al. Titanosilicates as Supports for an Enzymatic Alcoholysis Reaction. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 69, n. 2, p. 217-222, 2000.
- 30 RAO, P. R. H. P. et al. Studies on Crystalline Microporous Vanadium Silicates: II. FTIR, NMR, and ESR Spectroscopy and Catalytic Oxidation of Alkylaromatics over VS-2. **Journal of Catalysis**, v. 141, n. 2, p. 595-603, 1993.
- 31 CORMA, A. et al. A large-cavity zeolite with wide pore windows and potential as an oil refining catalyst. **Nature**, v. 418, n. 6897, p. 514-517, 2002.
- 32 UNIVERSIDAD POLITECNICA DE VALENCIA. CANOS, A. C.; CABAÑAS, M. J. D.; GARCÍA, F. R. **Microporous crystalline material (ITQ-15), method for the preparation thereof and its use in processes for separating and transforming organic compounds**: US Patent, 6,797,254 B2, 28 september 2004.

- 33 UNIVERSIDAD POLITECNICA DE VALENCIA. CANÓS, A. C. et al. **Microporous crystalline zeolite material (zeolite ITQ-22), synthesis method thereof and use of same as a catalyst:** US Patent 7,449,169 B2, 11 de november de 2008.
- 34 CORMA, A. et al. Pure Polymorph C of Zeolite Beta Synthesized by Using Framework Isomorphous Substitution as a Structure-Directing Mechanism. **Angewandte Chemie**, v. 113, n. 12, p. 2337-2340, 2001.
- 35 UNIVERSIDAD POLITECNICA DE VALENCIA. CANÓS, A. C. et al. **Microporous crystalline material (ITQ-17), method for the preparation thereof and its use in processes for separating and transforming organic compounds:** US Patent 6,896,869 B2, 24 may 2005.
- 36 QIAN, K. et al. Synthesis and characterization of chiral zeolite ITQ-37 by using achiral organic structure-directing agent. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 164, p. 88-92, 2012.
- 37 SASTRE, G. et al. Preferential Location of Ge Atoms in Polymorph C of Beta Zeolite (ITQ-17) and Their Structure-Directing Effect: A Computational, XRD, and NMR Spectroscopic Study. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 41, n. 24, p. 4722-4726, 2002.
- 38 INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE, FECANT, A.; BATS, N. **IZM-3 crystalline solid and a process for its preparation:** US Patent 8,361,427 B2, 29 January 2013.
- 39 INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE. MATHIEU, Y. et al. **Solid crystalline IM-10, and a process for its preparation:** US Patent 6,921,524 B2, 26 July 2005.
- 40 CHEVRON U.S.A ,DAVIS, T. M.; PETUSHKOV, A. **Germanosilicate ssz-75:** US Patent 2012/0275995 A1, 1 November 2012.
- 41 EXXONMOBIL RESEARCH AND ENGINEERING COMPANHY. SCHMITT, K. D.; CASMER, S. G. **Synthesis of porous crystalline materials in fluoride media:** US Patent 6,723,300 B2, 20 April 2004..
- 42 FERREIRA, P. et al. Synthesis and Structural Characterization of Zirconium Silicates. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 2, p. 355-363, 2001.
- 43 MAURICE, O. D. Transport and deposition of the non-sulphide vein Minerals; [Part] 5, Zirconium minerals. **Economic Geology**, v. 44, n. 8, p. 721-731, 1949.

- 44 BAUSSY, G. et al. Experimental Mineralogy in the System  $ZrO_2SiO_2Na_2OH_2O-2$   
Petrogenetic Correlations: **Bulletin de la Société Française de Minéralogie et de Crystallographie**. 97: 433 p. 1972.
- 45 BORTUN, A. I.; BORTUN, L. N.; CLEARFIELD, A. Hydrothermal Synthesis of Sodium Zirconium Silicates and Characterization of Their Properties. **Chemistry of Materials**, v. 9, n. 8, p. 1854-1864, 1997.
- 46 LIN, Z. et al. Synthesis and Structural Characterization of Microporous Framework Zirconium Silicates. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 6, p. 957-963, 1999.
- 47 ROCHA, J. et al. Synthesis and characterisation of a microporous zirconium silicate with the structure of petarasite. **Chemical Communications**, n. 12, p. 1269-1270, 1998.
- 48 LOPES, C. B. et al. Uptake of  $Hg^{2+}$  from aqueous solutions by microporous titano- and zircono-silicates. **Química Nova**, v. 31, p. 321-325, 2008.
- 49 UOP LLC. D. S. Bem, J. D. Sherman, A. Napolitano, E. A. Leon-Escamilla, G. J. Lewis, R. L. Bedard. **Zirconium silicate and zirconium germanate molecular sieves and process using the same**: US Patent 5,891,417, 6 April 1999.
- 50 UOP LLC. D. S. Bem, J. D. Sherman, A. Napolitano, E. A. Leon-Escamilla, G. J. Lewis, R. L. Bedard. **Zirconium silicate molecular sieves and process using the same**: US Patent 5,888,472, 30 March 1999.
- 51 YUE, C. et al. Hydrothermal synthesis and characterization of a layered zirconium silicate. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 180, p. 48-55, 2013.
- 52 YUE, C.; RIGUTTO, M.; HENSEN, E. M. Glucose Dehydration to 5-Hydroxymethylfurfural by a Combination of a Basic Zirconosilicate and a Solid Acid. **Catalysis Letters**, v. 144, n. 12, p. 2121-2128, 2014.
- 53 XUAN, J. et al. A review of biomass-derived fuel processors for fuel cell systems. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 6-7, p. 1301-1313, 2009.

- 54 DAVDA, R. R. et al. A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 56, n. 1–2, p. 171-186, 3/10/ 2005.
- 55 DAYTON, D. **National Renewable Energy laboratory, Golden, CO, 2002. Technical Report**. Disponível em: <http://handle.dtic.mil/100.2/ADA436529>. Acesso em 10 dez. 2014.
- 56 FROST, J. W. Redefining chemical manufacture. **Industrial Biotechnology**, v. 1, n. 1, p. 23-25, 2005.
- 57 CHRISTENSEN, C. H. et al. The Renewable Chemicals Industry. **ChemSusChem**, v. 1, n. 4, p. 283-289, 2008.
- 58 Agência Nacional do Petróleo. **Boletim da Agência Nacional do Petróleo e Gás**. Disponível em: [www.anp.gov.br/?dw=65746](http://www.anp.gov.br/?dw=65746). Acesso 15 out. 2014.
- 59 MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A. D.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 639-648, 2009.
- 60 STELMACHOWSKI, M. Utilization of glycerol, a by-product of the transesterification process of vegetable oils: a review. **Ecological Chemistry and Engineering. S**, v. 18, n. 1, p. 9-30, 2011.
- 61 ZHENG, Y.; CHEN, X.; SHEN, Y. Commodity chemicals derived from glycerol, an important biorefinery feedstock. **Chemical Reviews**, 2008.
- 62 ARKEMA. J. L. Dubois, C. Duquenne, W. Holderich, **Preparation of acrolein comprises dehydration of glycerol in the presence of molecular oxygen, with a quantity far from the explosive range at any point of installation**. FR 2 882 052 A1, 2005.
- 63 NOVUS INTERNATIONAL, HSU, Y. C.; RUEST, D. A. **Process for the preparation of 3-(methylthio)propanal**: US Patent 5,637,766, 10 June 1997.
- 64 WITSUTHAMMAKUL, A.; SOOKNOI, T. Direct conversion of glycerol to acrylic acid via integrated dehydration–oxidation bed system. **Applied Catalysis A: General**, v. 413–414, p. 109-116, 2012.

- 65 DELEPLANQUE, J. et al. Production of acrolein and acrylic acid through dehydration and oxydehydration of glycerol with mixed oxide catalysts. **Catalysis Today**, v. 157, n. 1–4, p. 351-358, 2010.
- 66 PESTANA, C. F. M. et al. Oxidative dehydration of glycerol to acrylic acid over vanadium-impregnated zeolite beta. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, n. 1, p. 100-105, 2013.
- 67 ARKEMA FRANCE. DUBOIS, J. L.; DUQUENNE, C.; HOLDERICH, W. **Method for producing acrylic acid from glycerol**: US Patent 7,910,771 B2, 22 March 2011.
- 68 M. Shima, T. Takahashi, **WO 2005/073160**, 2005.
- 69 NIMLOS, M. R. et al. Mechanisms of Glycerol Dehydration. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 110, n. 18, p. 6145-6156, 2006.
- 70 COLL, D. et al. Stability of intermediates in the glycerol hydrogenolysis on transition metal catalysts from first principles. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 4, p. 1448-1456, 2011.
- 71 ANDRUSHKEVICH, T. V. E.; POPOVA, G. Y. Mechanism of heterogeneous oxidation of acrolein to acrylic acid. **Russian Chemical Reviews**, v. 60, n. 9, p. 1023, 1991.
- 72 FROST, A. A. Oxidation Potential-Free Energy Diagrams. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 6, p. 2680-2682, 1951.
- 73 **Acrylic Acid: 2014 World Market Outlook and Forecast up to 2018**.  
Disponível em:  
[http://www.academia.edu/7201411/Acrylic\\_Acid\\_2014\\_World\\_Market\\_Outlook\\_and\\_Forecast\\_up\\_to\\_2018](http://www.academia.edu/7201411/Acrylic_Acid_2014_World_Market_Outlook_and_Forecast_up_to_2018) acesso em 04/11/2014.
- 74 STRAATHOF, A. J. et al. Feasibility of acrylic acid production by fermentation. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 67, n. 6, p. 727-734, 2005.
- 75 LIN, M. M. Selective oxidation of propane to acrylic acid with molecular oxygen. **Applied Catalysis A: General**, v. 207, n. 1–2, p. 1-16, 2/1/ 2001.
- 76 T. Ohara, M. Ueshima, I. Yanagisawa, **JP Patent 47-42241B**, 1972.



- 77 S. Umemura, K. Odan, H. Asada, Y. Nakamura, M. Tsuruoka, **JP Patent 58-49535B**, 1983.
- 78 M. Ogawa, **JP Patent 62-34742B**, 1987.
- 79 M. Wada, M. Ninomiya, I. Yanagisawa, T. Ohara, **JP Patent 53-6127B**, 1978.
- 80 N. Kurata, T. Matsumoto, T. Ohara, K. Oda, **JP Patent 42-9805B**, 1967.
- 81 I. Nagai, I. Yanagisawa, M. Ninomiya, T. Ohara, **JP Patent 58-17172B**, 1983.
- 82 LOBO, R. F.; DAVIS, M. E. Synthesis and characterization of pure-silica and boron-substituted SSZ-24 using N(16) methylsparteinium bromide as structure-directing agent. **Microporous Materials**, v. 3, n. 1–2, p. 61-69, 1994.
- 83 OGINO, I.; DAVIS, M. E. Molecular sieve synthesis using alkylated sparteine derivatives as structure-directing agents. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 67, n. 1, p. 67-78, 1/8/ 2004.
- 84 TAKEWAKI, T.; BECK, L. W.; DAVIS, M. E. Zeolite synthesis using 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane (DABCO) derivatives as structure-directing agents. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 33, n. 1–3, p. 197-207, 12/15/ 1999.
- 85 POSSATO, L. G. et al. A comparative study of glycerol dehydration catalyzed by micro/mesoporous MFI zeolites. **Journal of Catalysis**, v. 300, p. 102-112, 2013.
- 86 Morrison, R.; Boyd, R.; **Organic Chemistry**, 7ed., Fundação Galouste Gulbenkian, p. 500-501, 510-516, 1965.
- 87 SHAMZHY, M. V. et al. Synthesis of isomorphously substituted extra-large pore UTL zeolites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 31, p. 15793-15803, 2012.
- 88 ZONES, S. I. et al. A Study of Piperidinium Structure-Directing Agents in the Synthesis of Silica Molecular Sieves under Fluoride-Based Conditions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 29, p. 9066-9079, 2007.

- 89 BURTON, A. W.; ZONES, S. I.; ELOMARI, S. The chemistry of phase selectivity in the synthesis of high-silica zeolites. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 10, n. 5–6, p. 211-219, 2005.
- 90 SHEN, J. K. et al. Strong violet emission from Ge–SiO<sub>2</sub> co-sputtered films annealed in O<sub>2</sub> atmosphere. **Physics Letters A**, v. 273, n. 3, p. 208-211, 2000.
- 91 SHVETS, O. V. et al. The role of crystallization parameters for the synthesis of germanosilicate with UTL Topology. **Chemistry-A European Journal**, v. 14, n. 32, p. 10134-10140, 2008.
- 92 KOSSLICK, H. et al. Synthesis and characterization of Ge-ZSM-5 zeolites. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 97, n. 21, p. 5678-5684, 1993.
- 93 BALBUENA, P. B.; GUBBINS, K. E. Theoretical interpretation of adsorption behavior of simple fluids in slit pores. **Langmuir**, v. 9, n. 7, p. 1801-1814, 1993.
- 94 BRUNAUER, S. et al. On a theory of the van der Waals adsorption of gases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 62, n. 7, p. 1723-1732, 1940.
- 95 ANANIAS, D. et al. Chiral microporous rare-earth silico-germanates: Synthesis, structure and photoluminescence properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 166, p. 50-58, 2013.
- 96 HAWTHORNE, D. G.; JOHNS, S. R.; WILLING, R. I. <sup>13</sup>C NMR spectra of pyrrolidines and piperidines. Structure of the Perhydroisoindol-5-ones and 3-Azabicyclo [3, 3, 1] nonan-6-imines formed by the cyanoisopropyl radical induced cyclization of N-Methyl-N, N-bis (2-alkylallyl) amines. **Australian Journal of Chemistry**, v. 29, n. 2, p. 315-326.
- 97 Mafra, L.; Vidal-Moya, J. A.; Blasco, T., **Annual Reports on NMR Spectroscopy**, Elsevier Academic Press, 2012. p. 259-351.
- 98 GREY, C. P.; CORBIN, D. R. <sup>19</sup>F and <sup>27</sup>Al MAS NMR study of the dehydrofluorination reaction of hydrofluorocarbon-134 over basic faujasite zeolites. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 46, p. 16821-16823, 1995.

- 99 KAO, H.-M.; CHEN, Y.-C. 27Al and 19F Solid-State NMR Studies of Zeolite H- $\beta$  Dealuminated with Ammonium Hexafluorosilicate. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 15, p. 3367-3375, 2003.
- 100 VILLAESCUSA, L. A. et al. A severely interrupted germanate zeolite framework synthesised from isolated double four-ring units. **Dalton Transactions**, n. 5, p. 820-824, 2004.
- 101 YOSHIKAWA, M. et al. Synthesis, Characterization, and Structure Solution of CIT-5, a New, High-Silica, Extra-Large-Pore Molecular Sieve. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 37, p. 7139-7147, 1998/09/01 1998.
- 102 WAGNER, P. et al. CIT-5: a high-silica zeolite with 14-ring pores. **Chemical Communications**, n. 22, p. 2179-2180, 1997.
- 103 INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE ENERGIES NOUVELLES, CAULLET, P. et al. **IM-13 crystallized solid and its process for preparation**: US Patent, 8,372,376 B2, 12 February 2013.
- 104 INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE ENERGIES NOUVELLES LORGOUILLOUX, Y. et al. **IM-18 crystalline solid and process for its preparation**: US Patent 8,372,377 B2, 12 February 2013..
- 105 Breck, D.W. **Zeolite Molecular Sieves**, New York: Wiley, 1974.
- 106 Bekkum, H. van; Flanigen, E. M.; Jacobs, P.A.; Jansen, J.C., **Introduction to Zeolite Science and Practice**, Amsterdam: Elsevier, 2001.
- 107 DAVIS, M. E.; LOBO, R. F. Zeolite and molecular sieve synthesis. **Chemistry of Materials**, v. 4, n. 4, p. 756-768, 1992/07/01 1992.
- 108 CARDOSO, W. D. S.; GUSHIKEM, Y. Preparation of lamellar compounds: synthesis of the crystalline zirconium hydrogenphosphate and its intercalation with amines. An experiment for undergraduate students. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 723-726, 2005.
- 109 BARRER, R. M.; WHITE, E. A. D. 283. The hydrothermal chemistry of silicates. Part I. Synthetic lithium aluminosilicates. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, p. 1267-1278, 1951.
- 110 BURTON, A. W.; ZONES, S. I. Chapter 5 Organic molecules in zeolite synthesis: Their preparation and structure-directing effects. In: JIRÍ ČEJKA, H.

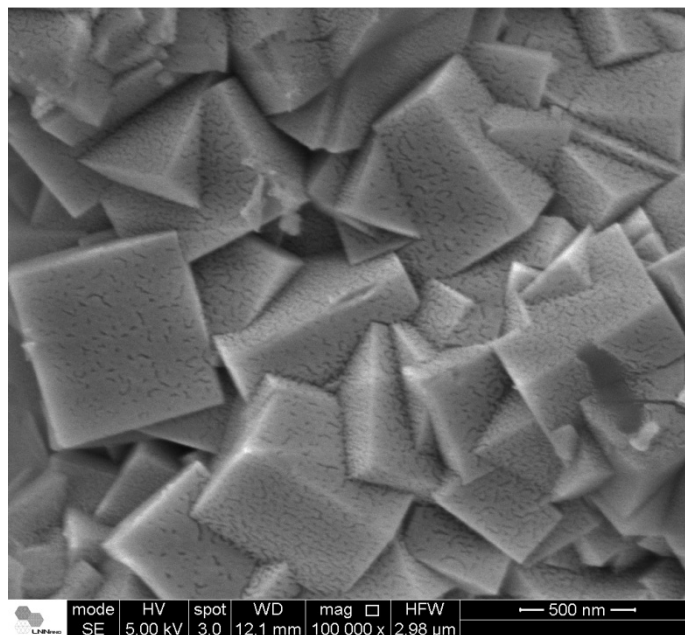
V. B. A. C. A. F. S. (Ed.). **Studies in Surface Science and Catalysis**: Elsevier, v. Volume 168, 2007. p.137-179.

- 111 **RRUFF. Petarasite**. Disponível em: <http://rruff.info/petarasite/R060223> Acesso em 06/11/14.
- 112 CORBIN, D. R. et al. Flexibility of the zeolite rho framework: in situ X-ray and neutron powder structural characterization of divalent cation-exchanged zeolite rho. **Journal of the American Chemical Society**, v. 112, n. 12, p. 4821-4830, 1990.
- 113 KITAJIMA, K.; TAKUSAGAWA, N. Effects of tetrahedral isomorphic substitution on ir spectra of synthetic fluorine micas. **Clay Minerals**, v. 25, n. 2, p. 235-41, 1990.
- 114 CHAO, G. Y.; CHEN, T. T.; BAKER, J. Petarasite, a new hydrated sodium zirconium hydroxychlorosilicate mineral from Mont St-Hilaire, Quebec. **Canadian Mineralogist**, v. 18, p. 497-502, 1980.
- 115 RAKSHE, B. et al. Crystalline, microporous zirconium silicates with MFI structure. **Catalysis letters**, v. 45, n. 1-2, p. 41-50, 1997..
- 116 FERREIRA, A. et al. Novel microporous zirconium silicate ( $K_2ZrSi_3O_9 \cdot 2H_2O$ ) from high temperature phase transformation. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 183, n. 12, p. 3067-3072, 2010.
- 117 LIN, Z. et al. Synthesis and structure of a novel microporous framework stannosilicate. **Journal of Materials Chemistry**, v. 10, n. 6, p. 1353-1356, 2000.
- 118 BARDAKÇI, B.; BAHÇELI, S. FTIR study of modification of transition metal on zeolites for adsorption. **Indian Journal of Pure & Applied Physics**, v. 48, p. 615-620, 2010.
- 119 YEATES, R. M. et al. AM-6: a microporous one-dimensional ferromagnet. **Dalton Transactions**, n. 38, p. 8025-8032, 2009.
- 120 GUO, M. et al. Enhancement of the visible light absorption intensity of microporous vanadosilicate AM-6. **Chemical Communications**, v. 48, n. 97, p. 11892-11894, 2012.

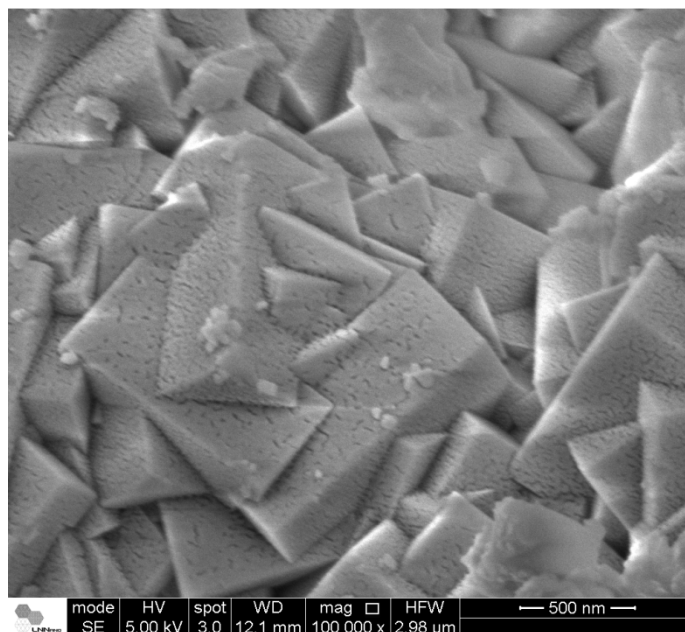
- 121 BLASCO, T. et al. Synthesis, characterization, and framework heteroatom localization in ITQ-21. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 41, p. 13414-13423, 2004.
- 122 ZONES, S. I.; HWANG, S.-J. A novel approach to borosilicate zeolite synthesis in the presence of fluoride. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 146, n. 1-3, p. 48-56, 2011.
- 123 CAULLET, P. et al. The fluoride route: a strategy to crystalline porous materials. **Comptes Rendus Chimie**, v. 8, n. 3-4, p. 245-266, 2005..
- 124 SASIDHARAN, M.; BHAUMIK, A. Designing the synthesis of catalytically active Ti- $\beta$  by using various new templates in the presence of fluoride anion. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 36, p. 16282-16294, 2011.
- 125 MOREY, M. S.; DAVIDSON, A.; STUCKY, G. D. Silica-Based, Cubic Mesostructures: Synthesis, Characterization and Relevance for Catalysis. **Journal of Porous Materials**, v. 5, n. 3-4, p. 195-204, 1998.
- 126 SCHINDLER, M.; HAWTHORNE, F. C.; BAUR, W. H. Crystal Chemical Aspects of Vanadium: Polyhedral Geometries, Characteristic Bond Valences, and Polymerization of (VO<sub>n</sub>) Polyhedra. **Chemistry of Materials**, v. 12, n. 5, p. 1248-1259, 2000.
- 127 NERY, J. G.; HWANG, S.-J.; DAVIS, M. E. On the synthesis of SSZ-48, SSZ-43 and their variations. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 52, n. 1, p. 19-28, 2002.
- 128 BRANDÃO, P. et al. Hydrothermal Synthesis and Characterisation of Two Novel Large-Pore Framework Vanadium Silicates. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2003, n. 6, p. 1175-1180, 2003.
- 129 ADAMCZYK, B. et al. Fluorine modified chromium oxide and its impact on heterogeneously catalyzed fluorination reactions. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 101, n. 2, p. 239-246, 2000.
- 130 HEMMANN, F.; JAEGER, C.; KEMNITZ, E. Comparison of acidic site quantification methods for a series of nanoscopic aluminum hydroxide fluorides. **RSC Advances**, v. 4, n. 100, p. 56900-56909, 2014.
- 131 CHIEREGATO, A. et al. Glycerol oxidehydration into acrolein and acrylic acid over W-V-Nb-O bronzes with hexagonal structure. **Catalysis Today**, v. 197, n. 1, p. 58-65, 2012.

- 132 Chieragato, A. et al. One-pot glycerol oxidehydration to acrylic acid on multifunctional catalysts: Focus on the influence of the reaction parameters in respect to the catalytic performance. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 150–151, p. 37-46, 2014.
- 133 SORIANO, M. D. et al. Tungsten-Vanadium mixed oxides for the oxidehydration of glycerol into acrylic acid. **Green Chemistry**, v. 13, n. 10, p. 2954-2962, 2011.
- 134 WANG, F. et al. Catalytic Oxidative Dehydration of Glycerol over a Catalyst with Iron Oxide Domains Embedded in an Iron Orthovanadate Phase. **ChemSusChem**, v. 3, n. 12, p. 1383-1389, 2010.
- 135 ARKEMA.DEVAUX, J. F.; DUBOIS, J. L. **Process for manufacturing acrolein/acrylic acid**: US Patent 20130324758/A1, 5 December, 2013.
- 136 Y. Magatami, K. Okumura, **EPA Patent 2275204 A1**, 2009.
- 137 NIPPON SHOKUBAI CO., KASUGA, H.; MATSUNAMI, E.; SUGIO, M. **Process for producing acrylic acid**: US Patent 8076509 B2, 2011.

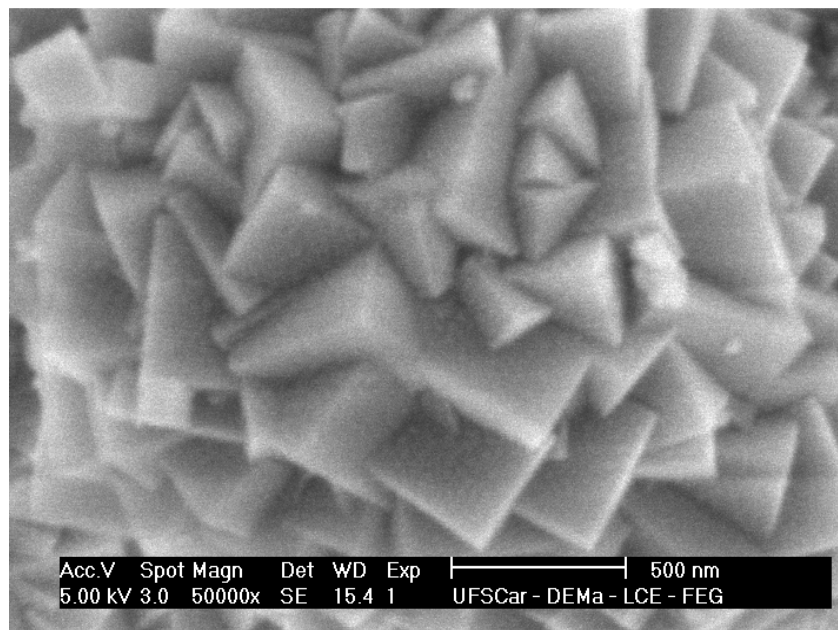
**ANEXO 1 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos germanosilicatos**



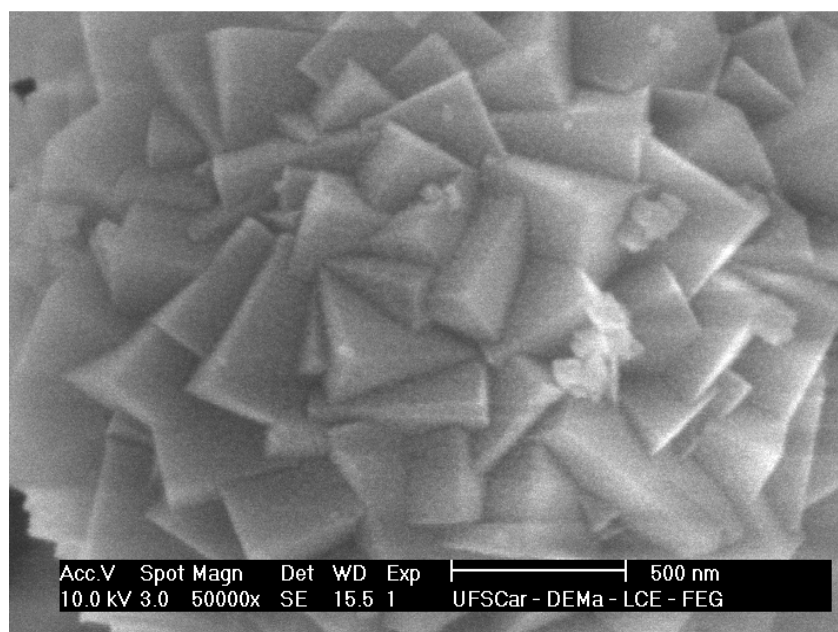
**Micrografia do germanosilicato sintetizado na ausência de íons lítio e empregando como agente direcionador de estrutura o SDA 6.**



**Micrografia do germanosilicato sintetizado na ausência de íons lítio e empregando como agente direcionador de estrutura o SDA 7.**

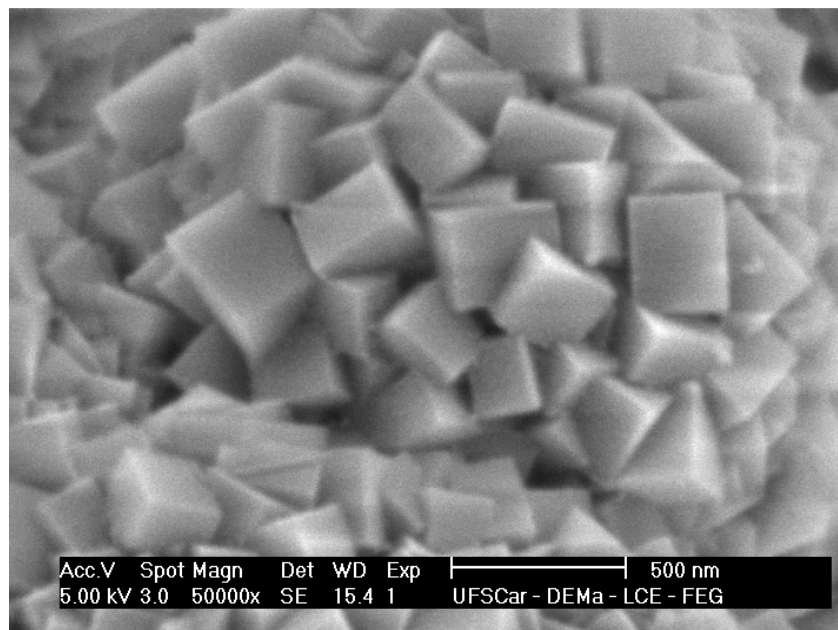


**Micrografia do germanosilicato sintetizado na ausência de íons lítio e empregando como direcionador de estrutura o SDA 1.**

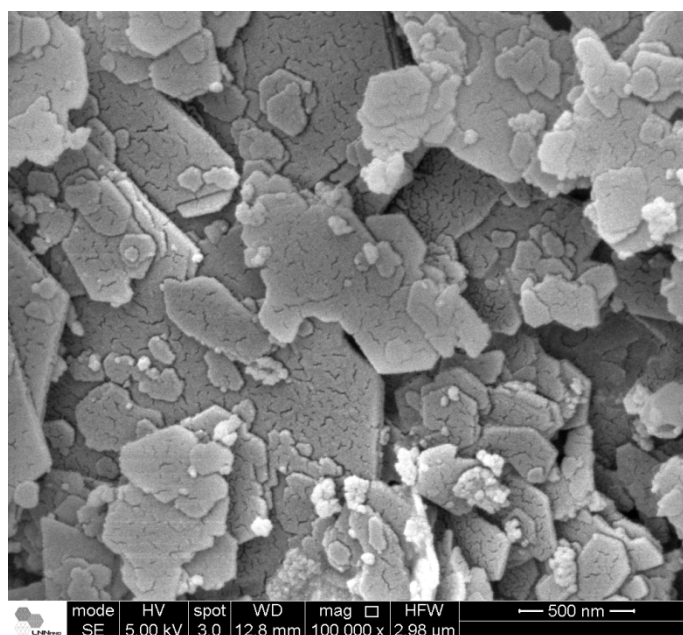


**Micrografia do germanosilicato sintetizado na ausência de íons lítio e empregando como direcionador de estrutura o SDA 2.**

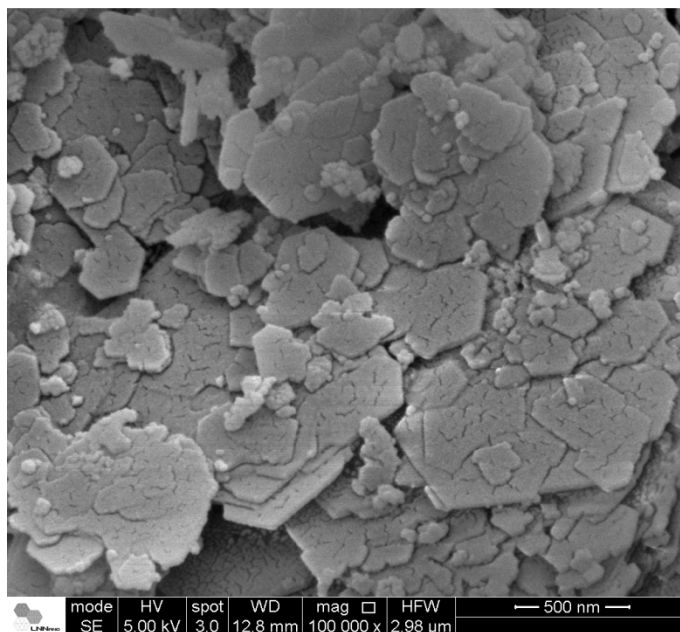




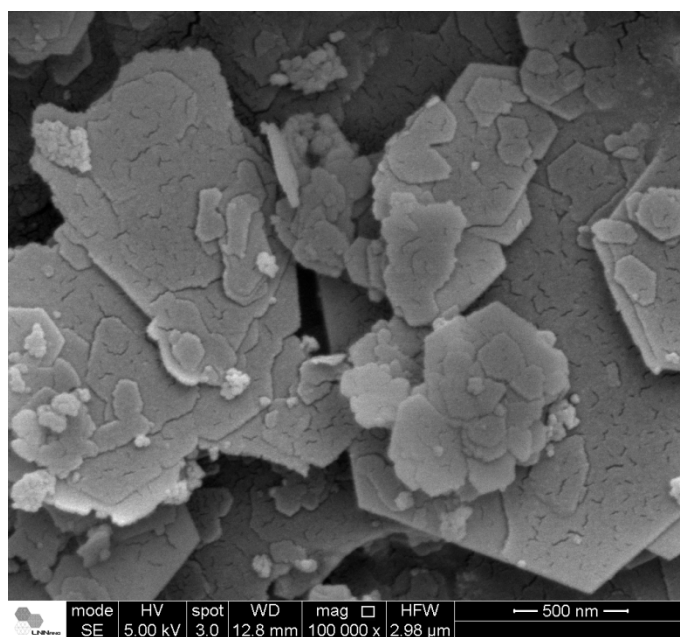
**Micrografia do germanosilicato sintetizado na ausência de íons lítio e empregando como direcionador de estrutura o SDA 3.**



**Micrografia do germanosilicato sintetizado na presença de íons lítio e empregando como direcionador de estrutura o SDA 6.**

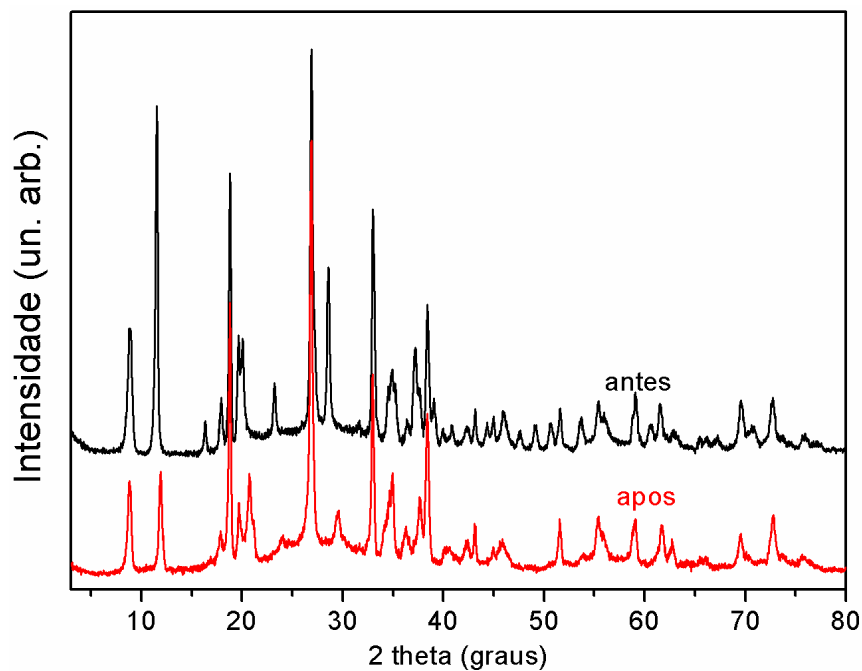


**Micrografia do germanosilicato sintetizado na presença de íons lítio e empregando como direcionador de estrutura o SDA 7.**

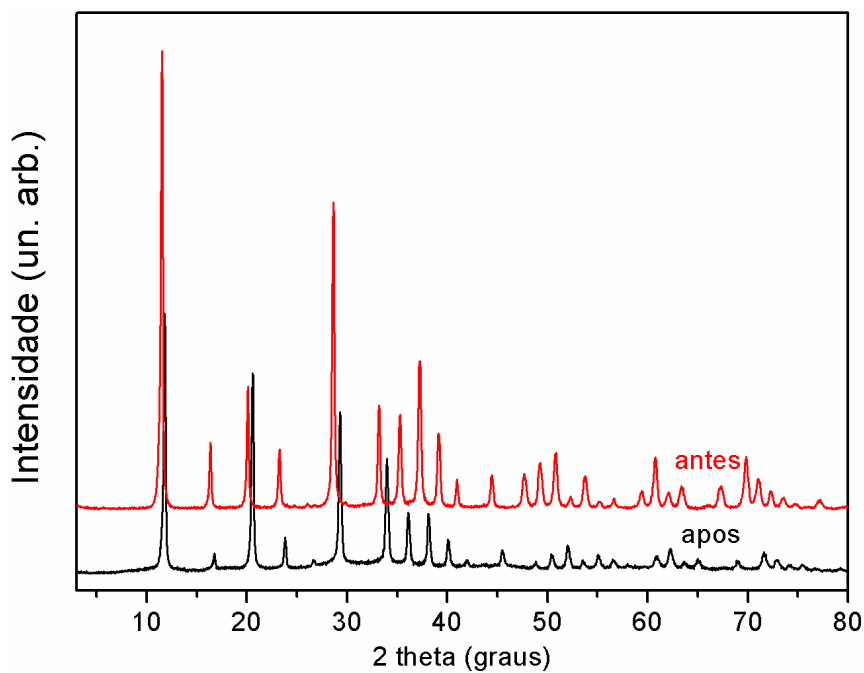


**Micrografia do germanosilicato sintetizado na presença de íons lítio e empregando como direcionador de estrutura o SDA 8.**

**Anexo 2 – Difratomogramas de raios-X dos germanosilicatos após serem submetidos ao processo de calcinação.**



**Germanosilicato sintetizado na presença de íons lítio utilizando como agente direcionador de estrutura o SDA 1. O material foi calcinado a temperatura de 450°C.**



**Germanosilicato sintetizado na ausência de íons lítio e empregando como agente direcionador de estrutura o SDA 1. O material foi calcinado a temperatura de 550°C.**